

平成28年度経済産業省委託事業

平成28年度水素導管供給システムの安全性評価事業

維持管理工法の水素適用性評価

【地中及び大気中の水素拡散挙動調査】

調査報告書

平成29年3月

株式会社四国総合研究所

目 次

1.	調査の概要	1
1.1	事業目的	1
1.2	事業内容	1
1.3	実施方法	1
1.4	実施体制及びスケジュール	2
2.	調査方法	4
2.1	実験方法の概要と実験条件	4
2.2	土壌試料の選定	5
2.2.1	土壌試料	5
2.2.2	空隙率の測定	9
2.3	容器の製作	13
2.3.1	容器の設計製作	13
2.3.2	水素放出器の設計製作	15
2.3.3	安全対策	17
2.4	地中水素ガス濃度計測方法	19
2.4.1	センサの選定	19
2.4.2	気体熱伝導式ガスセンサによる地中水素濃度計測の性能評価	21
2.4.3	Mg-Ni 薄膜(水素可視化シート)によるに地中壁面における水素モニタリング	22
2.5	大気中水素ガス濃度の計測手法	24
2.5.1	レーザラマンイメージングによる水素ガス拡散挙動の可視化	24
2.5.2	ガス可視化・濃度計測装置の構成	27
2.5.3	ガス濃度の定量化	29
2.6	実験装置構成	32
3.	試験結果および考察	36
3.1	地中における水素漏洩量の計測	36
3.1.1	実験方法	36
3.1.2	実験結果	36
3.1.3	考察	42
3.1.4	まとめ	49
3.2	地中における水素拡散挙動の計測	49
3.2.1	水素ガスセンサの配置	49

3.2.2	地中水素濃度計測結果	52
3.2.3	考察	56
3.2.4	まとめ	68
3.3	大気中における水素ガス濃度計測	68
3.3.1	観測領域	68
3.3.2	可視化および濃度分布計測結果	69
3.3.3	考察	77
3.3.4	まとめ	80
3.4	真砂土を用いた地中および大気中における水素拡散挙動の計測	80
4.	シミュレーション解析と再現性の評価	85
4.1	概要	85
4.2	解析モデル	86
4.3	解析条件	87
4.4	解析結果	89
4.5	再現性の評価	102
4.6	まとめ	107
5.	総括	108

1. 調査の概要

1.1 事業目的

「水素導管供給システムの安全性評価事業（総合調査）」では、近年、実用化が想定される水素導管の供給形態を見据え、想定される新設の中低圧水素導管供給システムを構成する要素を整理し、その安全を確保するための手法や保安のレベルのあり方及びガス事業法の技術基準案を検討することとしている。

このため本事業では、その想定される新設の中低圧水素導管供給システムを実際に運用していく際の維持管理上の課題について、技術調査等を通じて安全かつ合理的な維持管理方法を明らかにすることにより、水素ガスの工作物の技術基準の整備に資することを目的とする。

1.2 事業内容

万一ガス漏えいが発生した場合には、「①漏えいを迅速に検知」⇒「②漏えい位置を的確に特定」⇒「③遮断等の措置」⇒「④漏えい箇所の修理」といった対応が必要となる。

本調査では、「②漏えい位置を的確に特定」、「④漏えい箇所の修理」の措置を講じるための技術を対象とし、水素導管供給システムにおいて、人為もしくは自然災害等で損傷した際の水素ガス漏えいを迅速に検知する技術等を調査し、水素導管供給システムの維持管理における安全対策に係る知見を明らかにすることとしている。

このため平成28年度においては、地中埋設導管からの水素ガス漏えい時における対応措置の検討において、基本的な知見となりうる地中および大気中（地表面近傍）での拡散挙動を実験およびシミュレーションにより把握、整理する。

1.3 実施方法

(1) 埋設管からの水素ガス漏えい量の調査

埋設水素導管が損傷した場合の水素漏えい量についての知見を得るための基礎試験を行った。

損傷穴からの水素漏えい量について、大気中での漏えいと土中の漏えい量での相関関係を確認した。土壌の影響を簡易的に再現するために、代表的な埋設土に相当する試料（ガラスビーズ）を充填した容器に水素を流した。試験条件として、供給圧力3パターン（2.5kPa、5.0kPa、10.0kPa）、損傷形状4パターン（ピンホール：φ1.0mm、φ2.0mm、スリット：0.5×5.0mm、1.0×5.0mm）、試料粒径2パターン（中心粒径：φ512mm、φ1200mm）を変化させ、地中への漏えい量について整理した。

また、漏えい量の調査に併せて、容器内での漏えい水素の拡散状況（濃度分布）および大気への拡散状況（濃度分布）についても、調査を実施した。調査は、定常状態での濃度分布だけでなく、立ち上がりからの経時変化についても確認を行った。

(2) シミュレーションによる地中及び大気中の水素拡散挙動調査

上記(1)で得られた水素の濃度変化をシミュレーションにより再現、比較検証を行い、水素の地中拡散挙動および大気拡散挙動について、シミュレーションが可能かどうかについて検証を行った。

1.4 実施体制及びスケジュール

本事業実施体制を図 1-4-1 に、本調査の実施体制を図 1-4-2 に、実施スケジュールを表 1-4-1 にそれぞれ示す。

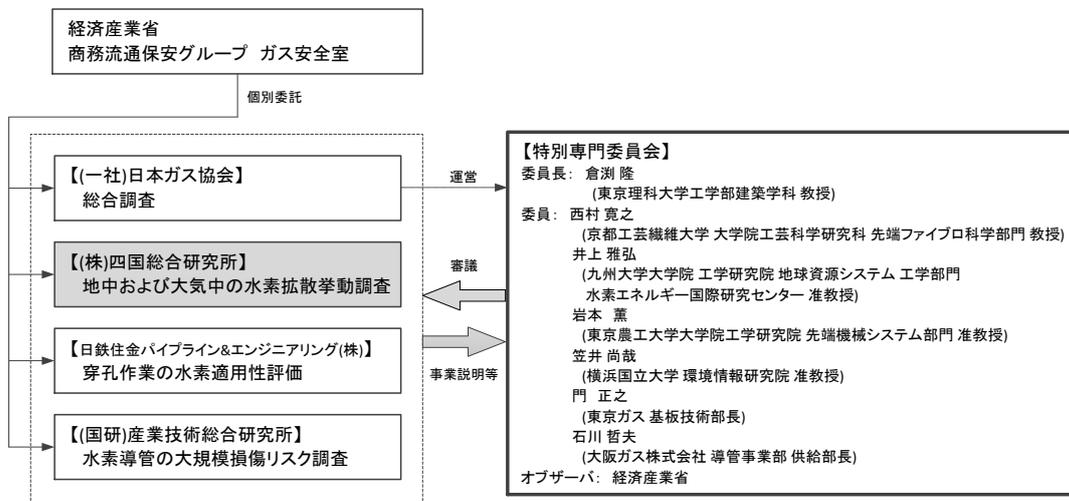


図 1-4-1 事業実施体制

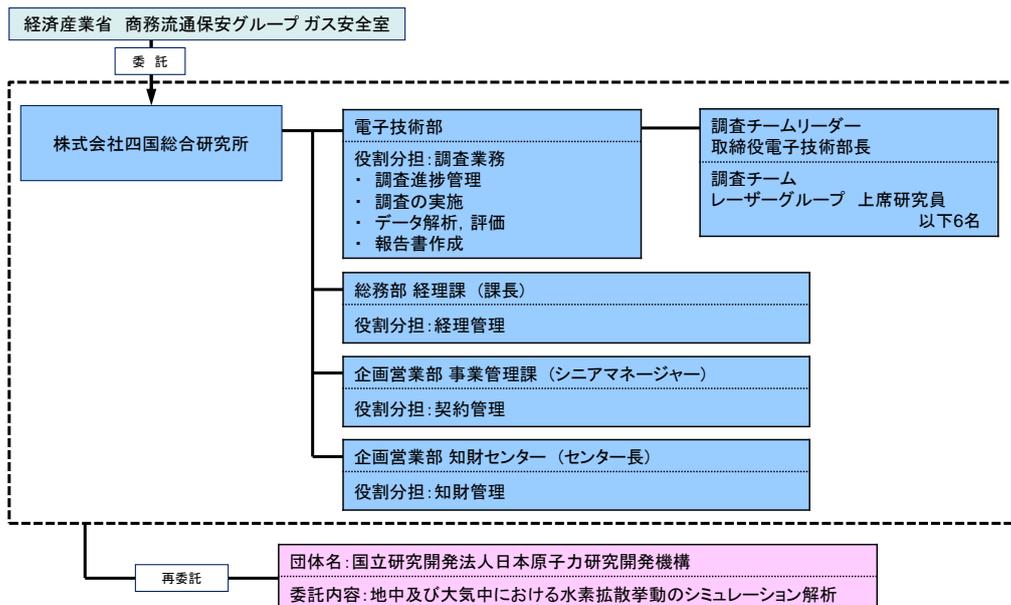


図 1-4-2 調査実施体制

本事業の遂行にあたっては、学識経験者、ガス事業者等から構成される特別専門委員会において、適宜、実施方針、進捗状況及び結果につき報告を行い、審議を受けると共に、コメントを実務に反映させた。また総合調査受託者との連携会議において、試験条件等の具体的内容につき助言を受けた。

本調査は、当社を主体として、地中および大気中における水素拡散挙動のシミュレーション解析について国立研究開発法人日本原子力研究開発機構への再委託とする体制の下実施した。

表 1-4-1 実施スケジュール

実施項目			開始	終了	平成28年度											
大分類	中分類				6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月		
1	実験条件の検討		H28.7	H28.8												
2	水素漏えい量の計測	(1) 実験装置設計	H28.8	H28.8												
		(2) 実験装置製作	H28.9	H28.10												
		(3) 漏えい量計測実験	H28.10	H28.12												
		(4) 解析、評価	H28.12	H29.1												
3	地中および大気中の水素濃度分布計測	(1) 実験装置設計	H28.10	H28.11												
		(2) 実験装置製作	H28.11	H28.12												
		(3) 水素濃度分布計測	H28.12	H29.1												
		(4) 解析、評価	H29.1	H29.2												
4	シミュレーション解析の基礎検討	(1) シミュレーション条件検討	H28.7	H28.8												
		(2) 理想条件における解析	H28.9	H28.11												
		(3) 再現性の評価	H28.12	H29.1												
5	委員会		-	-	7/11				11/9			2/14				
6	総合調査受託者との会議		-	-	6/27		9/15	10/3, 28			1/27					
7	報告書作成		H29.2	H29.3												

2. 調査方法

2.1 実験方法の概要と実験条件

本調査では、地中および大気中における水素拡散挙動について、地表面を中心とした地中および大気中を理想状態で再現し、実験による観測とシミュレーション解析の再現性評価を行った。

1.3 節に記載した本調査の実施方法に基づき、具体的な実施内容を

- ① 地中における水素漏洩量の計測(流量計測)
- ② 地中および大気中における水素拡散挙動計測(濃度計測)
- ③ 地中および大気中における水素拡散挙動のシミュレーション解析と再現性評価の3項目に分類した。

①および②は実験であり、所定の条件を再現する水素放出機能を有し、大気の揺らぎ等環境に起因する擾乱を抑え、地中および大気の空間を模擬するための容器を製作する。容器内地中模擬槽に土壌に相当するガラスビーズを敷き、容器の底面から配管損傷に相当する放出口を介して導入した水素ガスの流量、或いは地中および大気中における水素拡散挙動を水素ガス濃度の変化として計測した。③は CFD (Computational Fluid Dynamics)解析であり、前述の濃度計測と同一の条件で計算を行い、実験結果に対する解析結果の再現性を評価することで、地中及び大気中における水素拡散挙動へのシミュレーション解析の適用可能性を明らかにする。

本調査における実験およびシミュレーション解析条件を表 2-1-1 に示す。

表 2-1-1 実験およびシミュレーション解析条件

No.	土壌試料 (中心粒径)	供給圧力	損傷形状 (放出口形状)	①流量計測	②濃度計測	③CFD
1-(1)	1200[μm]	2.5[kPa]	ピンホール $\phi 1.0[\text{mm}]$ $\phi 2.0[\text{mm}]$	○	○	○
1-(2)			スリット $0.5 \times 5.0[\text{mm}]$ $1.0 \times 5.0[\text{mm}]$	○	—	—
1-(3)		5.0[kPa]	ピンホール $\phi 1.0[\text{mm}]$ $\phi 2.0[\text{mm}]$	○	○	○
1-(4)			スリット $0.5 \times 5.0[\text{mm}]$ $1.0 \times 5.0[\text{mm}]$	○	—	—
1-(5)		10.0[kPa]	ピンホール $\phi 1.0[\text{mm}]$ $\phi 2.0[\text{mm}]$	○	—	—
1-(6)			スリット $0.5 \times 5.0[\text{mm}]$ $1.0 \times 5.0[\text{mm}]$	○	—	—
2-(1)	512[μm]	2.5[kPa]	ピンホール $\phi 1.0[\text{mm}]$ $\phi 2.0[\text{mm}]$	○	○	○
2-(2)			スリット $0.5 \times 5.0[\text{mm}]$ $1.0 \times 5.0[\text{mm}]$	○	—	—
2-(3)		5.0[kPa]	ピンホール $\phi 1.0[\text{mm}]$ $\phi 2.0[\text{mm}]$	○	○	○
2-(4)			スリット $0.5 \times 5.0[\text{mm}]$ $1.0 \times 5.0[\text{mm}]$	○	—	—
2-(5)		10.0[kPa]	ピンホール $\phi 1.0[\text{mm}]$ $\phi 2.0[\text{mm}]$	○	—	—
2-(6)			スリット $0.5 \times 5.0[\text{mm}]$ $1.0 \times 5.0[\text{mm}]$	○	—	—
参考	真砂土	2.5[kPa]	ピンホール $\phi 1.0[\text{mm}]$		○	

水素放出条件は、供給圧力を中低圧での水素配管供給を想定し、2.5k、5.0k、10.0kPaの3パターンとし、放出口形状(配管の損傷形状)は、腐食による配管の損傷を想定し、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$ 、 $\phi 2.0\text{mm}$ およびスリット $0.5 \times 5.0\text{mm}$ および $1.0 \times 5.0\text{mm}$ の4パターンとした。土壌試料の選定及び容器設計の概念については後述する。なお、これらの実験条件は総合調査受託者およびガス事業者等との協議により決定した。

2.2 土壌試料の選定

2.2.1 土壌試料

本調査では、土壌試料として構成粒子の粒径が比較的均一であるガラスビーズを用いることで、地中における水素拡散挙動の本質的な特徴を明らかにする。ガラスビーズは中心粒径と粒径分布をパラメータとして、研磨用、道路用など選択肢は多岐に亘る。ここでは、

一般的な土系舗装に最も多く用いられる真砂土の粒子構成を参考にガラスビーズを選定した。図 2-2-1 に真砂土の外観を、表 2-2-1 および図 2-2-2 に構成粒子粒径に関する質量分率の実測結果をそれぞれ示す。

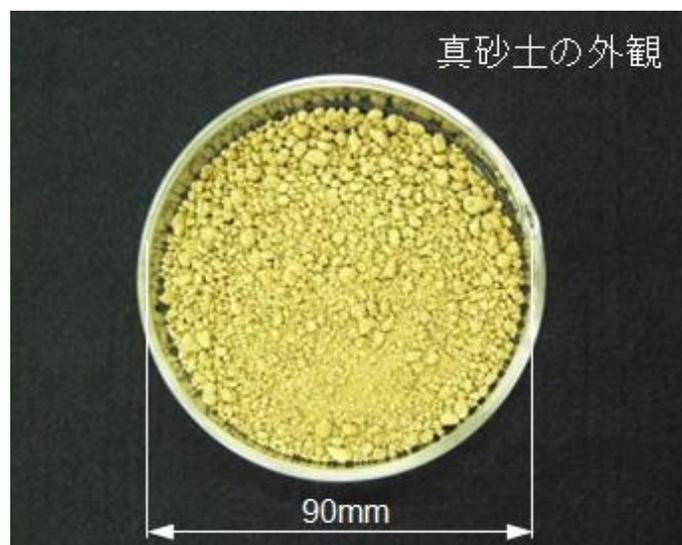


図 2-2-1 真砂土の外観

表 2-2-1 真砂土の粒径分布実測データ

中心粒 [μm]	質量 [g]	頻度(質量基準) [%]	通過質量分率 [%]
100	0.99	0.08	0.08
156	10.86	0.87	0.95
256	106.93	8.58	9.53
400	198.86	15.96	25.49
606	223.26	17.92	43.41
855	385.58	30.95	74.36
1500	122.94	9.87	84.23
2400	83.45	6.70	90.92
3400	66.65	5.35	96.27
4800	21.10	1.69	97.97
6800	15.88	1.27	99.24
8000	9.45	0.76	100.00

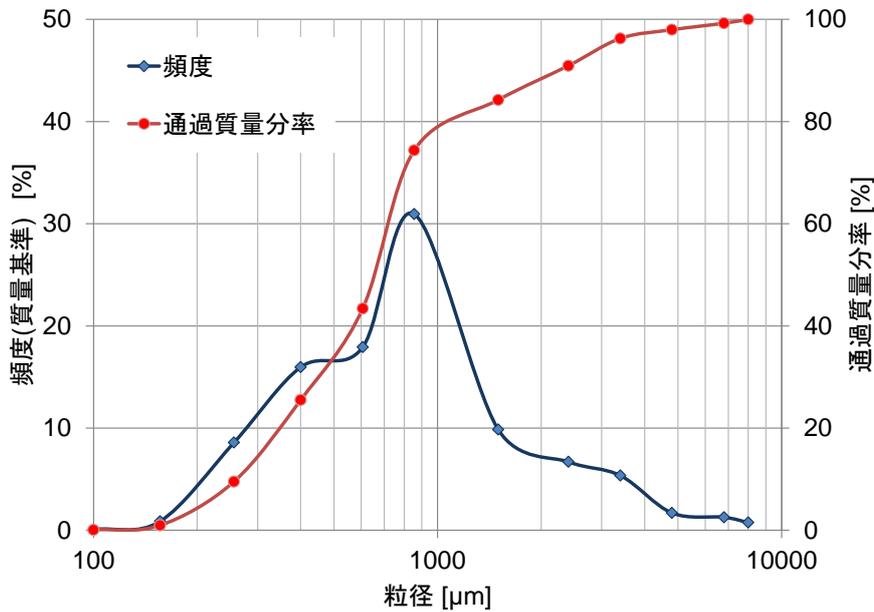


図 2-2-2 真砂土の粒径分布実測結果

真砂土は、花崗岩の風化により生成される砂であり、採取する地域により粒径分布に差異があるが、一般に 10μm～数 mm の幅広い粒径分布を有することが特徴である。これらの粒子は、粒径によって図 2-2-3 に示すように区分される。

		75μm	1/4mm	1mm	2mm	5mm	2cm	7.5cm	30cm	
		0.005	0.075	0.25	0.85	2	4.75	19	75	300
粘土	シルト	細砂	中砂	粗砂	細礫	中礫	粗礫	粗石	巨石	
		砂			礫			石		
細粒分		粗粒分						石分		

図 2-2-3 粒径による土質区分

図 2-2-2 の区分によれば、真砂土は中砂(粒径 250μm～850μm)及び粗砂(粒径 850μm～2mm)の構成比率が高いことがわかる。したがって本調査では、中砂区分及び粗砂区分の中心粒径である 540μm および 1425μm を基準に、ガラスビーズを選定した。表 2-2-2 に本調査で用いたガラスビーズ 2 種の型番および仕様を、図 2-2-4、2-2-5 に光学顕微鏡による同ガラスビーズの拡大画像および粒径分布の実測結果をそれぞれ示す。

表 2-2-2 土壌試料として用いたガラスビーズ

メーカー	品名	材質	型番	中心粒径[μm]
ユニチカ(株)	粉碎・分散用 ユニビーズ	ソーダ石灰	UB-2022N	1200
株不二製作所	研磨剤 ガラスビーズ	ガラス	FGB-35	512

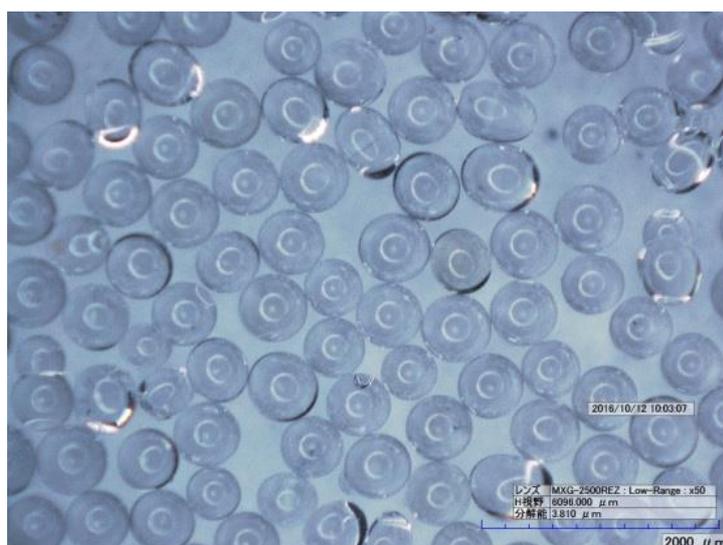
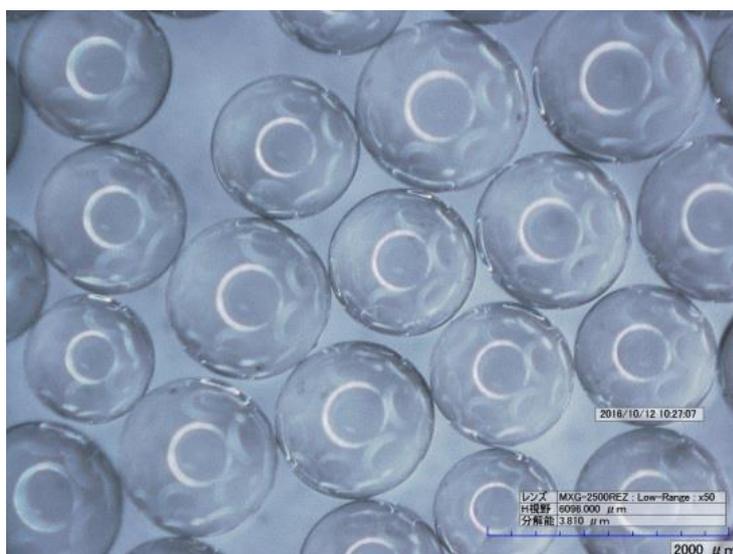


図 2-2-4 ガラスビーズの顕微鏡観察画像(上: UB-2022LN、下: FGB-35)

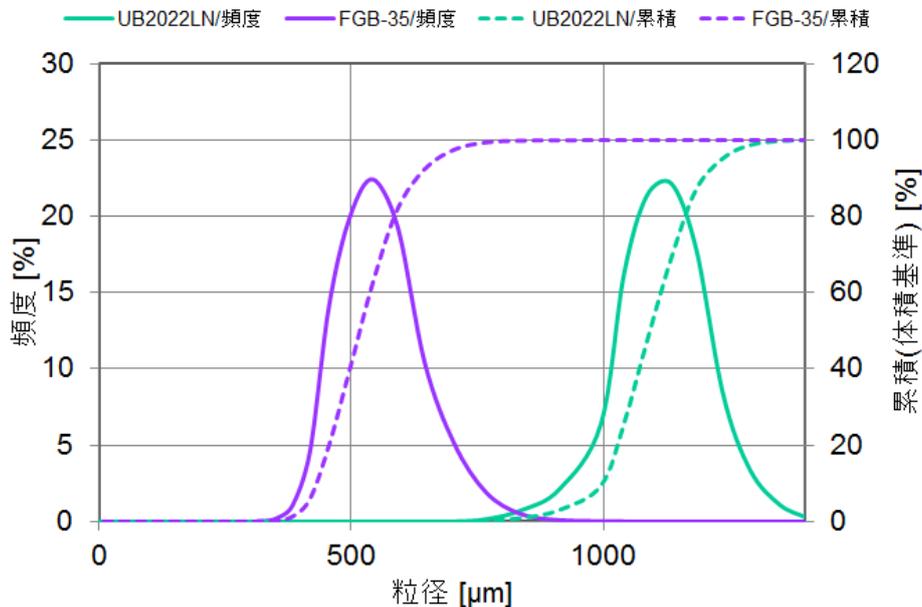


図 2-2-5 ガラスビーズの粒径分布と粒径加積曲線

図 2-2-4 に示すように、いずれの試料も一部歪はみられるものの、大部分の粒子が真球に近い形状のガラスで構成されている。また、図 2-2-5 に示した実測による粒径分布および粒径加積曲線によると、いずれも粒径分布の半値全幅が約 $200\mu\text{m}$ となる粒子構成比となっている。

2.2.2 空隙率の測定

本調査では、実験と同一条件で実施したシミュレーション解析の再現性の評価を行うため、前述の土壌試料について空隙率(物質の全体積に占める空間の堆積の割合)の実測値が必要となる。ここでは、以下の手法により空隙率を実験的に求めた。

(1) 概念

空隙率を実験的に求める手法は複数存在するが、特殊な機器や技術を必要としない一般的な手法として、被検体を充填した容器に、液体(水など)を粒子層表面まで注入し、注がれた液体の体積を対象粒子層中の空間の体積として測定する手法がある。しかし、本事例のように流動する粉体や粒子の集合体を対象とする場合、必然的に容器と被検体が接触する。図 2-2-6 に示すように、本来の空隙は球面同士の接触により生じた空間であるのに対し、壁面との境界部は平面あるいは曲面と球面の接触により空隙が形成されることになる。その結果、測定値は粒子により形成された空隙率より高い値となる。したがって、測定値に基づき粒子による空隙率を求める手法が必要となる。

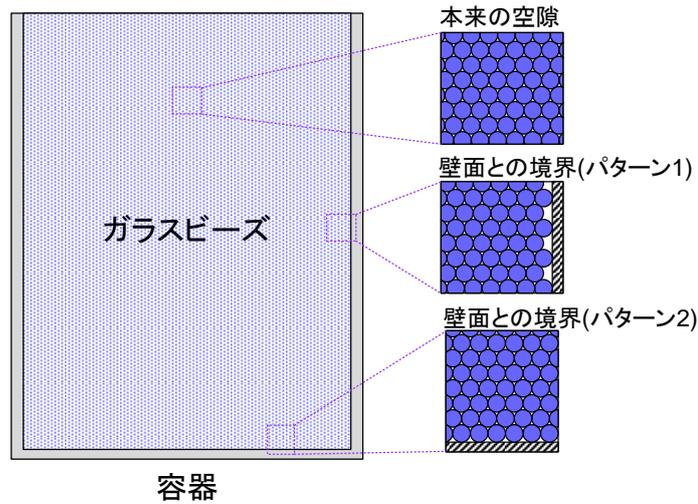


図 2-2-6 粒子同士の接触による空隙率と壁面との接触部における空隙率

(2) 測定方法

ここでは以下の手法により、ガラスビーズによる正味の空隙率を求めた。メスシリンダ(500ml)に所定を目盛りまでガラスビーズを充填する。この時、メスシリンダ壁面等からの影響を受ける領域を境界面から 3mm とし、ガラスビーズによる正味の空隙率を ε 、空隙率が ε のビーズ層体積を V 、境界部の空隙率を ε_b 、境界部の体積を V_b とすると、全体積 \bar{V} は $\bar{V} = V + V_b$ であり、空隙率の測定値 ε' は

$$\varepsilon' = \varepsilon \frac{V}{\bar{V}} + \varepsilon_b \frac{V_b}{\bar{V}} \quad (2.2.1)$$

と表すことができる。ガラスビーズの空隙率 ε は、条件の異なる 2 種類の測定結果から得られる連立方程式の解として求めることができる。したがって、ここでは図 2-2-2 に示す寸法の異なる埋設物を 4 種類用意し、埋設物がない場合と埋設物がある場合 4 パターンの計 5 パターンの計測を行い、異なる組合せの連立方程式から得られた ε の平均値をガラスビーズの空隙率として用いた。なお、ガラスビーズを用いる場合、転圧による空隙率の変化は認められない。これは構成粒子がいずれもほぼ球体であることから、転圧の有無にかかわらず積層するのみで最も密な状態に配置されるためであると考えられる。

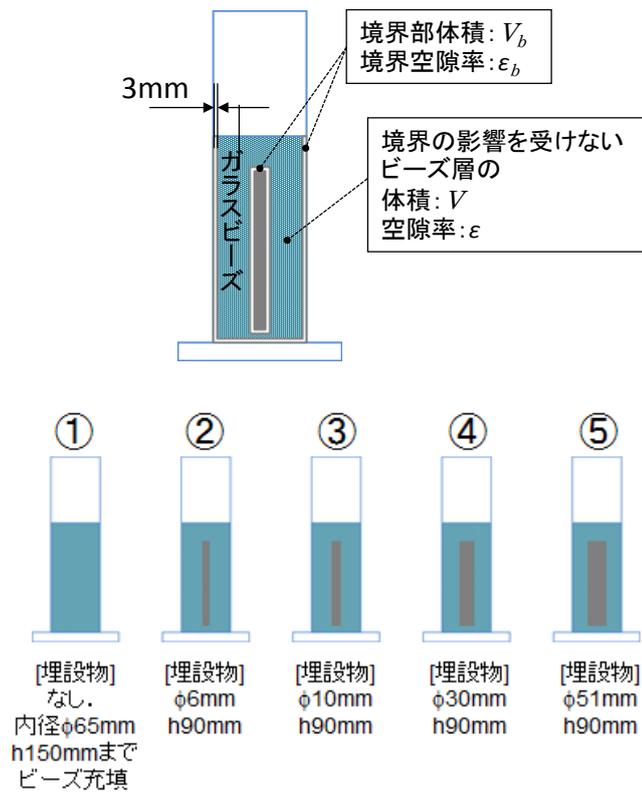


図 2-2-7 ガラスビーズの空隙率測定方法

(3) 測定結果

土壌試料空隙率の実測結果を図 2-2-8 に示す。用いた土壌試料は UB-2022LN(中心粒径φ1200μm)である。

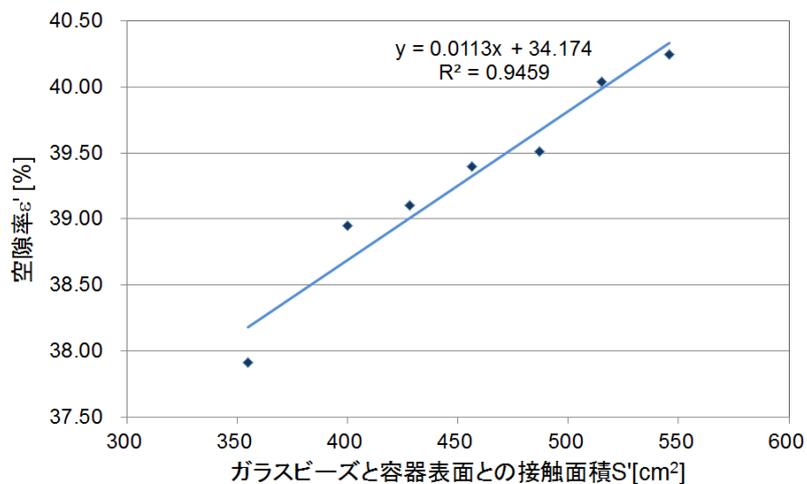


図 2-2-8 系全体の空隙率と壁面との接触面積の相関

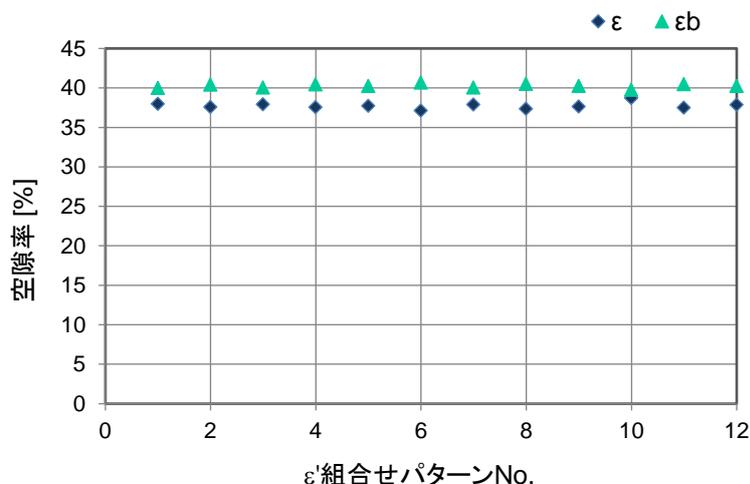


図 2-2-9 ガラスビーズの空隙率

図 2-2-8 は、メスフラスコ内の埋設物を変えることでガラスビーズとメスフラスコ内接触面積を変化させた場合における空隙率の測定値をビーズと物体の接触面積で整理した結果である。このように、接触面積の増加に従い空隙率が増加し、両者には高い線形の相関がみられた。これは、接触面付近の領域が空隙率の測定値の増大に寄与していることを示しており、前述の概念により粒子同士の接触による本来の空隙率εが測定可能であることを示唆している。図 2-2-9 はガラスビーズと物体の接触面積が異なる実験結果 2 パターンを用いて、式(2.2.1)から得られた連立方程式により、ビーズ同士の接触による本来の空隙率εおよび壁面等との境界部付近の空隙率εbを求め、これを測定結果の組合せを変えて 12 パターン実施した結果を並べたものである。この結果は、条件の異なる空隙率の測定値から、εおよびεbを求めることができることを示唆している。

以上の検討により、ここでは、図 2-2-9 の結果から得られるビーズ同士の接触による正味の空隙率εの平均値を実測の結果として用いることとし、その値は

$$\varepsilon = 0.3767 \quad (2.2.2)$$

となった。なお、同様の検討を FGB35(中心粒径 512μm)を用いて実施したところ、平均値としてε=0.37 付近の結果は得られたものの、UB-2022LN と比較して、一部粒子表面に疎水性の物質が付着してる、或いは粒子内部に気泡を有するものが若干量含まれることに起因して、実験中水面に浮上する粒子がみられ、これらが誤差要因となり安定した結果が得られなかった。一方で、本調査で用いるガラスビーズ 2 種は、中心粒径は異なるものの、同様の粒径分布となっている。即ち、粒子同士の接触により生じる空隙は幾何学的に相似の関係となるため、比率である空隙率は理想的には上記の値と等しい結果になると考えられる。

2.3 容器の製作

2.3.1 容器の設計製作

本調査において、地中および大気中の空間を模擬するための容器を設計製作した。設計にあたり、計測方法に関する留意事項や総合調査受託事業者等からの助言を踏まえ、以下の点に配慮した。

- ・ 地中模擬槽の材質は、充填した土壌試料の状況を確認するため、透明アクリル材を用いる。形状は内部に比較的大量の土壌試料を充填するため、強度保障の観点から円筒型とする。
- ・ 大気中模擬槽の材質は、後述するレーザラマンイメージングにおける水素分子のラマン散乱波長(416nm)を損失なく透過するため、紫外側可視波長域において分光透特性が良い透明アクリル材を用いる。形状は、レーザ計測より撮像した画像の歪を抑えるために角筒とする。
- ・ 大気模擬槽側面には、レーザ光を導入・射出するための容器壁面から独立した構造の石英窓を設け、レーザ光の容器壁面透過に伴う出力の損失を抑制すると共に、容器材料によるレーザ誘起蛍光等の外乱光の発生を抑える。
- ・ 大気中における水素拡散挙動は、地表面近傍を中心とした観測を行うため、地表面直上にレーザ光を照射でき、レーザ光軸を高さ方向に 50mm 程度シフトできる構造とする。
- ・ 地中模擬槽は、壁面付近で水素の優先的な透過が懸念されることから、深さ方向の寸法設定に留意する。
- ・ 大気中模擬槽の水平方向寸法は、地中模擬槽より広く設定し、大気中水素拡散挙動観測時における壁面の影響を緩和する。

以上の要件を反映し、製作した容器の断面図を図 2-3-1 に、容器外観を図 2-3-2 にそれぞれ示す。

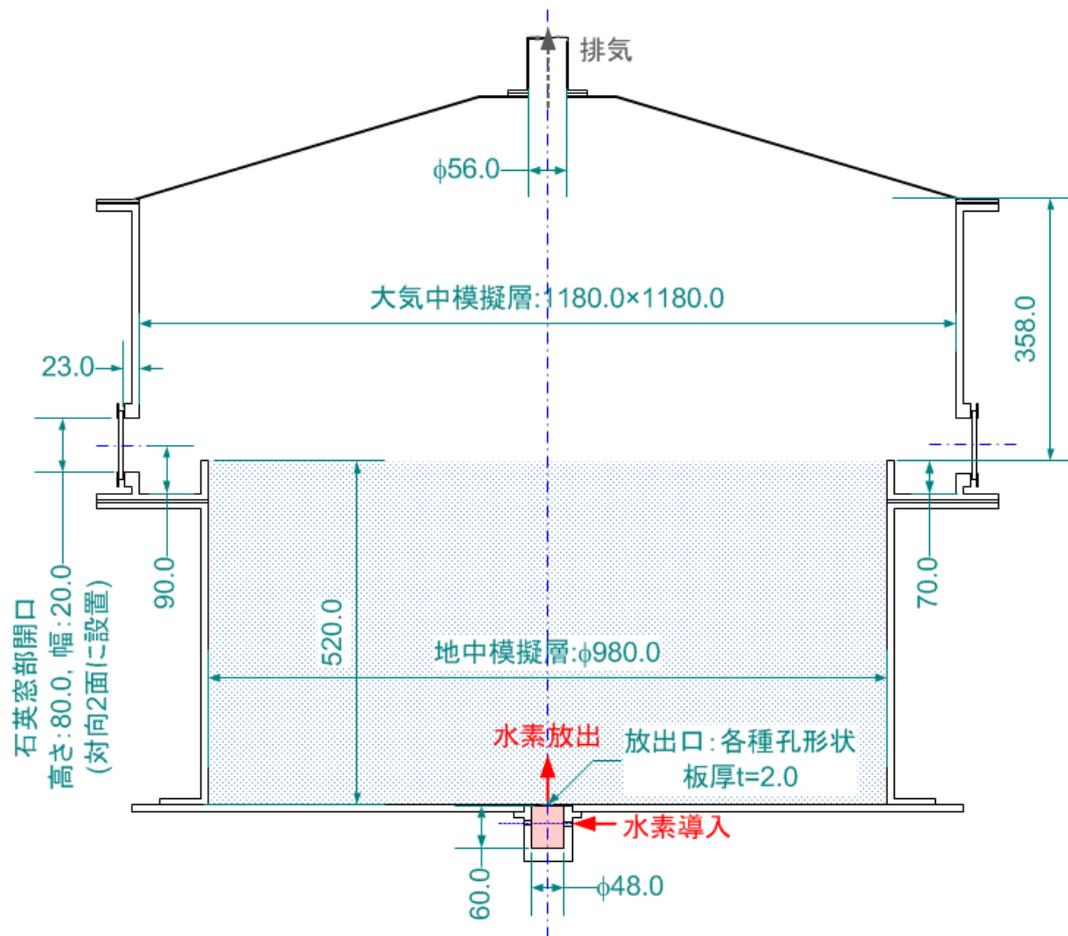


図 2-3-1 容器断面図

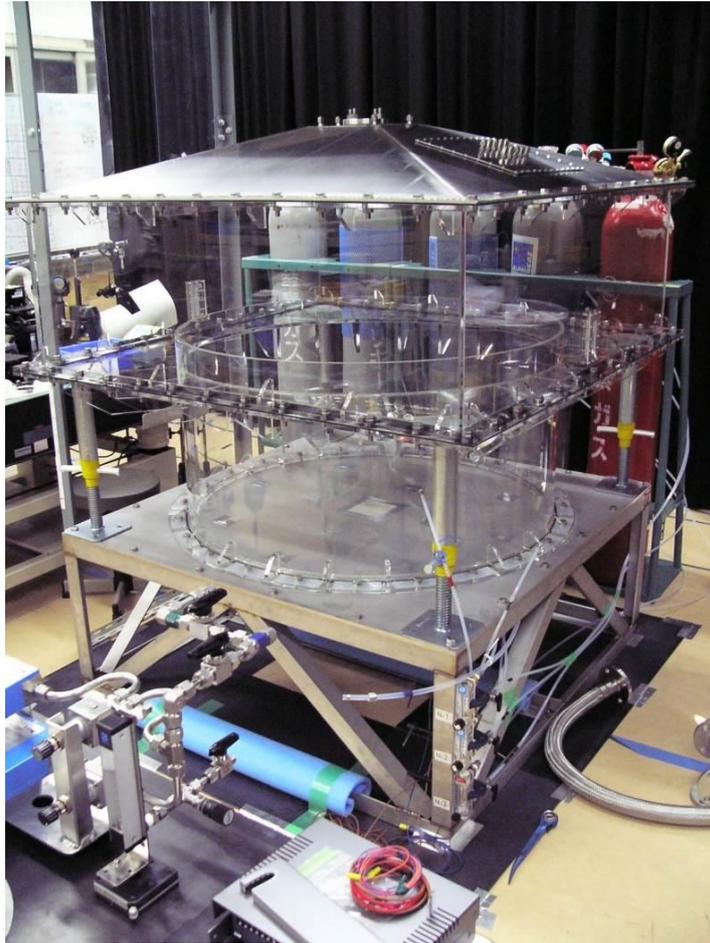


図 2-3-2 容器外観

本容器設計に先立ち、小型容器を用いて予備実験を行った結果から、地中における水素拡散の挙動は水平、鉛直方向で鉛直方向が若干優先しつつ進行することが予測されたことから、地中模擬槽の寸法は半径と高さがほぼ等しい内径 $\phi 980\text{mm}$ 、高さ 520mm とした。大気中模擬槽は、地中模擬槽より水平方法を拡大し、内径 $1180\text{mm} \times 1180\text{mm}$ 、高さ 358mm の角筒とした。

2.3.2 水素放出器の設計製作

容器内に埋設導管からの水素漏洩を模擬し水素ガスを放出するための水素放出器(バルブユニット)を設計・製作した。表 2-1-1 実験条件に示したように、本調査では腐食による導管の損傷を想定した複数の放出口形状で実験を行う。また、放出口は瞬時に全開し純水素を放出する機能が必要である。これらを実現するために設計したバルブユニットの断面図を図 2-3-3 に、外観を図 2-3-4 にそれぞれ示す。

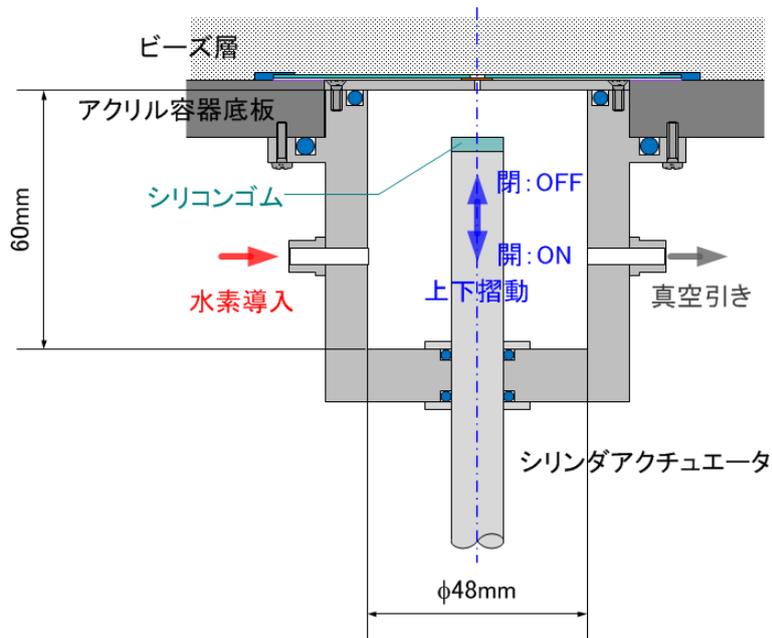


図 2-3-3 バルブユニット断面図

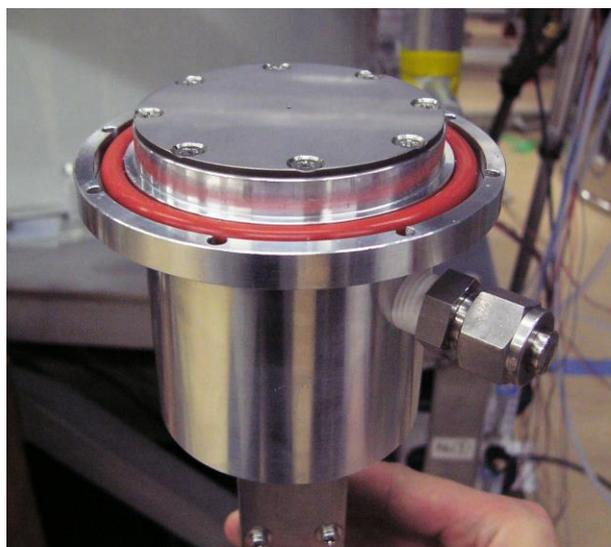


図 2-3-4 バルブユニット外観

図 2-3-3 に示すように、バルブの開閉は、先端にシリコンゴムが取付けられたシリンダアクチュエータの上下摺動により行う方式とした。この方式により、シリンダの下降に伴い、放出口の全面積を瞬時に開放することができる。各種放出口形状の変更は、所定の形状のピンホール又はスリットが加工された円板を選択し、適宜バルブ上面に取付けることにより行う。同円板は板厚 2mm のステンレス鋼材を使用し、レーザ加工により $\pm 20\mu\text{m}$ 以下の精度で放出口の加工が施されている。バルブユニット内には、 $\phi 48\text{mm} \times 60\text{mm}$ の

空間があり、実験開始時は、同空間を純水素ガスで満たすため、ガスの導入および排気口を配置した。

実験時の作業効率を勘案すると、地中模擬槽内に土壌試料が積まれた状態で、放出口形状を変更する、即ちバルブユニットが取外しできる必要がある。また、放出口への土壌試料の落下は、水素放出条件に影響を及ぼす可能性があるため、これを防止する必要がある。したがって、ここでは、図 2-3-5 に示すように、バルブユニットを容器底板の裏面より取り付ける構造とした。放出口表面は、直径 8mm の 500 μ m ステンレス製メッシュで覆い、バルブユニット内への土壌試料の落下を防止した。メッシュは貼付けに必要な最小限の面積で配置し、その周囲をシリコンゴム膜で囲うと共に、放出口部を除くこれらの上面を薄いアルミ板で覆うことで、メッシュの存在による水素噴流の拡散を抑制した。

同一の供給圧力、放出口形状において、放出条件の変化を確認したところ、メッシュの有無により、圧力および流量の指示値に変化は認められなかった。したがって本構造により容器内への水素放出を行った。

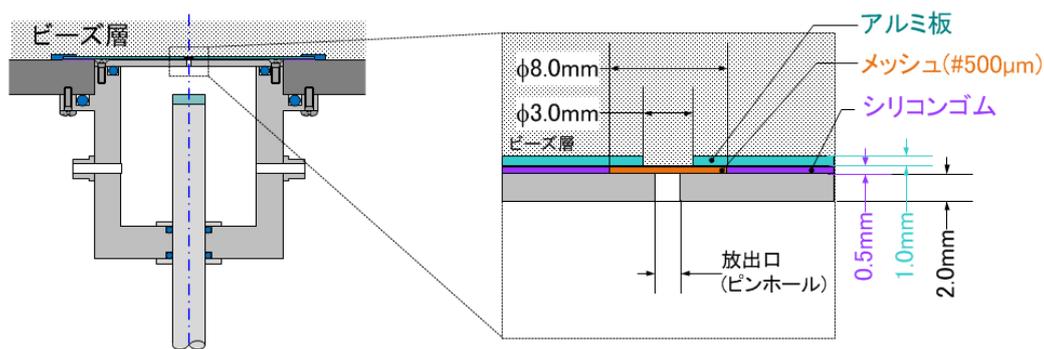


図 2-3-5 土壌試料落下防止のためのバルブ上面の構造

2.3.3 安全対策

本調査は、水素ガスを用いて実験を行う。水素ガスは、着火エネルギーが低く、爆発濃度範囲が広い可燃性ガスであるため、実験時の十分な安全対策が必要である。

(1) 安全対策

ここでは、本調査において生じる事象に対し、燃焼の構成要件を照らし合わせ、確実に安全性が確保できる方法を選定した。

① 可燃性物質：水素

実験の過程において、水素が燃焼(爆発)条件を満たす状態が頻繁に生じるものと想定される。特に、地中における放出口近傍では常時水素濃度 4~75%の状態であると予想される。

② 点火源：静電気放電

土壌試料としてガラスビーズ、容器の主要材料としてアクリルを使用する。容器

内はドライガスを常時流動させる。これらの条件で、静電気の蓄積を抑制することは困難である。ガラス(+)、アクリル(-)共に帯電しやすい物質であり、容器内ガスの湿度を上げる、またはイオン化ガスを流すことにより一定量の除電は可能であるが、気体挙動を観測するための本実験において、これらの気体の混入は実験結果に大きく影響するため、実現は困難である。

③ 支燃物質：酸素(空気)→窒素

容器内を無酸素環境とすることで、水素および点火源が存在する状態においても着火を完全に防止することができる。即ち、容器内の初期状態を窒素ガス 100%とすることで、無酸素状態が実現でき、安全性が確保できる。本調査の想定は大気環境下における水素拡散挙動であるが、大気の約 80%は窒素分子で構成されており、分子量で比較しても、大気：28.8g/mol、窒素：28g/mol であり、その差は僅かであることから、水素拡散挙動への影響は概ね大気の場合と一致する結果となることが予想される。

以上の検討に基づき、本調査では実験環境を窒素雰囲気とすることで安全性を確保することとした。実験開始時における容器内の無酸素状態については、容器天井部に設置した酸素濃度計の指示値により無酸素状態を確認した後、水素の導入を開始した。また、容器の開封など、容器内への大気の流入が予想される状況では、同様に容器天井部へ設置した水素濃度計の指示値により、水素が存在しないことを確認した後、作業を行った。

加えて、万一の容器からの水素漏洩時の対策として、容器上方に大型の排気ダクトを配置し、実験時は常時排気状態とした。また、想定外箇所からの水素漏洩時の対策として、実験室天井に可燃性ガス警報器を設置し、常時監視を行った。

(2) 水素ガスの排気方法

容器内への水素ガスの放出に伴い、容器天井部に設置された排気口より窒素ガスベースの水素混合ガスが流出する。本実験では、大気の揺らぎや風の影響がない理想的な状態における水素拡散挙動を計測することを目的としているため、本来であれば、容器内への水素の導入に従って容器から押し出される気体に外力を及ぼすことなく大気へ開放放出することが理想的である。無論、大気放出するにあたっては、水素ガス濃度を爆発下限界である 4%以下に十分希釈する必要がある一方で、排気系への希釈用窒素の導入が、容器内からの気体の放出を抑制或いは促進した場合、容器内において本来の水素拡散挙動が再現されない。即ち、本実験では、容器から放出される気体の流れに影響を与えない希釈排気方法が必要である。ここでは、図 2-4-6 に示す手法を用いて、水素ガス濃度を 4%以下に希釈し排気を行った。容器上部の放出口に対し上流側から、希釈用窒素ガスを導入し、容器から放出された水素ガスと混合する。この時、容器内は大気圧に設定されているため、希釈用窒素ガスは排気系下流側へ流れると共に容器内へも流入し、容器内圧を上昇させる。したがって、排気系下流側に吸引放出器を配置し、上流側からの希釈用窒素の流れを下流側へ誘導した。同様に吸

引放出器の作用が容器内に及んだ場合、容器内圧が低下する。これらの希釈排気系の影響は、いずれも容器内圧力として確認することができることから、容器天井部に微差圧計を設置し、大気圧との差圧を常時監視した。希釈用窒素ガス流量は、予備試験により求めた各実験条件における容器天井部の水素濃度の最高値を基に設定した。同流量に対し、吸引放出器の吸引量を容器内圧力が大気圧を維持するように調節することで、容器内の気体挙動に影響を及ぼすことなく、排気する水素ガスを希釈し、安全に排気できる希釈排気方法を実現した。

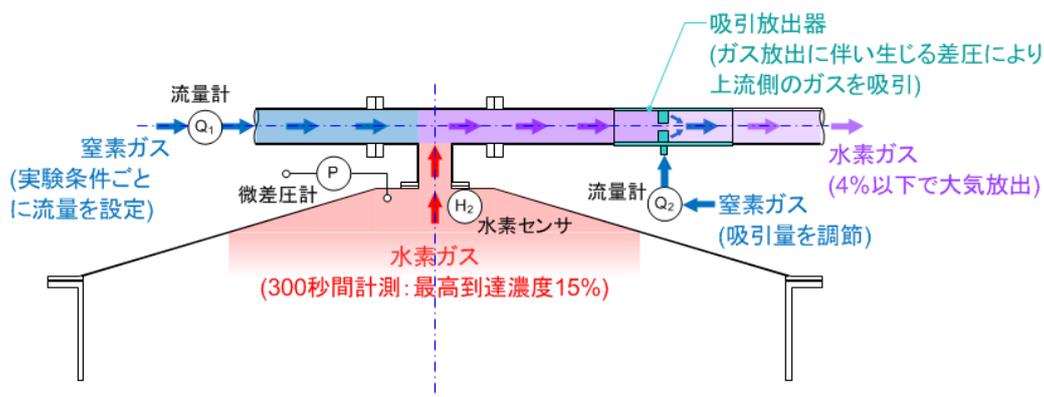


図 2-3-6 本実験における水素希釈排気方法

2.4 地中水素ガス濃度の計測方法

2.4.1 センサの選定

地中における水素濃度計測は、水素センサを複数個所に埋設し水素ガス濃度の経時変化を計測することで、地中模擬槽全体に亘る水素拡散挙動を把握する。前節で述べたとおり、本実験では、容器内を窒素ガスで満たした状態から水素を放出し、濃度計測を開始する。したがって、用いる水素センサは無酸素状態で動作する必要がある。

一般的に用いられる接触式水素ガスセンサの検知原理と特徴を表 2-5-1 に整理した。

表 2-4-1 接触式水素ガスセンサの検知原理と特徴^[1]

センサの名称	検知原理	特徴	出力の濃度依存性
熱線型半導体式	<ul style="list-style-type: none"> ○水素の金属酸化物半導体表面上での酸化反応による伝導電子の増加 ○素子表面の「分子ふるい」効果による水素選択性発現 	<ul style="list-style-type: none"> ○高感度・高選択性 ○温度・湿度依存性小 ○90%応答：～20 秒 	

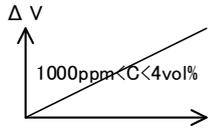
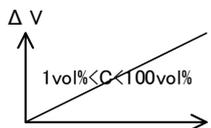
接触燃焼式	○水素の触媒 (Pd、Pt/Al ₂ O ₃) 燃焼による素子温度上昇	○水素感度は比較的高いが選択性は無い ○温度・湿度依存性小 ○90%応答：5～10秒	
気体熱伝導式	○水素混合に伴う気体熱伝導率の変化を加熱された素子の放熱量 (温度) の変化としてみる	○低感度だが水素選択性は比較的高い ○温度・湿度依存性小 ○90%応答：5～10秒	
Mg-Ni 反応式	○水素分子の吸着により変化した薄膜の光学的な光反射率、光透過率をレーザ照射により変化としてみる	○高感度・高選択性 ○温度・湿度依存性大 ○60%応答：3秒以下	現時点では定量化が困難

表 2-4-1 によれば、濃度計測に用いることができる水素ガスセンサは複数存在するものの、無酸素環境下の土壌試料内において使用できる検知原理は気体熱伝導式及び Mg-Ni 薄膜反応式の 2 種のみである。また、Mg-Ni 薄膜反応を用いた光学式センサ(水素可視化シート)は、薄膜を構成する分子への水素の吸着に伴う、薄膜の光透過率の上昇(反射率の減少)を用いて水素検知を行うものであり、水蒸気や繰返し使用による経時的な薄膜成分の劣化や土壌試料の物理的な接触による薄膜成分の剥離など、濃度変化以外の変動成分の影響により、濃度の定量化は困難である。

したがって、本調査では、地中における水素ガス濃度計測については、気体熱伝導式ガスセンサを採用した。また、容器壁面における水素の優先的な透過の有無を確認するために、土壌模擬槽壁面に水素可視化シートを貼付し、容器外から水素可視化シートの光反射率をレーザダイオードとフォトダイオードを用いて観測する手法を試みた。

本調査で用いた気体熱伝導式ガスセンサの外観および寸法を図 2-4-1 に示す。

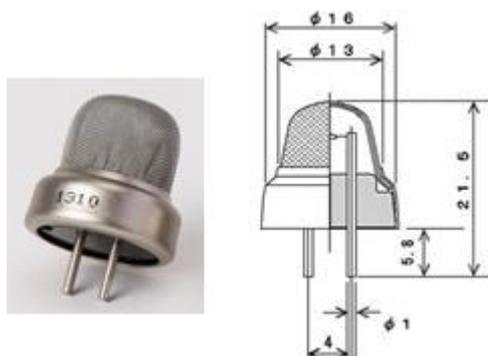


図 2-4-1 気体熱伝導式ガスセンサの外観と寸法
(株式会社ネモトセンサエンジニアリング/NAP-21A)

本調査の検索範囲において、センサ素子単体で現在入手できる気体熱伝導式ガスセンサは、本製品のみであった。同製品は、二酸化炭素検知センサとして市販されている。電極への気体分子の接触に伴う温度の低下によってガス濃度を計測する本センサは、対象分子の比熱が大きいほど検出感度が向上する。したがって、水素を検出する場合、二酸化炭素の場合と比較して感度良く、或いは速い応答で検知することができる。

2.4.2 気体熱伝導式ガスセンサによる地中水素濃度計測の性能評価

一般に、気体熱伝導式ガスセンサは、対象ガス濃度を計測するセンサと共に、環境温度による出力の変化を補正する参照用の素子(補償素子)を一对として使用し、濃度計測を行う。本調査では、センサ素子を直接土壌試料内に埋設し水素濃度を計測するため、埋設する物体の体積が小さいほど良く、環境温度変化の少ない条件において濃度計測を実施する場合、補償素子の併設を省略することができる。本調査において、実験装置は十分に温調がなされた実験室内に配置され、同室内に設置されたガスボンベから容器内へガスが供給される。容器内は、実験開始前に定められた時間窒素パージが行われ、その後所定の流量で水素ガスが導入されるが、水素ガスは土壌試料中を拡散するため、流れの速度は非常に緩やかであることが予測された。以上の検討に照らし、各種水素放出条件において地中模擬槽におけるガラスビーズ内の温度を計測したところ、室温 22.0℃に対し 18.0℃でほぼ変化は見られなかった。したがって、本調査では、補償素子を用いず、センサ素子単体を土壌試料中に埋設することとした。

本調査では合計 7 個のセンサを使用するため、上記の用法に照らし、18.0℃の環境において水素濃度計測の検量線を個別のセンサごとに取得した。図 2-4-2 に高濃度域までの検量線取得結果事例を、図 2-4-3 に空間中とビーズ埋設時における計測結果の比較を示す。

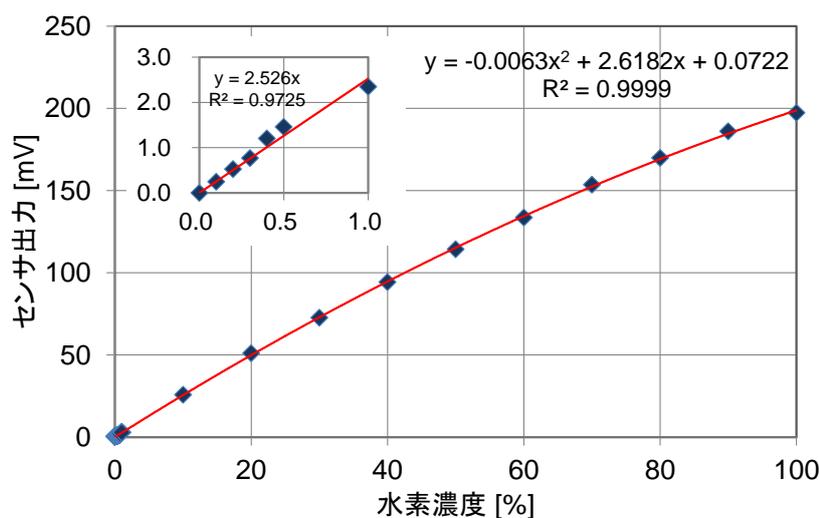


図 2-4-2 気体熱伝導式水素ガスセンサ出力の水素濃度依存性

(高濃度域)

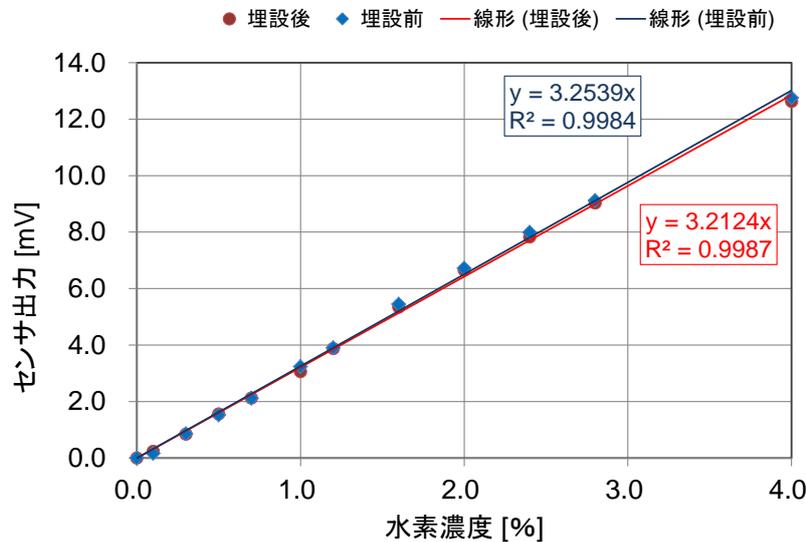


図 2-4-3 気体熱伝導式水素ガスセンサ出力の水素濃度依存性
(低濃度域、ビーズ埋設による影響評価)

図 2-4-2 に示すように、本センサは 0~100% までの広いダイナミックレンジで水素濃度計測が可能であるが、センサ出力と水素濃度の相関は、広範囲で見ると若干線形性から外れた特性を示す。したがって、本調査では、センサごとに取得した検量線に基づき、近似曲線の多項式を求め、水素濃度の計測を行った。

図 2-4-3 に示すように、本センサは限られた範囲で見るとセンサ出力と水素濃度は線形の相関となる。また、ビーズへの埋設による影響は僅かに認められる程度であったが、検量線はビーズに埋設した状態で求めた。

本センサの時間分解能は、計測値の出力時に行う平均化処理回数に依存し、これらは計測値のバラツキに寄与することから、本センサの検出限界とトレードオフの関係となる。本調査では、応答速度を 0.3 秒として平均化処理回数を設定し、この場合の水素検出限界は S/N 比 2.0 として 0.2% であった。

2.4.3 Mg-Ni 薄膜(水素可視化シート)によるに地中模擬槽壁面の水素モニタリング

地中における水素拡散挙動の計測にあたっては、地中模擬層の壁面における水素の先行的な拡散が懸念された。したがって、ここでは透明なアクリル材を用いて製作した地中模擬槽の側壁内面に Mg-Ni 薄膜を貼付し、容器外部から水素到達の有無を観測することにより、壁面付近における特異な現象の有無を確認した。

本調査で用いた Mg-Ni 薄膜による水素検知の原理を図 2-4-4 に示す。Mg-Ni 薄膜は、通常の外觀が鏡面フィルム状の物体である。水素分子の吸着に伴い Mg-Ni 合金が水素可視透

明に変化する。薄膜にレーザー光を照射し、透過光または反射光を計測することで、水素分

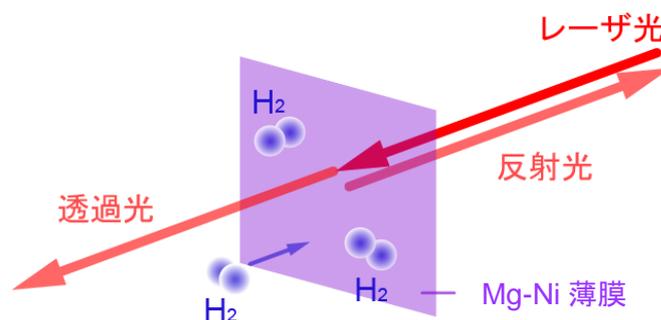


図 2-4-4 水素可視化シートの動作原理

子の存在を検知することができる。ここでは、 $30 \times 20\text{mm}$ の Mg-Ni 薄膜を土壤模擬槽側面の鉛直方向に 5 か所添付し、外部にそれぞれのシートにレーザー光を照射する半導体レーザーと反射光をモニタリングするフォトダイオードを設置することで、容器側壁への水素到達状況を確認した。図 2-4-5 に Mg-Ni 薄膜の貼付および検出装置の設置状況を示す。

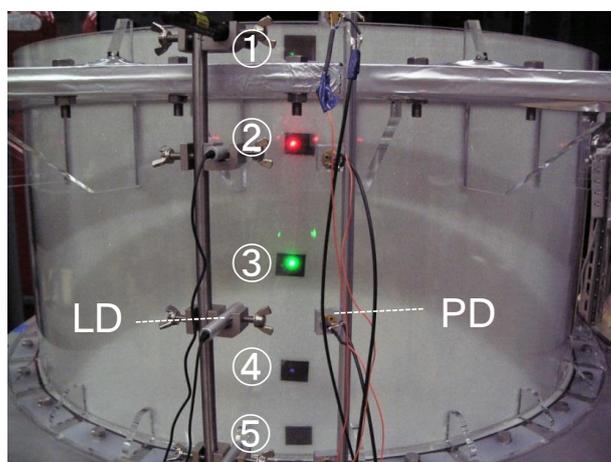


図 2-4-5 水素可視化シートによる水素検出装置設置状況

同図に示すように、Mg-Ni 薄膜は光源のレーザー波長を問わず、PD で検出した光強度の初期値からの減衰により水素を検知することができる。構造体が透明であれば、容器の外部から内部の状況が観測でき、気体の流れへの干渉も極めて少ない。一方で、本手法での濃度の定量化は現時点では困難である。これは、Mg-Ni 薄膜の経時的な劣化が比較的速いこと、水素への曝露と初期状態への回復を繰り返すことで劣化が促進されることなど、水素濃度に依存しない変化が比較的大きいことに由来する。

図 2-4-6 に予備的に壁面における水素到達状況の計測結果事例を示す。

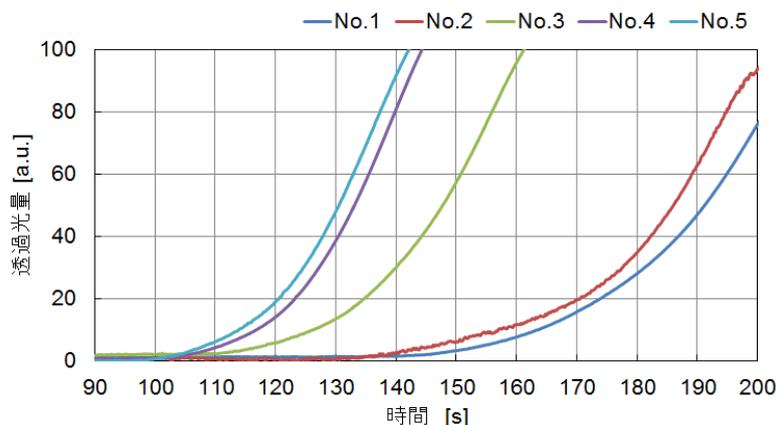


図 2-4-6 地中模擬槽への水素到達状況の計測結果事例
(試料粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 5kPa、ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

本装置では光反射率を計測しているが、水素濃度の上昇と挙動を一致させるため、計測値から求められる透過光量で表記している。このように、各薄膜が下方より順次水素を検出していることがわかる。透過光量は水素濃度に依存するパラメータである。しかし、Mg-Ni 薄膜そのものは高感度に反応するものの、水素濃度の絶対値を推定することは困難である。また、後述する地中水素濃度計測の結果と比較し、とりわけ壁面への水素の到達が先行している状況は確認されなかった。

これらの結果を踏まえ、本調査において本手法は壁面における特異現象の確認に用いることとした。

2.5 大気中水素ガス濃度の計測方法

2.5.1 レーザラマンイメージングによる水素ガス拡散挙動の可視化

本調査では、容器内の大気模擬層における水素拡散挙動の可視化および空間濃度分布計測を行う。

ガス濃度の計測は、一般的に、地中水素濃度計測において採用した気体熱電動式をはじめ、熱線型半導体式、接触燃焼式等のガスセンサが用いられることが多い。これらは主に、センサ素子への対象成分の直接接触による素子の物性変化を捉えるものであるため、1個のセンサは配置された1点のみにおけるガス濃度を計測する。したがって空間的なガス濃度分布を捉えるためには、大気模擬槽にセンサを複数個配置する必要があり、気体がセンサ構造体へ接触することによって、観測する拡散挙動に影響を及ぼす可能性がある。

一方、レーザ光を用いた光学的計測技術には非接触でガスの流れを可視化或いは濃度を計測する手法がある。これらは、ガス分子による散乱光や蛍光等を捉えるものであり、気体の挙動に影響を及ぼすことはない。表 2-5-1 に、光学的に流れを可視化する代表的な手

法を挙げる。

表 2-5-1 光計測技術に基づく気体挙動の可視化手法

計測手法・原理		対象物理量	特徴
シャドウグラフ法		温度・圧力	装置構成が容易 密度変化の輪郭の可視化
レーザー誘起蛍光法： LIF(Laser Induced Fluorescence)		温度・濃度	低濃度計測が可能 衝突失活の影響がある
レーザードップラ流速測定法： LDV(Laser Doppler Velocimetry)		流速	流速の二次元分布測定が可能
粒子画像流速測定法(ミー散乱)： PIV(Particle Image Velocimetry)		流速	微小粒子の混合技術が必要 粒子混合による影響がある
レイリー散乱		温度・濃度	雰囲気ガス分子の影響がある ミー散乱の影響がある
ラマン散乱	ストークス	温度・濃度	分子種の特定が可能 信号が微弱
	アンチストークス	温度・濃度	S/N 比が大きい 観測領域に制限がある

本調査においては窒素雰囲気中における水素分子を計測するため、

- ・ 物理量としてガス濃度が計測できる
- ・ 水素ガスと窒素ガスの濃度が分離して計測できる

機能が要求される。このため本調査では、ガス分子のラマン散乱光を捉えるレーザーラマン分光法を用いて水素拡散挙動の可視化及び空間濃度分布計測を行った。本手法は、レーザー光照射部及び観測部が光学的に透明であれば、本実験における容器内等の構造体内部の遠隔計測が可能である。本調査においては、前述のとおり、容器の大気模擬槽側面にレーザー光透過用の石英窓を配置し、大気模擬槽のアクリル材として水素のラマン散乱光を高効率で透過する材料を適用し、容器の外部から大気模擬槽内における水素拡散挙動の非接触計測を実現する。

本計測手法の原理的現象であるラマン散乱の概念を図 2-5-1 に示す。

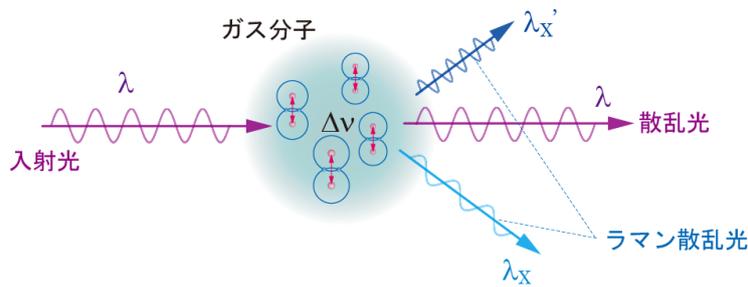


図 2-5-1 ラマン散乱の概念

ラマン散乱は分子による光の非弾性散乱の一種であり、入射光のエネルギーが分子の内部エネルギーに奪われることによって、入射した光の波長と異なる波長の光が散乱する現象である。分子の内部エネルギーは固有の値を有するため、ある特定波長の光の入射に伴い、分子種毎に異なった波長の光が散乱される。ガス検知においては、一般的に分子の振動エネルギー ΔE に対応するラマンシフト $\Delta v = \Delta E/h$ (h : プランク定数) に応じて、入射光波長 λ に対して長波長側に発生する1次ストークス光を利用する。表 2-5-2 に本調査において容器内に存在する水素、窒素について、ラマン散乱に関する各種パラメータを、図 2-5-2 に水素、窒素のラマンスペクトル例をそれぞれ示す。

表 2-5-2、図 2-5-2 に示すように、ラマン散乱光は入射レーザー光波長(355nm)に対して30nm 以上離れた波長に生じる。このため、それぞれの水素のラマン散乱光波長に整合する光学バンドパスフィルタを用いて観測すれば、窒素分子と十分に分離して水素分子のみを検出することができる。

また、ストークス光強度は分子密度に比例するため、検出されたラマン散乱光の輝度から分子密度を計測することができる。一般に、気体のラマン散乱光強度は極めて微弱であるが、水素は比較的強いラマン効果を示す分子種である。

表 2-5-2 ラマン効果に関する水素、窒素の各種パラメータ[2]

分子種 X	ラマンシフト $\Delta v[\text{cm}^{-1}]$	ラマン散乱波長 $\lambda_x[\text{nm}]$	ラマン散乱断面積比 (窒素 : 1)
水素(H_2)	4160	416.5	3.1
窒素(N_2)	2331	387.0	1

※ラマン散乱波長は入射波長 $\lambda=355\text{nm}$ とした場合

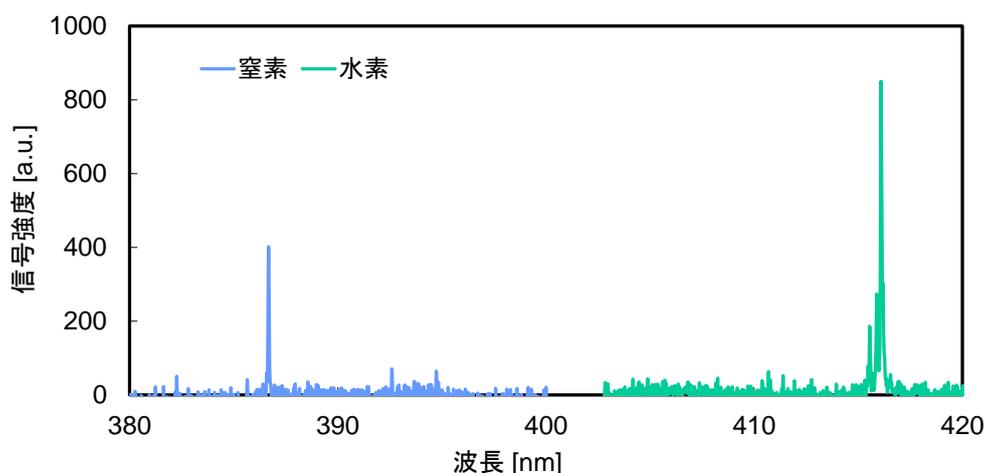


図 2-5-2 同一密度の水素および窒素のラマンスペクトル例

2.5.2 ガス可視化・濃度計測装置の構成

本調査では、前述のラマン散乱光を高感度カメラを用いて画像として捉えることにより、水素拡散挙動を可視化する。図 2-5-3 に本調査に用いるガス可視化・濃度分布計測方法を、表 2-5-3 に構成機器の仕様をそれぞれ示す。

光源に Nd:YAG レーザ第 3 高調波(波長 355nm)を用い、直径 ϕ 6mm レーザ光を石英窓を介し大気模擬槽の地表面上に照射し、容器外部からラマン散乱光を撮像した。ラマン散乱光は励起レーザ光の電場の振動方向に対して直角に最も強く放射される。したがって、レーザ光の偏波面を鉛直方向に設定し、レーザ照射光軸に対して直角方向からラマン散乱光を广角カメラレンズにより集光する配置とし、ラマン散乱光を高効率で検出した。集光した光は、ICCD カメラにより増幅し画像として PC へ出力した。本装置によるガスの可視化領域は、ICCD カメラの視野内にあるレーザ光照射領域である。即ち、レーザ光をシート状に拡大し観測することで、観測領域を拡大することができる。一方で、レーザ光の拡大は光子密度の低下につながり、計測の感度は低下する。このように、本計測手法では可視化領域の拡大と計測の感度がトレードオフの関係となるため、観測対象に合わせ照射ビーム外形の最適化が必要である。本調査では、比較的低濃度の水素挙動を観測するため、レーザヘッドから出力されたビームを整形せずに容器内へ照射し、最も高い感度設定により実験を行った。従って、本装置によって一回の計測により可視化される領域は、レーザ光軸に対し鉛直方向に 6mm となり、レーザ光軸方向の視野については、ICCD カメラの視野によって決まる約 1m となる。また、撮像面に対し垂直方向については、レーザビームの厚み方向の領域で生じたラマン散乱光が積算された値となる。

ラマン散乱光は極めて微弱であるため、計測の際、太陽光や照明光などの外乱光とレーザの散乱光を抑制する必要がある。また、本調査で計測する水素ガスのラマン散乱光を窒素ガスのラマン散乱光から分離する必要がある。ここでは、中心波長 416.1nm、半値全幅 2.0nm の光学バンドパスフィルタを使用することで水素分子のみを選択し、ラマンエッ

ジフィルタを用いてレーザ光波長の散乱光を遮断した。また、外乱光の影響を低減するために、ICCD カメラのシャッタ開放のタイミングをレーザ光のパルス発振と同期させ、ICCD カメラの露光時間をレーザパルスと同程度の 7ns とした。

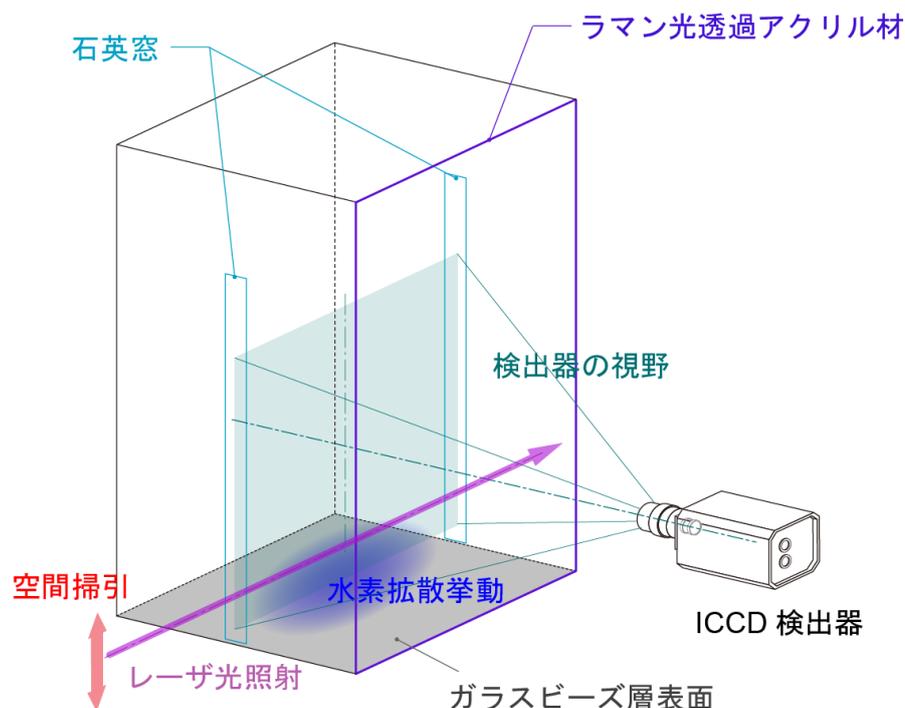


図 2-5-3 大気中における水素ガス可視化・濃度分布計測方法

表 2-5-3 水素ガス可視化・濃度分布計測装置仕様

パルスレーザ装置	
種 別	フラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザ
メーカー/型式	Quantel/CFR400
波 長	355 [nm]
パルスエネルギー	80[mJ](Max)
パルス幅	7[ns]
ビーム外径	6.0[mm]
ビーム拡がり角	<3.5[mrad]
繰返し周波数	30 [Hz]
ICCD カメラ	
メーカー/型式	Princeton Instruments/PI-MAX4:1024f

イメージセンサ	MPP フロントイルミネイテッド CCD
	1024×1024 [pixel]
CCD フォーマット	ピクセル/素子サイズ :
	19×19[μm]/12.4×12.4[mm]
インテンシファイア形式	18mm-Gen III HBf
分解能	16bit
カメラレンズ	
メーカー/型式	Nikon/Ai Nikkor 50mm f/1.2S
焦点距離	50 [mm]
絞り(最大-最小)	f/1.2-f/16
水素ガス用干渉フィルタ	
メーカー/型式	Andover/020FC06-25 4161
透過中心波長/半値全幅	416.1[nm]/2.0[nm]
ラマンエッジフィルタ	
メーカー/型式	Semrock/LP02-355RU-25
レーザ光ブロッキング値	>99.9999[%]
信号処理ソフトウェア	
メーカー/型式	Princeton Instruments /Light Field
平滑化処理	ガウシアン 5×5

2.5.3 ガス濃度の定量化

本計測装置において、ICCD カメラに導入されるラマン散乱光強度 P_R は、

$$P_{ij} = \eta P_{0ij} K G_{ij} \Delta L N \frac{A}{r^2} \sigma e^{-2 \int_0^r [\alpha_L(r') + \alpha_H(r')] dr'} \quad (2.5.1)$$

で表される。ここで、

η : 検出器量子効率

P_0 : レーザ光強度

K : 受光系透過効率

G : 幾何光学的結合効率

ΔL : 検出器が観測する空間領域

A : 受光レンズ開口径

r : 離隔距離

σ : ラマン散乱断面積

N : 分子密度

$T(x)$: 大気透過率

α_L : レーザ波長消散係数

α_H : ラマン波長消散係数

である。添字 i, j は ICCD カメラにおけるフォーマット $i \times j$ の CCD 検出器の単一素子の座標を示す。

式(2.5.1)において、本調査では、観測領域やレーザの伝搬距離が数メートル程度の近距離であるため、消散係数 α を含む減衰項の寄与は極めて低い。したがって、減衰項の乗数を 0 即ち、減衰項を 1 として差し支えない。また、他のパラメータは、試験時の容器材質や可視化装置の配置、構成部品が決まれば、単一の CCD 素子に対しては全て定数となるものである。しかし、主にレーザ光強度や、レンズの収差、CCD 素子感度の個体差等に依存して、感度には空間的な分布が生じる。これを補正する手段として、本調査では、事前に既知濃度の水素ガスによる画像を取得しておき、計測された画像を既知濃度の画像で除することにより、感度分布が補正された水素濃度分布画像を得る手法を用いた。

図 2-5-4 に本装置において、観測部に設置したガスセル内の水素ガスを可視化し、セル内水素濃度を変化させた際の水素ラマン信号強度の変化を示す。計測値はパルス 30shot(時間分解能 1fps)の積算結果とし、水素ラマン画像の中央 5×5 Pixel の平均値とした。

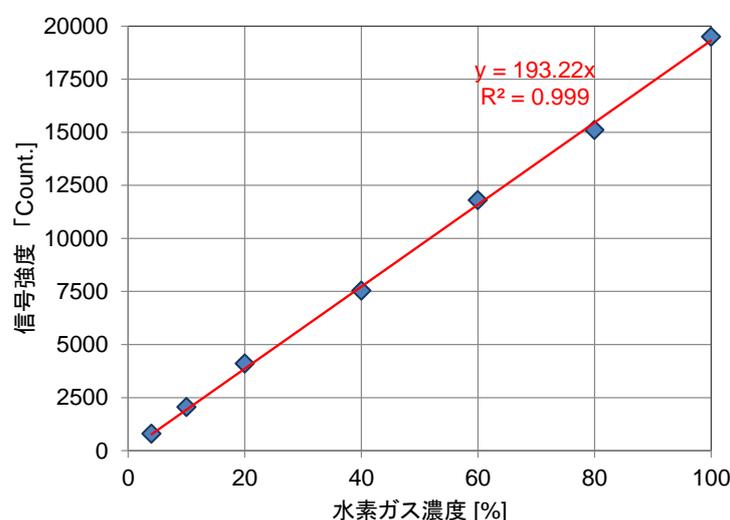


図 2-5-4 ラマン散乱光信号強度の水素濃度依存性

ラマン散乱光信号と水素濃度は良好な線形の相関を示し、0~100%の広い濃度域において線形性が維持されている。高濃度側の計測の限界は、CCD 素子の飽和を示す約 60000 カウントまでとなる。低濃度側の検出限界は、撮像に伴うノイズ信号により決定し、本計

測条件(積算回数)ではノイズ信号強度が 20 カウント以下であるため、S/N 比 2.0 として、検出限界は約 0.2%となる。また、ラマン信号から得られる画像は前述のとおり、主に幾何光学的要因に由来する感度分布をもっており、画像の中心から外側へ向け感度が低下する。用いるカメラレンズや光学フィルタ等の条件により、中心部に対し 30%程度の感度低下が生じる場合がある。一方で、ノイズ成分は、主に電氣的要因に由来するため、観測領域全体に亘り比較的均一に生じる。これらを勘案し、本装置における ICCD カメラ観測領域全域に亘っての検出限界は 0.4%程度とするのが妥当である。このように、本手法では事前取得した検量線からガス濃度を特定することができる。なお、本手法では、観測対象や装置の配置が同一であれば、同一の検量線を用いることができるため、事前取得した検量線を用いて濃度計測に反映させた。

本計測において、カメラレンズに導入されたラマン散乱光は ICCD カメラ内部のイメージンシファイア (以下 I.I.) の光電面で電子に変換・増倍された後、蛍光面において再度光に変換され CCD 素子によって検出される。ICCD カメラによる微弱光の検出では、計測環境にかかわらずこれらの検出過程において、離散的なノイズ成分が恒常的に発生する。したがって、良好な可視化画像及び濃度分布の取得には、離散したノイズの影響を低減し、かつラマン散乱光の空間分解能および輝度分解能を損なわないフィルタ処理方法が必要となる。

ここでは以下の手法により水素ガスの空間濃度分布を評価した。まず、I.I.によるノイズ成分を除去するために、取得画像に空間的な平滑化処理として 5×5 ガウシアンフィルタを適用した。図 2-5-5 に用いたガウシアンフィルタのパラメータを示す。

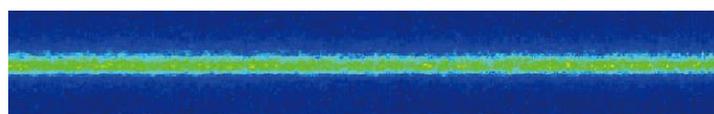
$\frac{1}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{6}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{1}{256}$
$\frac{4}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{4}{256}$
$\frac{6}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{36}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{6}{256}$
$\frac{4}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{4}{256}$
$\frac{1}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{6}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{1}{256}$

図 2-5-5 5×5 ガウシアンフィルタマスクパラメータ

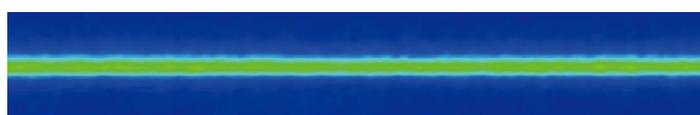
ガウシアンフィルタは各要素の和が 1 となるように重み付けされており、画像処理におけるノイズ除去手法として一般的に用いられるものである。図 2-5-6 に水素ガスのラマン散乱光画像へのガウシアンフィルタ適用画像例を示す。図 2-5-6(a)についてみると、背景領域においても離散化した輝点を確認される。これは前述の I.I.によるノイズ成分であり、熱雑音により発生した光電子が増倍され、輝点として画像に反映されたものである。このノイズは、同様に水素ガスのラマン散乱光画像における水素ガス分布領域の輝度にも重畳

されている。これに対し、図 2-5-6(b)についてみると、平滑化処理を適用することで離散した輝点が大きく減少し、輝度の分布をより連続的に観測できることがわかる。

以上の手法を用いて、ガスのラマンイメージから濃度分布の定量化を行った。これによる本試験における濃度分布計測の性能は、検出限界(水素)0.4%、時間分解能 1 秒(1FPS)である。



(a) 水素ガスのラマン散乱光画像 (フィルタ前)



(b) 水素ガスのラマン散乱光画像 (フィルタ後)

図 2-5-6 水素ガスのラマン散乱光画像へのガウシアンフィルタ適用画像例

2.6 実験装置構成

以上、前節までに示した、本調査における実験装置の各要素を統合した、全体の装置構成を図 2.6.1 に示す。アクリル容器内に配置されるセンサは、

- ・ 地中水素ガス濃度計測用：気体熱伝導式ガスセンサ
- ・ 地中壁面モニタリング用：Mg-Ni 薄膜
- ・ 保安監視用：酸素センサ、気体熱伝導式ガスセンサ(水素センサ)
- ・ 容器内環境監視用：温度センサ、圧力センサ、湿度センサ

であり、これらの出力とガス供給に係る温度、圧力、流量センサ、バルブ開の出力を 3 台のデータロガーにより記録した。用いたセンサ及び記録計の仕様を表 2.6.1 に整理した。また、ICCD カメラによる大気中水素ガス可視化画像は、専用の PC に画像として記録した。

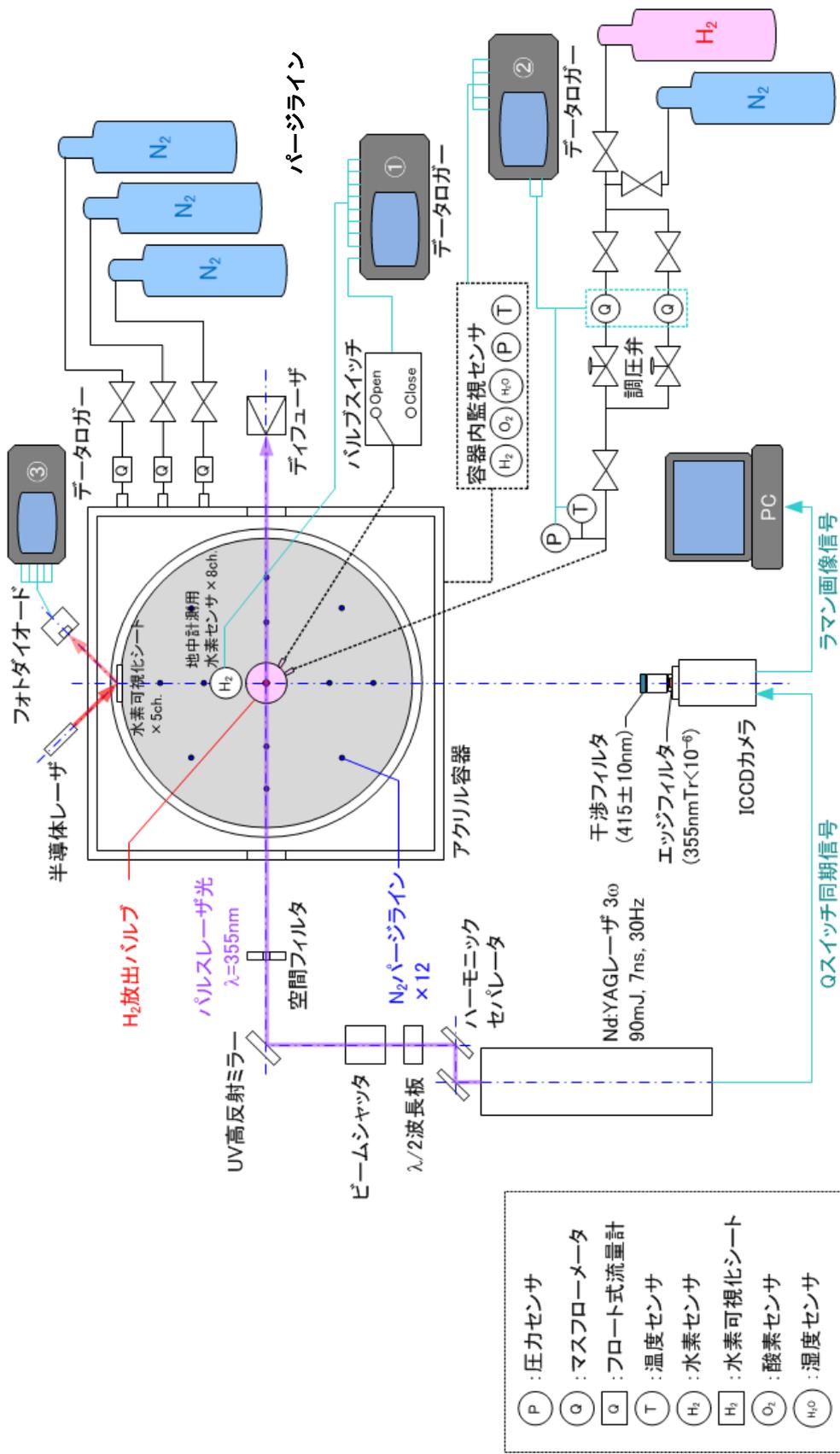


図 2-6-1 実験装置の全体構成図

表 2-6-1 実験装置に用いた機器の仕様

名 称	型 式 (メーカー)	主な仕様
流量計① (水素用)	8500MM-0-2-1/20SLM (KOFLOCK)	流量レンジ：0～20L/min センサ方式：熱式巻線センサ 測定精度：±1.0%FS
流量計② (水素用)	8550MM-0-2-1/60SLM (KOFLOCK)	流量レンジ：0～60L/min センサ方式：熱式巻線センサ 測定精度：±1.5%FS
流量計③ (水素用)	MQV0200 (Azbil corporation)	流量レンジ：0～200L/min センサ方式：熱式流速センサ 測定精度：±2.0%FS
流量計④ (窒素用)	8550MM-0-2-1/150SLM (KOFLOCK)	流量レンジ：0～150L/min センサ方式：熱式巻線センサ 測定精度：±1.5%FS
流量計⑥ (窒素用)	P-062-A0300-L0 (東京計装)	流量レンジ：5～50L/min センサ方式：フロート式 測定精度：±5.0%FS (計測ポイント)
圧力センサ (バルブ部)	KP15-17G (長野計器)	圧力レンジ：0～20kPa センサ方式：感圧素子 測定精度：±0.35%FS
圧力センサ (天井部)	KP15-17G (長野計器)	圧力レンジ：±50Pa センサ方式：感圧素子 測定精度：±0.25%FS
デジタル微差圧計	GC62 (長野計器)	圧力レンジ：±50Pa センサ方式：シリコン・キャパシタンス 測定精度：±1.5%FS (差圧表示)
温度センサ	KT6YA (CHINO)	K 熱電対
酸素センサ	OC-6B (光明理化学工業)	検知範囲：0～100% センサ方式：ガルバニ電池式 応答時間：90%10 秒以内
湿度センサ	HSHCAA114A (アルプス電気)	検知範囲：0～100%RH センサ方式：静電容量型 測定精度：±5.0%RH
データロガー	Midi LOGGER GL820	電圧測定範囲：20～50V、1-5V/FS

(データ収集)	(GRAPHTEC)	熱電対測定範囲：-200<TS≤1370℃ 湿度測定範囲：0～100%
データロガー (容器内監視)	Midi LOGGER GL220 (GRAPHTEC)	電圧測定範囲：20～50V、1-5V/FS 熱電対測定範囲：-200<TS≤1370℃ 湿度測定範囲：0～100%
データロガー (水素可視化シート)	メモリハイロガーLR8400 (日置電機)	電圧測定範囲：±10mV～±100V、1-5V 熱電対測定範囲：-200℃～2000℃ 湿度測定範囲：5.0～95.0%RH

3. 実験結果および考察

本章では、地中における水素漏洩量の計測(流量計測)と、地中および大気中における水素拡散挙動計測(濃度計測)の実験結果を示し、これらの結果から、地中における水素漏洩量や地中および大気中における水素拡散挙動の本質的な特徴について考察した。

3.1 地中における水素漏洩量の計測

3.1.1 実験方法

地中における水素漏洩量の計測方法を図 3-1-1 に示す。

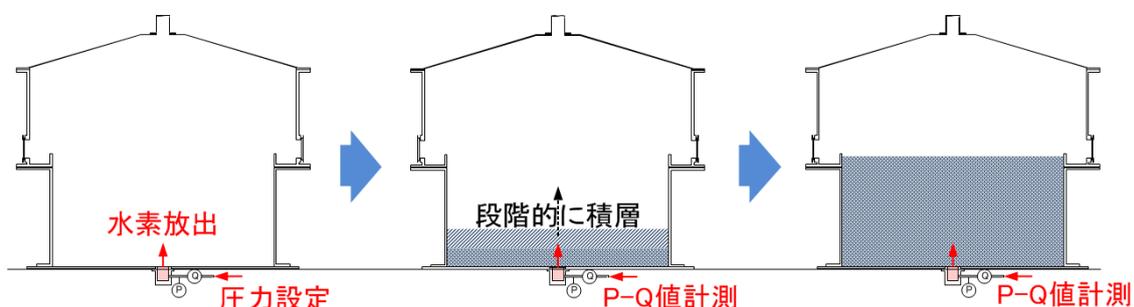


図 3-1-1 水素漏洩量の計測方法

土壌試料を充填していない空の容器内に、所定条件の放出口から水素を放出する。この時、水素の供給圧はバルブユニット直近に配置した圧力計の指示に従い、圧損による設定誤差を抑える。これにより、バルブユニットに取り付けた放出口面積と供給圧力から定まる流量で水素が開放空間に放出される。次に、同一の供給圧力設定にて容器内地中模擬槽にガラスビーズを充填し水素を放出し、同様に流量を計測する。これらの計測を、充填するガラスビーズの高さを 0mm、50mm、100mm 以上は 100mm 毎に 500mm まで変化させ、土壌試料の積層による流量および圧力の変化を観測した。

3.1.2 実験結果

地中における水素漏洩量計測の実験結果を図 3-1-2～図 3-1-13 に示す。供給圧力のガラスビーズ高さ依存性は、各試料粒径、供給圧力、について 4 種の放出口形状の結果を併記している。流量のガラスビーズ高さ依存性は、同様に整理しているが、比較のため、縦軸をガラスビーズがない場合の流量と計測値の比で表記した。

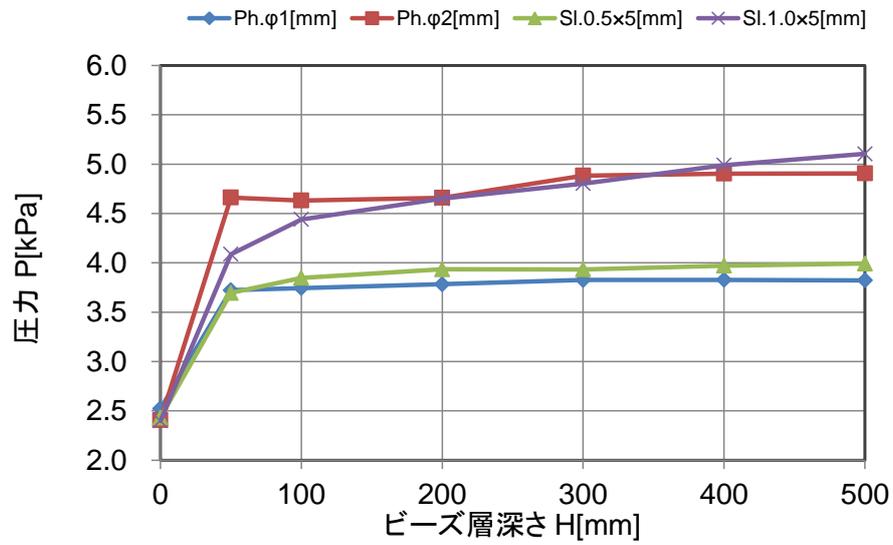


図 3-1-2 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa)

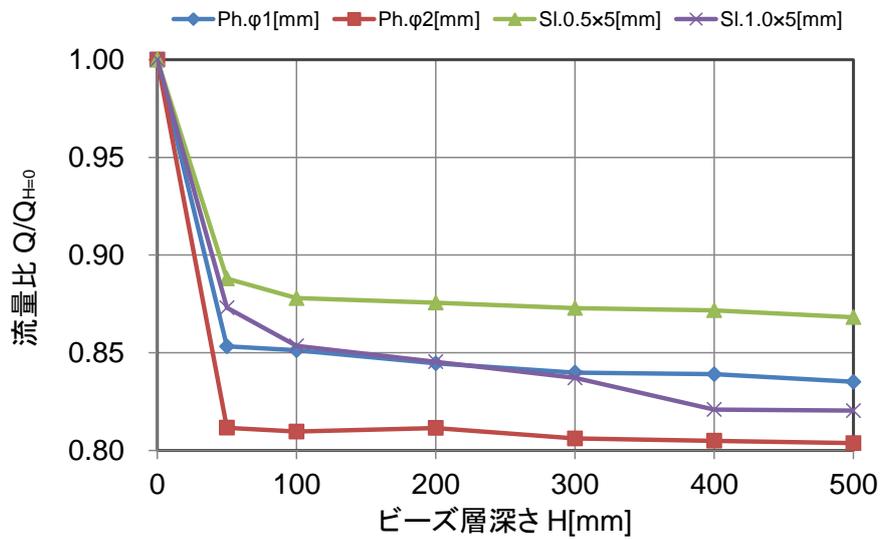


図 3-1-3 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa)

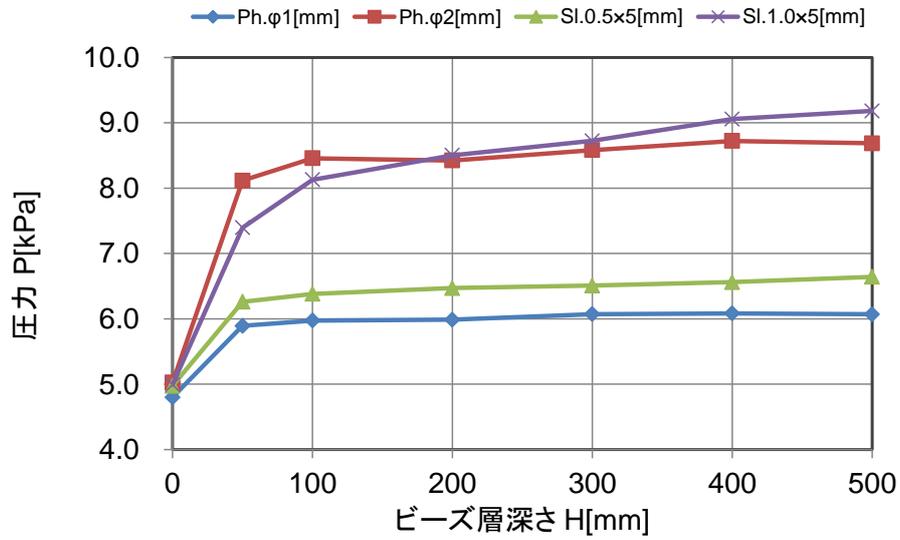


図 3-1-4 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa)

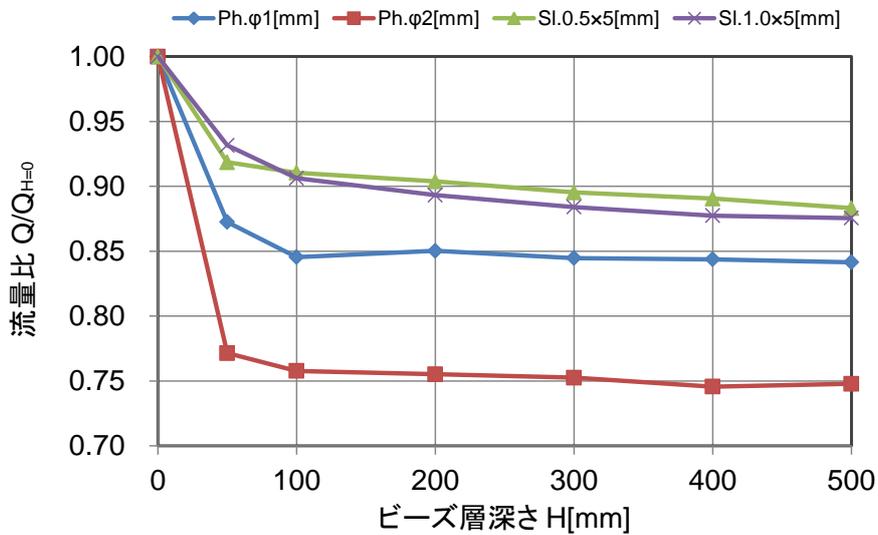


図 3-1-5 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa)

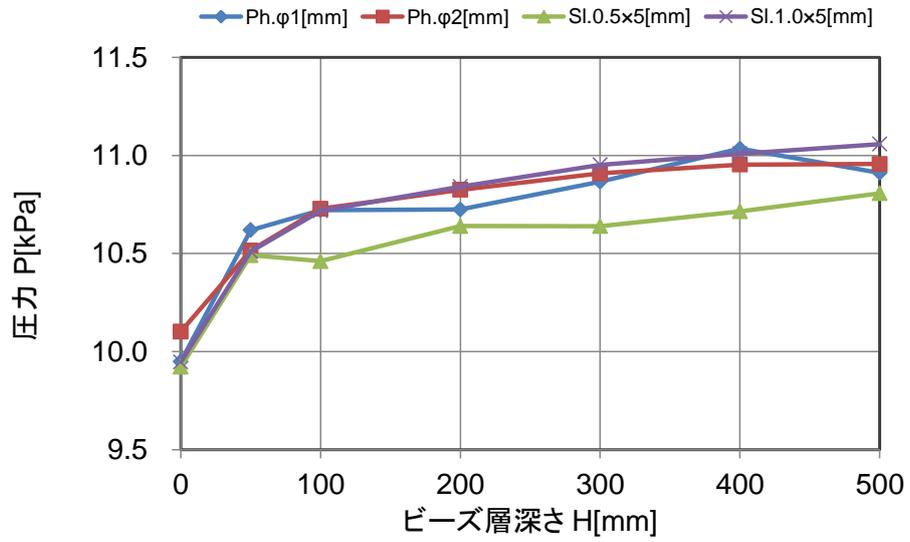


図 3-1-6 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 10.0kPa)

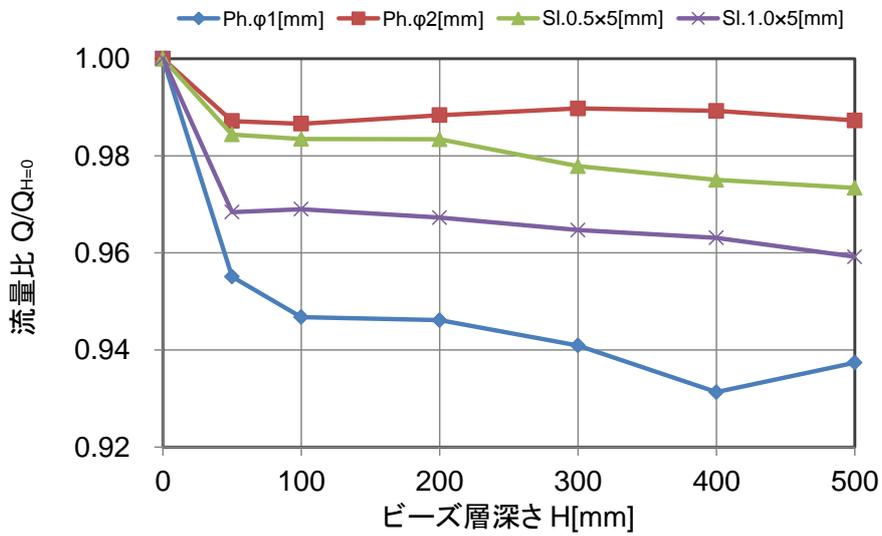


図 3-1-7 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 10.0kPa)

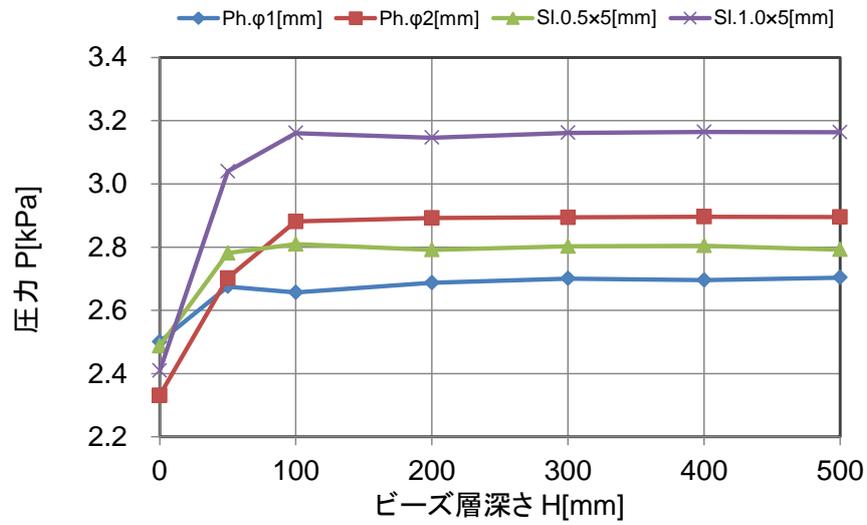


図 3-1-8 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa)

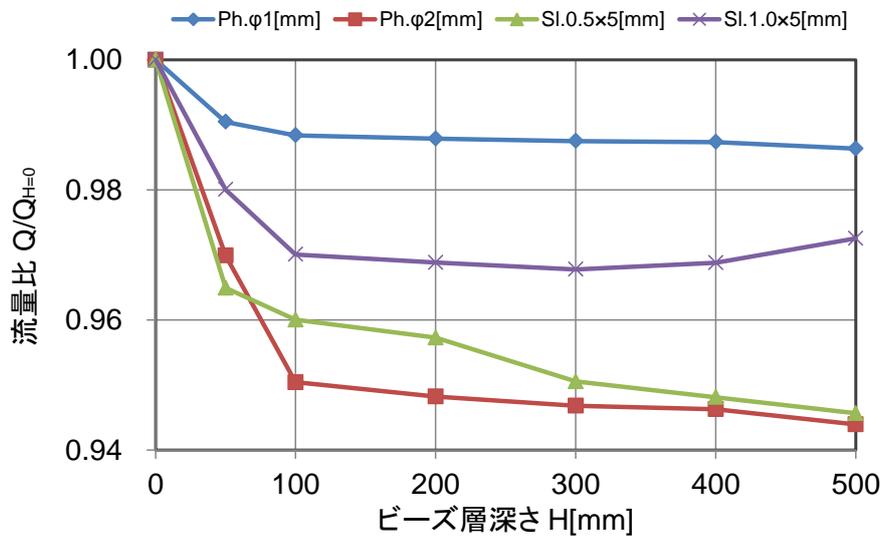


図 3-1-9 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa)

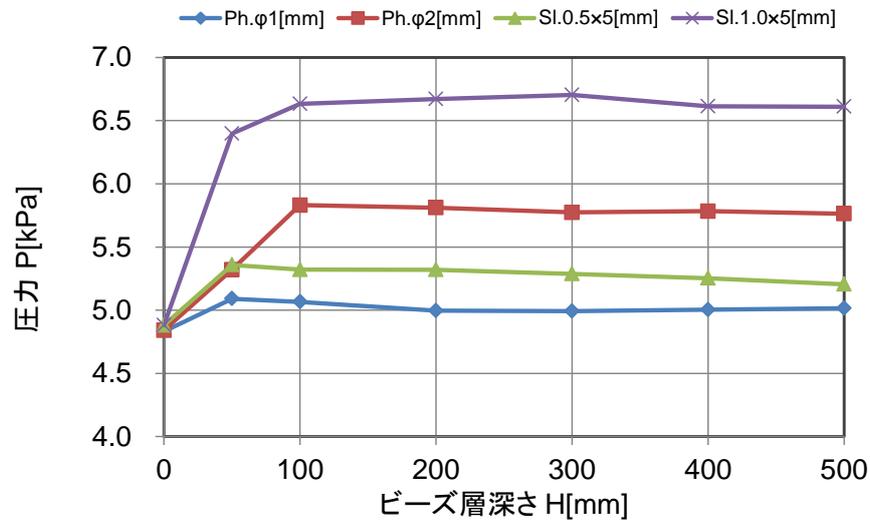


図 3-1-10 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa)

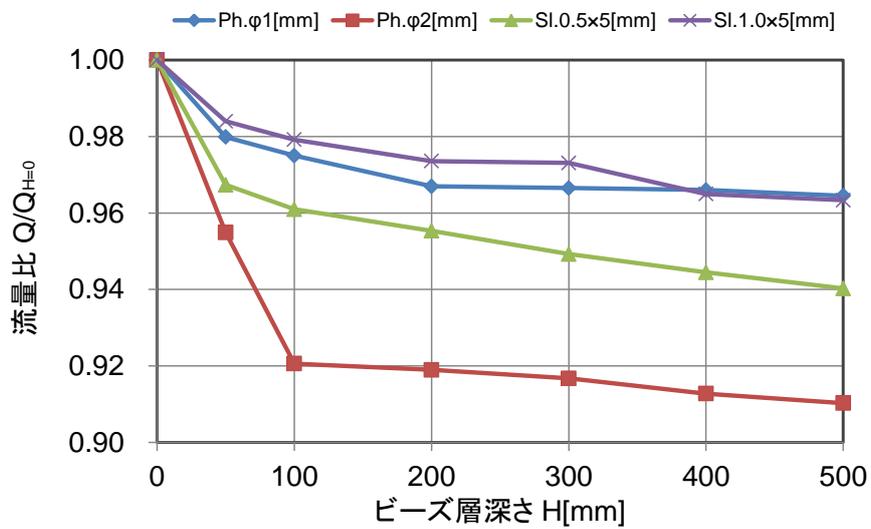


図 3-1-11 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa)

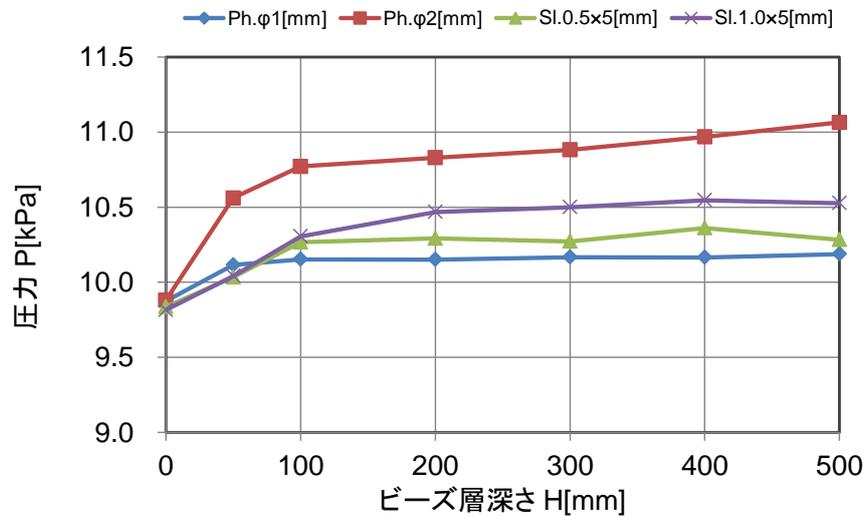


図 3-1-12 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 10.0kPa)

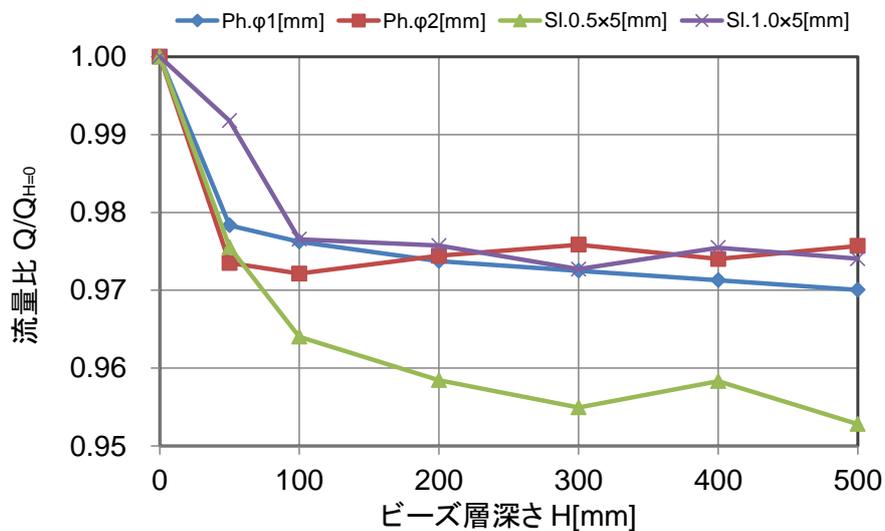


図 3-1-13 水素漏洩量計測結果
(土壌試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 10.0kPa)

3.1.3 考察

前項の実験結果に基づき、土壌試料による水素漏洩量の変化について考察する。前項の結果を土壌試料の中心粒径ごとにまとめた供給圧力の変化を図 3-1-14、図 3-1-15 に流量の変化を図 3-1-16、図 3-1-17 にそれぞれ示す。各データは、ビーズ層の高さ 0mm での圧

力が供給圧力条件であり、凡例に放出口形状とビーズがない場合における流量を併記した。

土壌試料の堆積に伴い、いずれの条件においても圧力が上昇する。また、圧力の上昇は、ビーズ層高さの増加に伴い、初期に急峻に変化し、変曲点を経て緩やかな勾配へと推移する。供給圧力の増加(流量の増加)に従い、変曲点前後の勾配の変化は小さくなると共に、ビーズ層がない場合における設定圧力からの変化率も減少していることがわかる。即ち、圧力が上昇するほど、気体の流れに対する土壌の抵抗体としての作用が低下する。

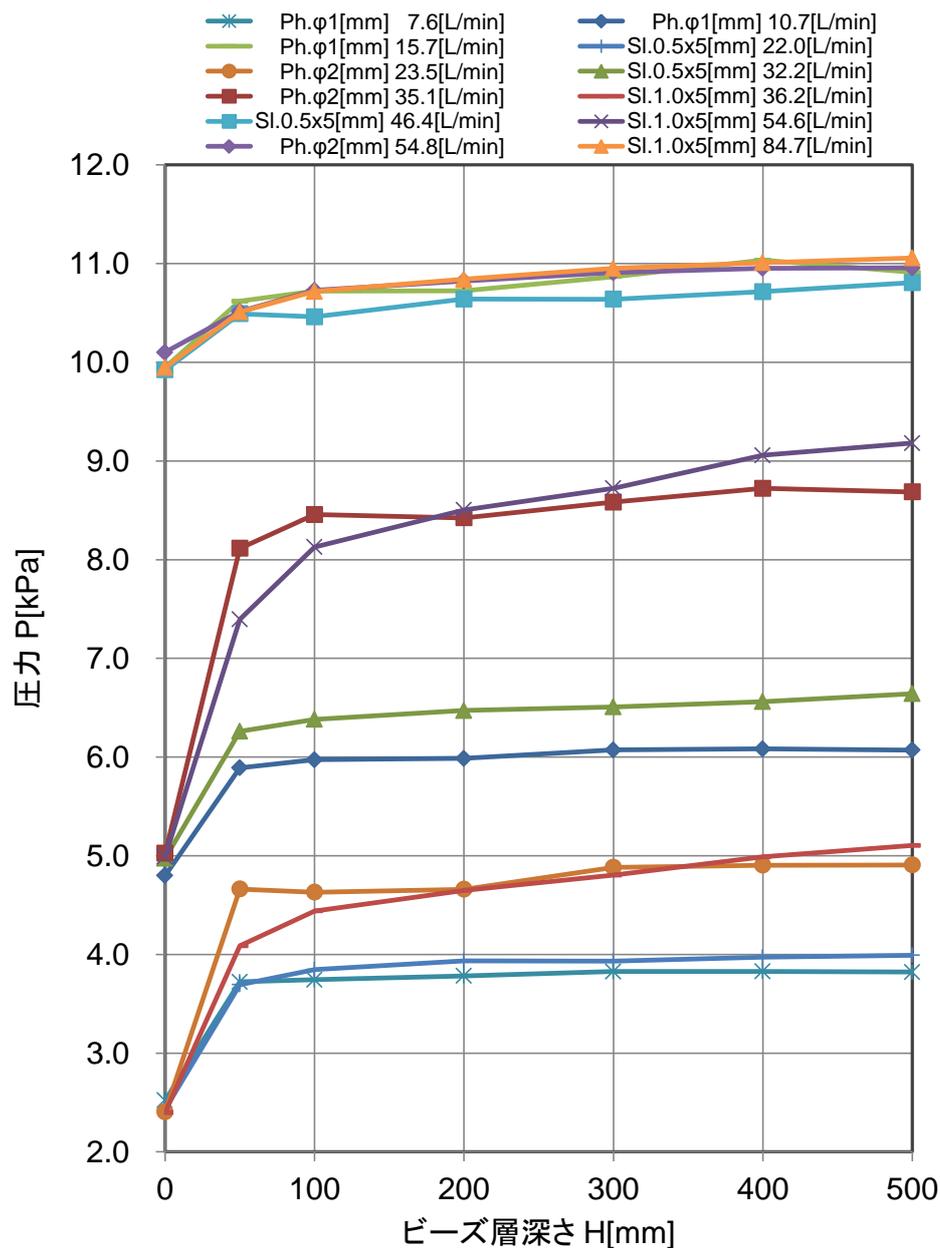


図 3-1-14 圧力の土壌深さ依存性 (試料中心粒径 512μm)

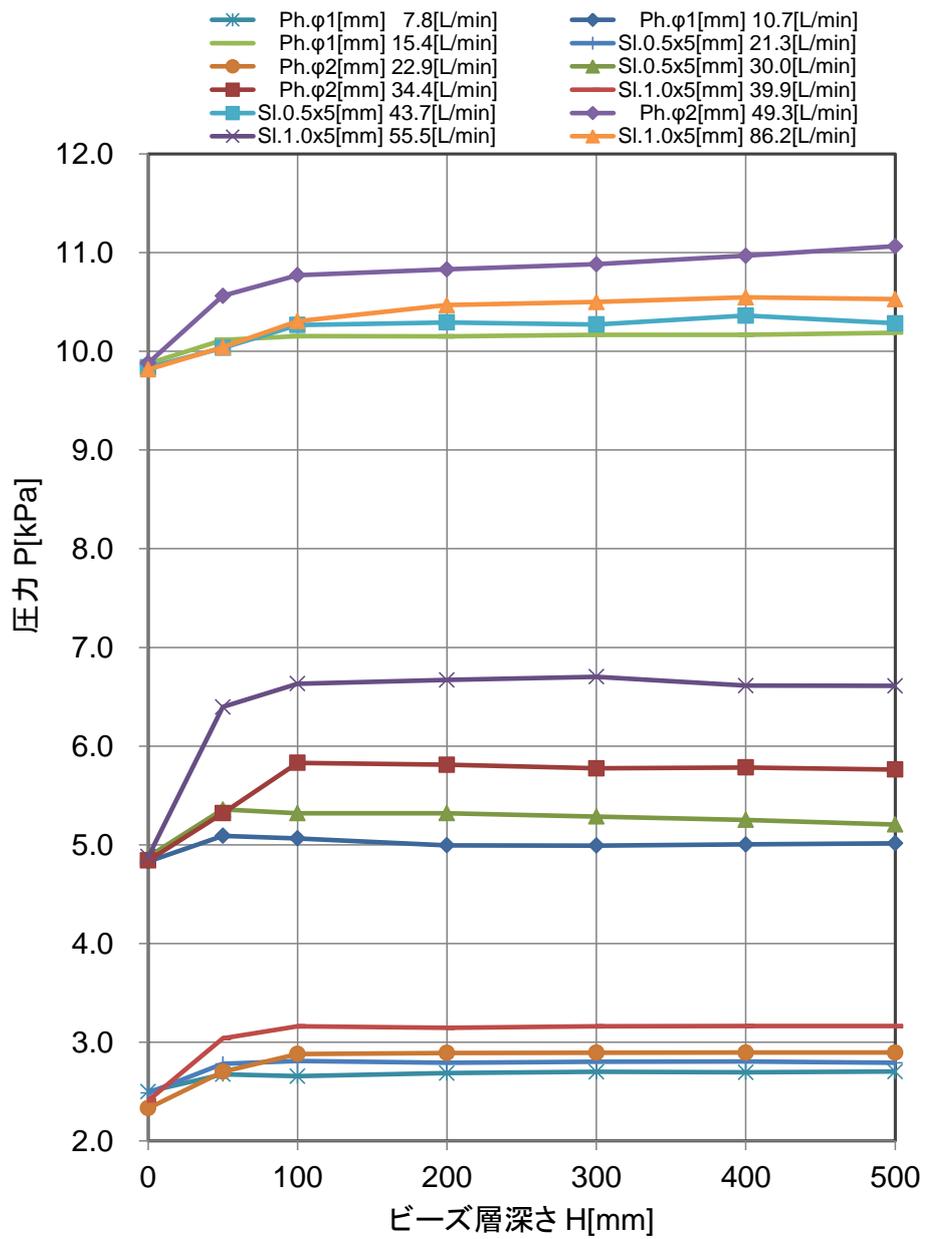


図 3-1-15 圧力の土壌深さ依存性 (試料中心粒径 1200 μ m)

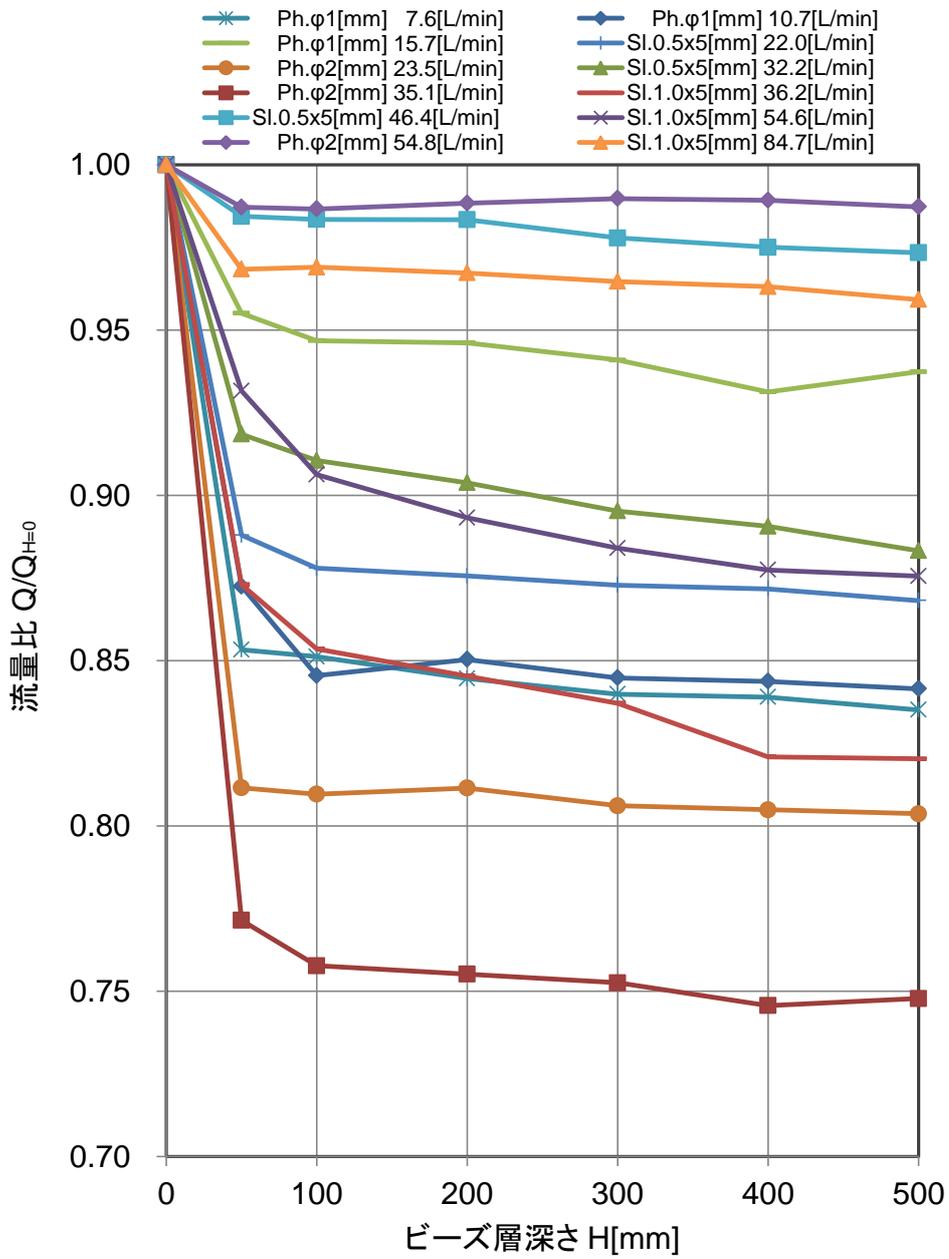


図 3-1-16 流量変化率の土壌深さ依存性 (試料中心粒径 $512\mu\text{m}$)

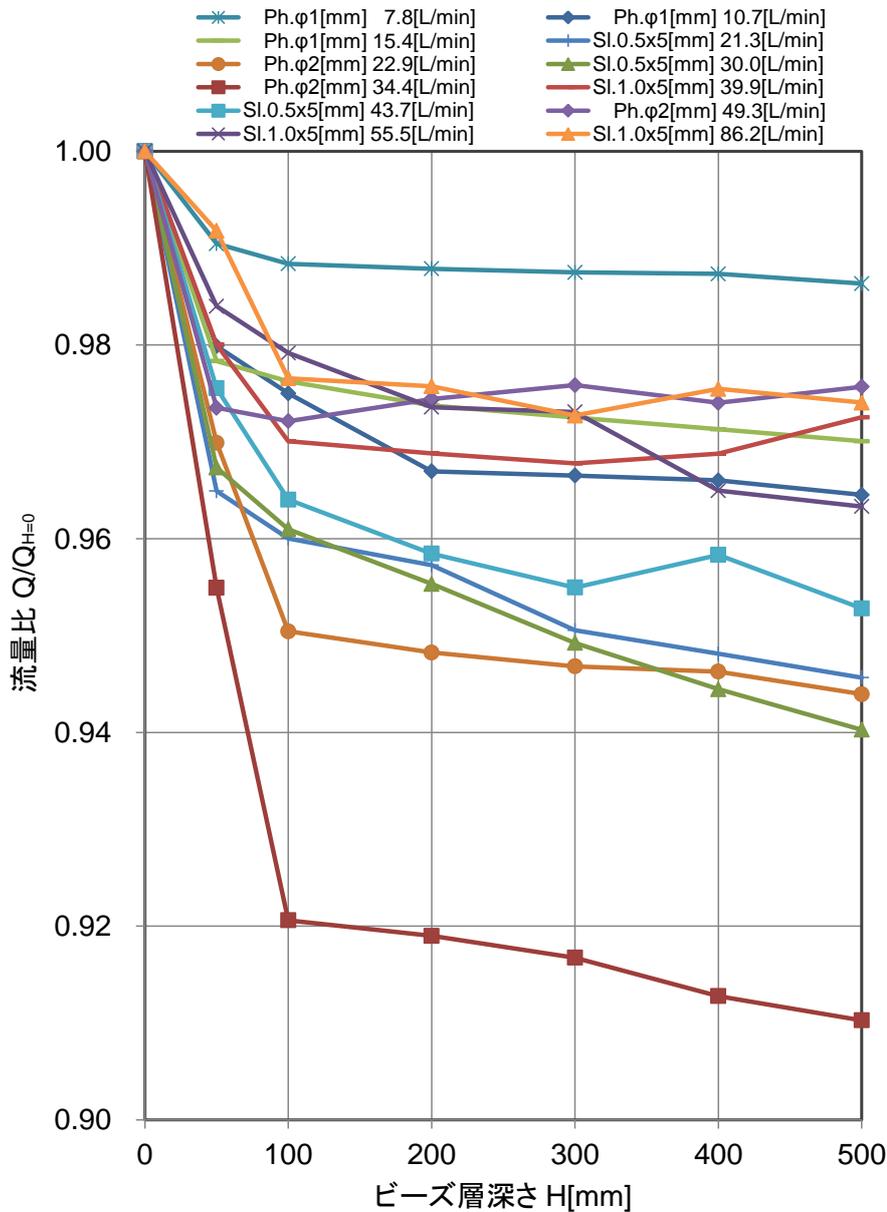


図 3-1-17 流量変化率の土壌深さ依存性 (試料中心粒径 1200 μ m)

土壌試料の中心粒径について比較すると、全体的に土壌試料の有無による圧力変化率が減少していることがわかる。これは、透気係数の違いによるものであると考えられ、ガス漏洩時、土壌が気体の流れに対する抵抗として働き、中心粒径 1200 μ m のガラスビーズは、相対的に抵抗体としての機能が低いことを示している。反対に、より透気係数の低い環境であれば、これらの挙動が一層顕著に観測されるものと考えられる。

図 3-1-16、図 3-1-17 に示した流量の変化について、ここでは比較のため初期流量からの変化率で表記している。いずれの条件についても、土壌の存在により流量が低下する。

圧力の場合と同様に、流量の低下は 100mm 程度の浅い堆積において急峻に変化し、変曲点を経て緩やかな勾配へと推移する。これらの定性的な挙動から、流量の低下は、土壌の堆積が比較的浅い段階で生じ、変曲点を経た後は、土壌の厚みに対する流量の変化は僅かとなる。即ち、少量の土壌の存在で水素の流れに対する抵抗としての作用は強く生じるものの、変曲点後の変化は、大量の土壌が堆積していたとしても抵抗としての作用の増加は少ないものと考えられる。土壌試料粒径(透気係数)で比較すると、中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ において流量の変化率が大幅に少ないことがわかる。この点についても、圧力の場合と同様の要因であるものと考えられる。なお、圧力の変化と比較して流量の変化は、全体的な挙動は一致しているものの、値として圧力などの設定値に対する相関が見えにくいといった結果となっている。特に試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ の結果において顕著であるが、これは、初期流量に対する変化量が微小であることから、マスフローメータの保証精度から外れているケースがあることに由来すると考えられる。したがって、流量の変化については定性的な考察に留め、以下圧力の変化を中心に、考察を加える。

図 3-1-14～図 3-1-17 の結果によると、圧力および流量の土壌がない場合に対する変化率は、設定圧力、放出流量、放出口面積のそれぞれに相関がみられる。したがって、これらの特性は、いずれのパラメータにも寄与する流速(土壌試料がない場合の大気中における流速)によって各実験条件を統一して整理できる。図 3-1-18、図 3-1-19 に圧力変化率を土壌試料を 500mm 積層した場合の圧力と初期の設定圧力の比、流量変化率を同様の場合の比として、それらの大気中での流速で整理した結果をそれぞれ示す。

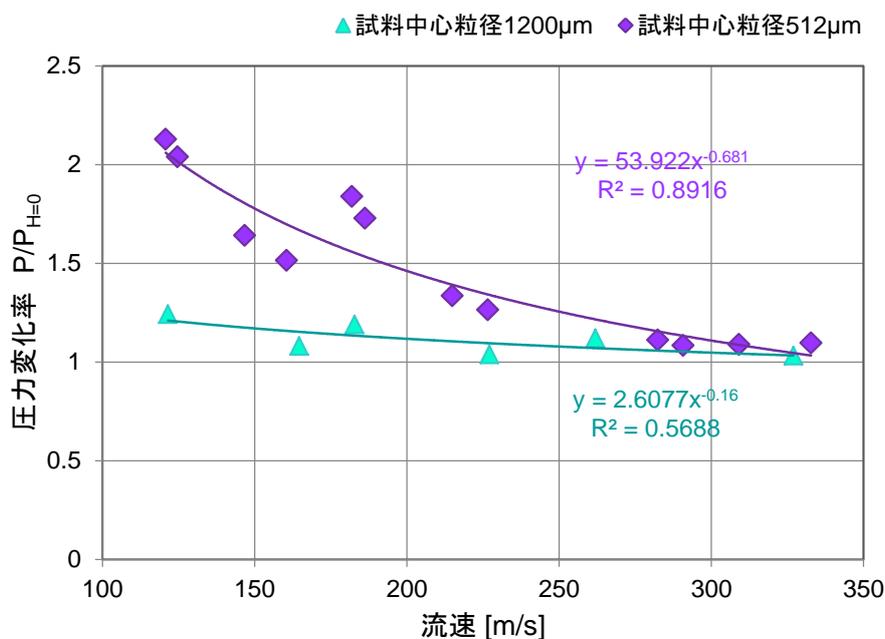


図 3-1-18 圧力変化率の大気中流速依存性

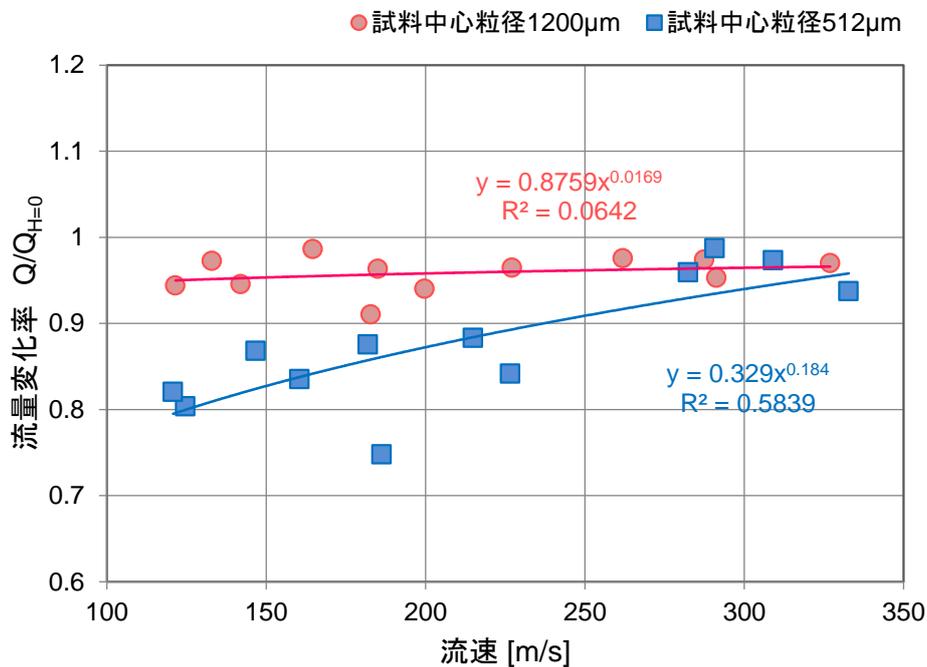


図 3-1-19 流量変化率の大気中流速依存性

図 3-1-18 および図 3-1-19 における横軸の流速は、各実験条件における土壌試料がない場合における流量と放出口面積から求まる、大気中における流速の値を示している。

図 3-1-18 では、いずれの土壌試料の場合においても、流速と圧力変化率の間に高い相関が認められる。流速が低いほど、土壌の影響は強く生じ、緩やかな流れであればある程、急激に圧力が上昇する。流速が速くなると圧力変化率は 1 に漸近し、土壌の存在による影響が限りなく少なくなっていることがわかる。近似式はデータの傾向と圧力変化率が厳密に 1 或いはそれ以下になることはないと考えられることを併せ、ここでは累乗近似としており、いずれも良好な相関係数を示している。土壌試料中心粒径との関係、即ち透気係数による差異は顕著であり、両条件の透気係数に約 5.6 倍の大きな開きがあることにも符合する。中心粒径 1200 μ m の場合は近似曲線が水平に近付き、土壌試料による流れに対する影響が相対的に小さいことを示している。真砂土など、実際に用いられる土壌試料は、一般に転圧が施され水分が含まれることなどを勘案すると、透気係数は粒径 512 μ m の場合からさらに小さいものと考えられるため、圧力の上昇がより顕著に観測されることが予想される。

図 3-1-19 は流量比について同様に整理したものであるが、前述のとおり、変化量の絶対値が流量に対し微小である条件が多く、比較的バラツキが大きい結果となっている。試料中心粒径 ϕ 1200 μ m の場合について、より顕著であり、これは同試料の堆積による抵抗とし

での効果が小さい、即ち、流量の観点から試料中と大気中における放出とでは顕著な差異が生じないことを意味している。他方、中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ の場合は良好な相関が認められ、圧力変化率の場合と同様の理由から累乗近似とした場合、高い相関係数が示された。

以上から、本調査の範囲において、大気開放状態に対する土壌試料の存在による水素漏洩における流量変化率と圧力変化率は大気開放条件下における水素流速により整理できることが明らかになった。

3.1.4 まとめ

本節では、各種放出口形状、供給圧力、土壌試料中心粒径の条件下において、土壌試料がない大気開放時の水素放出流量および圧力と、土壌試料の積層深さを変化させた場合における水素放出流量および圧力を計測し、以下の結論を得た。

- ・ 土壌内において水素漏洩が生じた場合、大気開放条件下における水素漏洩時に対し、圧力が上昇し、流量が低下する。
- ・ 圧力と流量におけるこれらの変化は、土壌の積層が薄い段階で生じ、土壌層厚さの増加に対し早い段階で変曲点へと至る。変曲後は、土壌の積層に対し初期と比較して極めて緩やかな変化へと移行する。
- ・ これらの変化を、大気開放時の水素漏洩流量および圧力に対する変化率としてまとめると、各条件における大気開放時の水素漏洩流速により整理することができる。
- ・ 流量変化率と流速、圧力変化率と流速は、いずれも累乗近似曲線で良好な相関性を示すことから、これらの変化が緩やかな流れにおいてより顕著に現れ、速い流れであるほど土壌の影響をほとんど受けなくなる性質があると言える。
- ・ 土壌試料中心粒径(透気係数)に対しても条件が2パターンではあるものの、明らかな相関があるものと推定される結果であり、実際に土壌試料として使用される真砂土等の環境においては、より透気係数の低い条件であることから、これらの現象が顕著に現れるものと予想される。
- ・ 本調査では、水素放出量、土壌の積層高さなど一定の制約の下、計測した結果を整理し、水素漏洩時における流量および圧力変化を観点とした本質的な特性を示すことができた。本成果を参考に、土壌試料の条件等を更に拡張し、実測データを整備することで、実フィールドにおいて得た透気係数の実測値から、水素漏洩時における地中水素漏洩量の予測等につながる有用なデータベースが整備できる可能性がある。

3.2 地中における水素拡散挙動の計測

本節では、地中模擬層内の土壌試料中に多点配置した気体熱伝導式水素ガスセンサによる地中水素ガス濃度の計測結果を示すと共に、地中に漏洩した水素ガスの本質的な挙動について考察した。

3.2.1 水素ガスセンサの配置

本調査における地中水素ガス濃度計測では、気体熱伝導式ガスセンサを直接土壌試料中

に埋設する。センサ素子は、直径 15mm 高さ 20mm 程度の体積を有する。地中模擬層の容積が直径 980mm 高さ 520mm であり、容器のスケールに対しセンサの体積が比較的大きく、センサの配置による地中における水素ガス拡散挙動への干渉が懸念された。したがって、ここでは、埋設するセンサの数を最小限に抑え、代表点における水素ガス濃度の継時変化を計測すると共に、センサ同士の配置を水平面内或いは鉛直方向で互いに間隔をとって配置することにより水素拡散挙動への影響を抑制した。地中水素ガス濃度計測におけるセンサの配置を図 3-2-1 に示す。

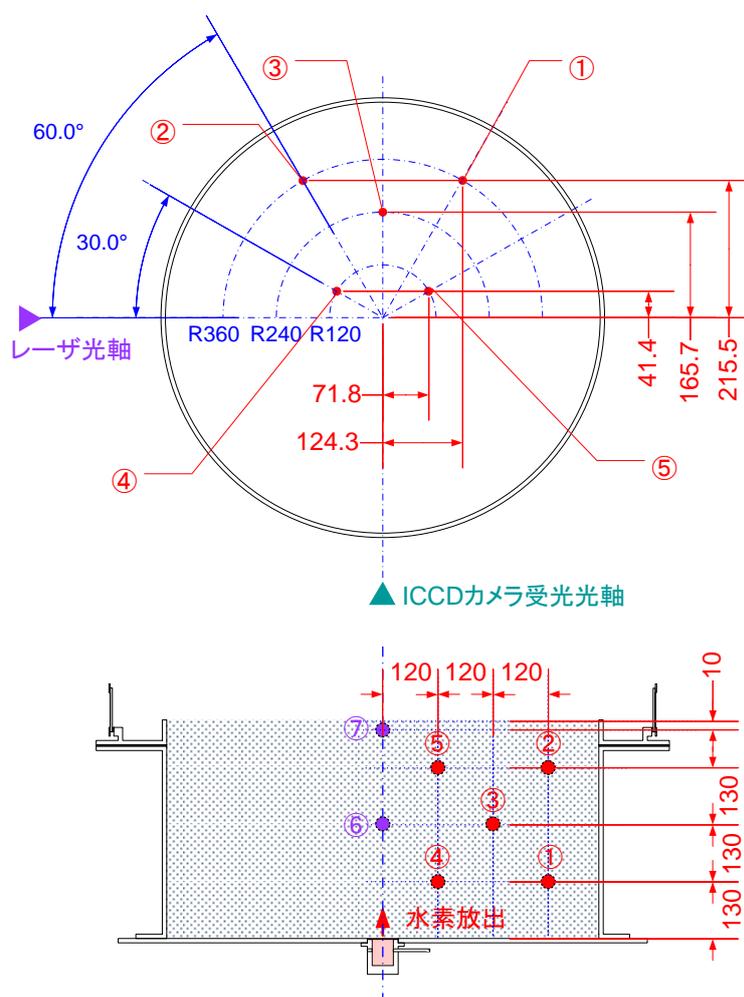


図 3-2-1 地中水素ガス濃度計測におけるセンサの配置

図 3-2-1 において、上図は地中模擬層内センサ配置の平面図である。本実験では、地中水素ガス濃度計測と同時に、大気中におけるレーザ計測による水素ガス濃度計測を行うため、ICCD カメラ側へのセンサの配置は、ラマン画像撮影時に外乱光を発生させる可能性があるため、センサの配置はレーザ光軸を中心に、ICCD カメラ設置方向の反対に位置す

る半円筒内が適している。また、同様の理由によりレーザ光軸直下への配置も避けることが望ましい。したがって、容器中心を起点に、 30° 毎に敷いた放射線と、半径方向に等間隔で敷いたコンターとの交点において、互いに間隔を確保できる 5 点を選定した。また、深さ方向は、それぞれ図 3-2-1 下図に示すように設定し、センサ同士の間隔を更に確保すると共に、観測する挙動が軸対象であると仮定して、側面から見た観測位置が系全体をカバーできるように配置箇所を選定した(計測点①～⑤)。加えて、放出口直上である容器中心軸上において、土壌試料深さ方向の中心と、地表面から 10mm の位置にセンサを配置した(計測点⑥、⑦)。したがって、地中における水素濃度の計測点は計 7 か所となる。なお、計測点①～⑤については同時計測を行い、⑥、⑦については、地中水素拡散挙動への影響が避けられないと予想されたため、それぞれ個別に埋設し実験を行った。

図 3-2-2 にガラスビーズ(中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$)を充填した容器外観を示す。第 2 章において述べたように、ガラスビーズを用いる場合転圧による締固めの効果は認められず、積層するのみで、最も密な状態が実現される。地表面はビーズ層表面の凹凸によるレーザ計測への干渉を避けるため、十分平坦に整えた。

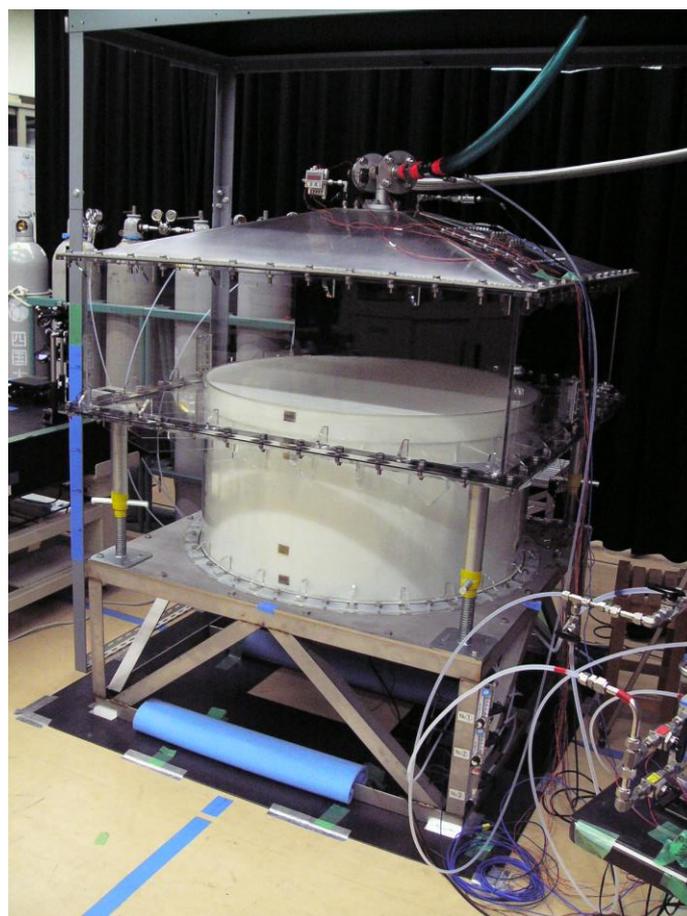


図 3-2-2 ガラスビーズを充填した容器の外観

3.2.2 地中水素濃度計測結果

前述の配置により表 2-1-1 に示した条件下において実施した地中水素ガス濃度計測結果を図 3-2-3～図 3-2-10 にそれぞれ示す。各グラフは、表 2-1-1 に示す 1 条件における計測点 7 か所における水素ガス濃度の継時変化である。時間 0[s]はバルブ開放の瞬間とした。また、前述のとおり計測点⑥及び⑦は個別に実験を行った結果を併せて表記している。いずれの条件についても、立ち上がりが比較的急峻な濃度上昇を示し、変曲点を経て緩やかな変化へと推移する傾向にある。

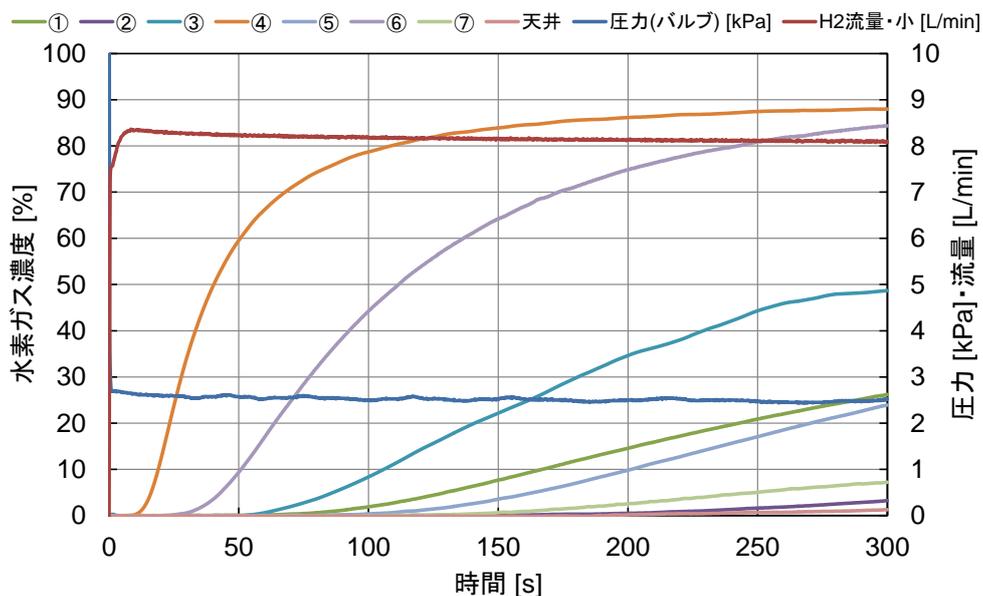


図 3-2-3 地中水素ガス濃度計測結果
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

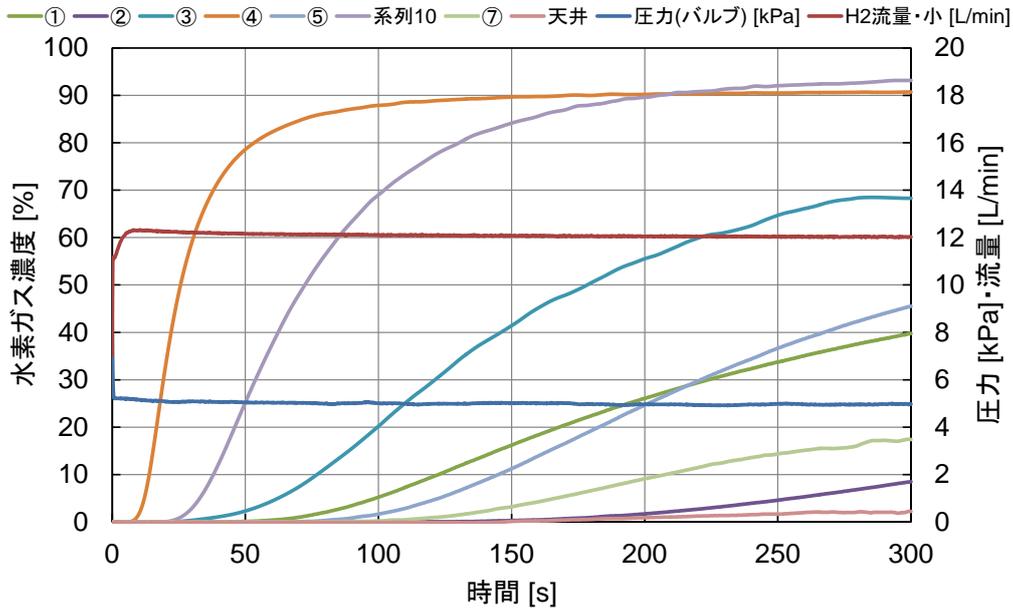


図 3-2-4 地中水素ガス濃度計測結果
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

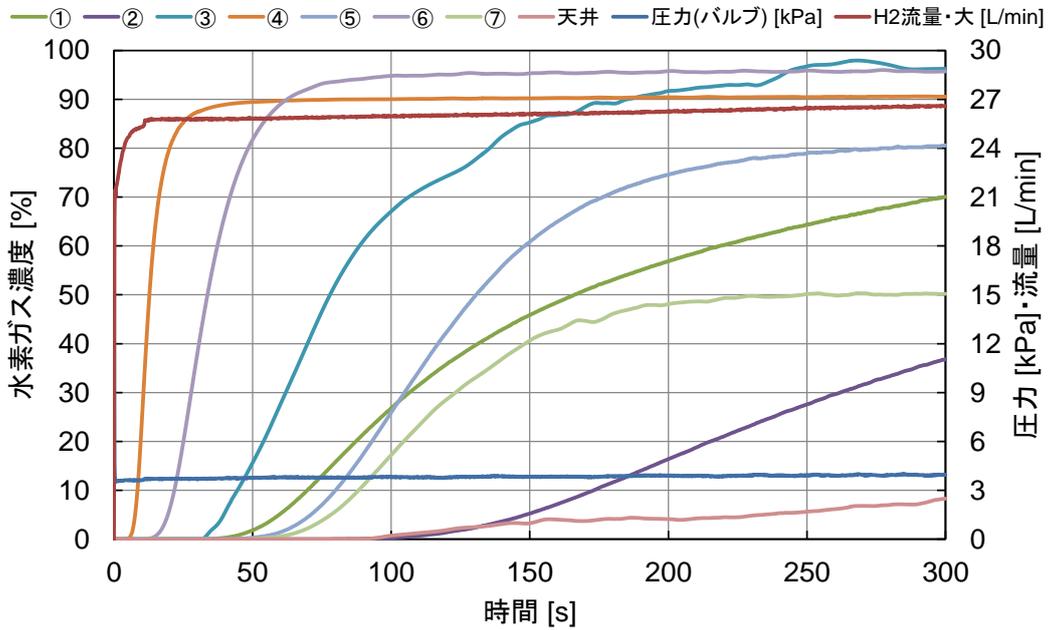


図 3-2-5 地中水素ガス濃度計測結果
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa、ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

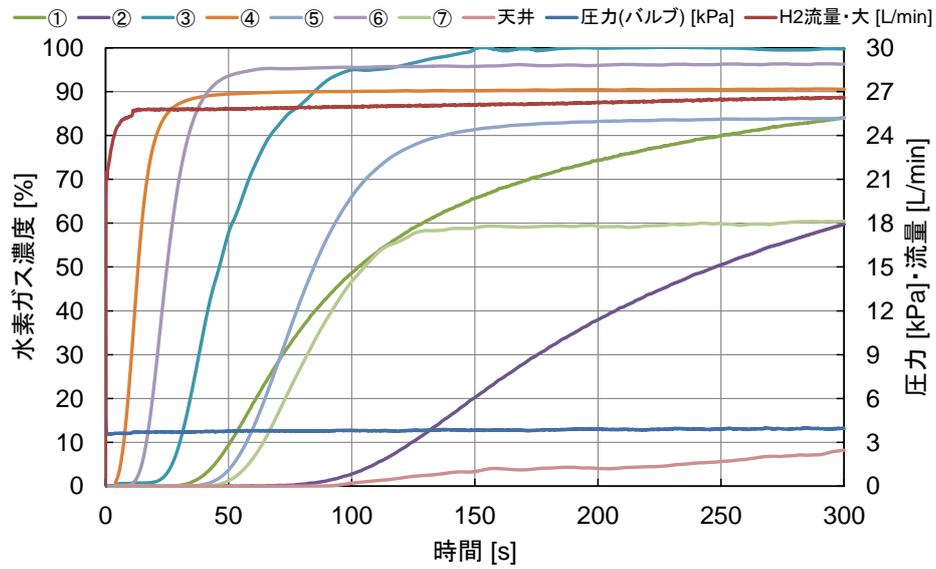


図 3-2-6 地中水素ガス濃度計測結果
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa、ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

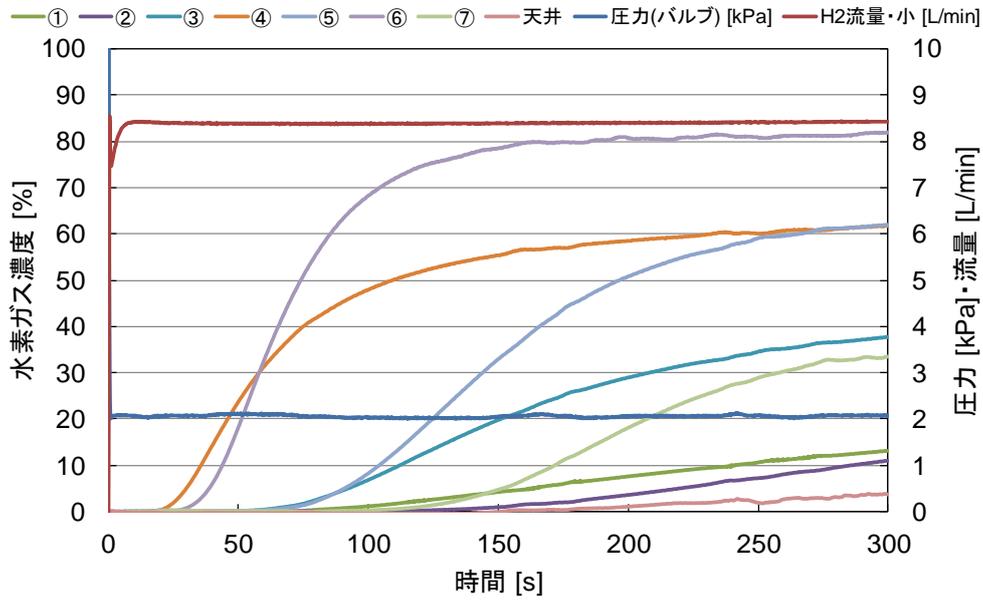


図 3-2-7 地中水素ガス濃度計測結果
(試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

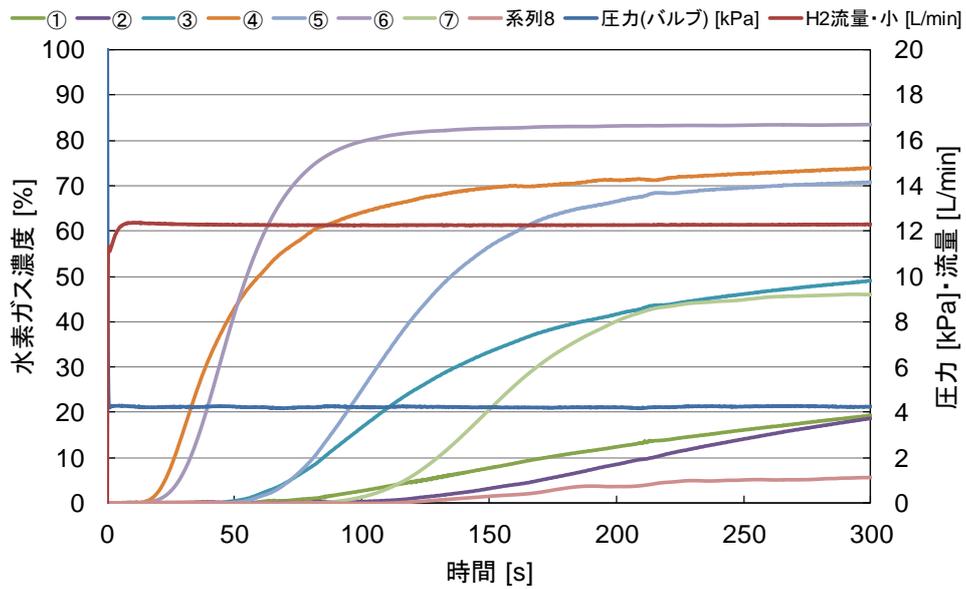


図 3-2-8 地中水素ガス濃度計測結果
 (試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

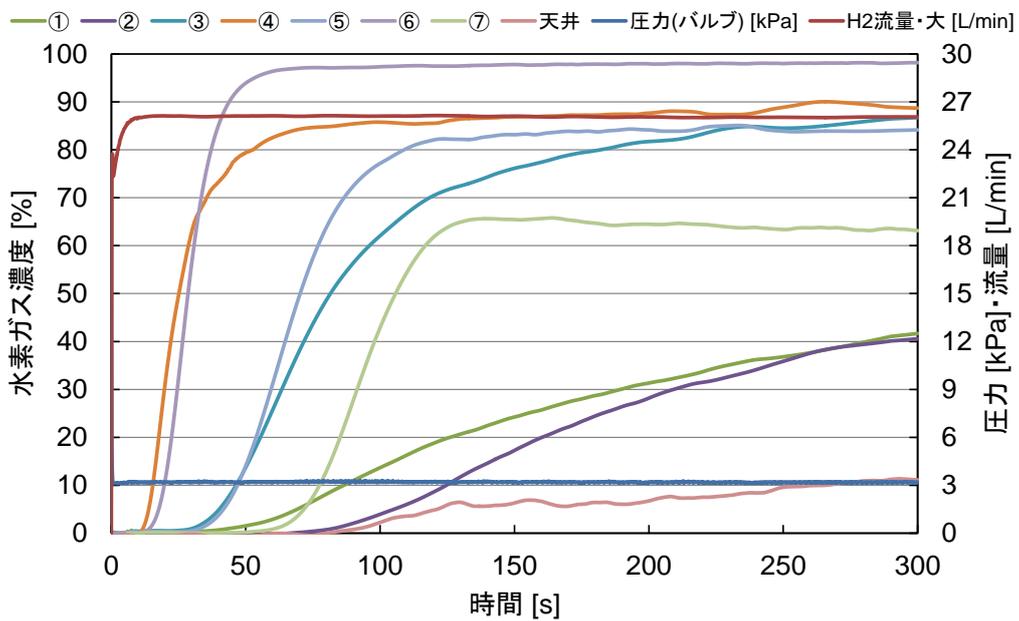


図 3-2-9 地中水素ガス濃度計測結果
 (試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa、ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

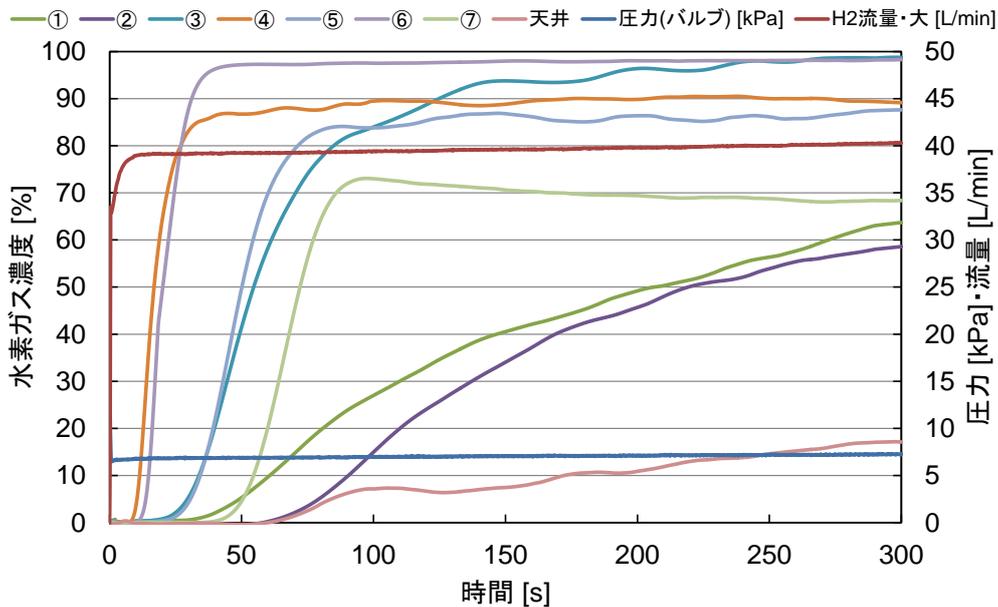


図 3-2-10 地中水素ガス濃度計測結果
(試料中心粒径 ϕ 1200 μ m、供給圧力 5.0kPa、ピンホール ϕ 2.0mm)

3.2.3 考察

前項に示した地中水素ガス濃度計測結果に基づき、地中における漏洩水素ガス拡散挙動について考察する。ここでは図 3-2-11 から図 3-10-17 において、各計測点における水素ガス濃度の経時変化について、各実験条件における結果を比較する。

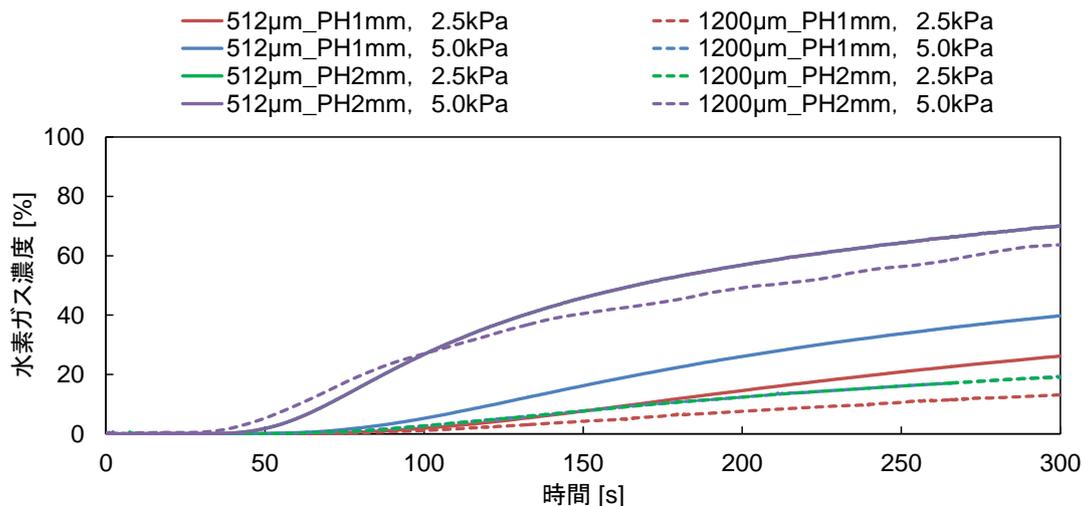


図 3-2-11 地中水素ガス濃度計測結果(計測点①)

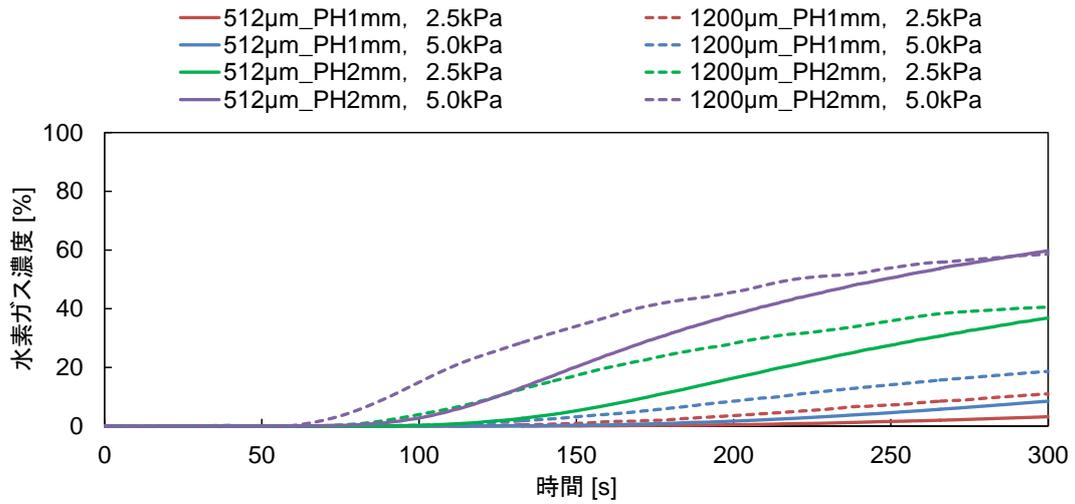


図 3-2-12 地中水素ガス濃度計計測結果(計測点②)

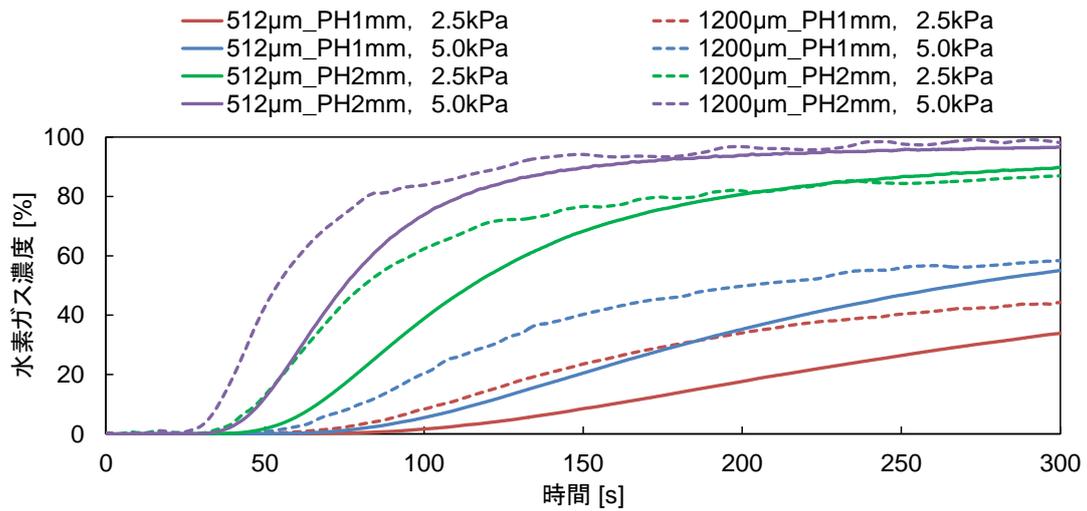


図 3-2-13 地中水素ガス濃度計計測結果(計測点③)

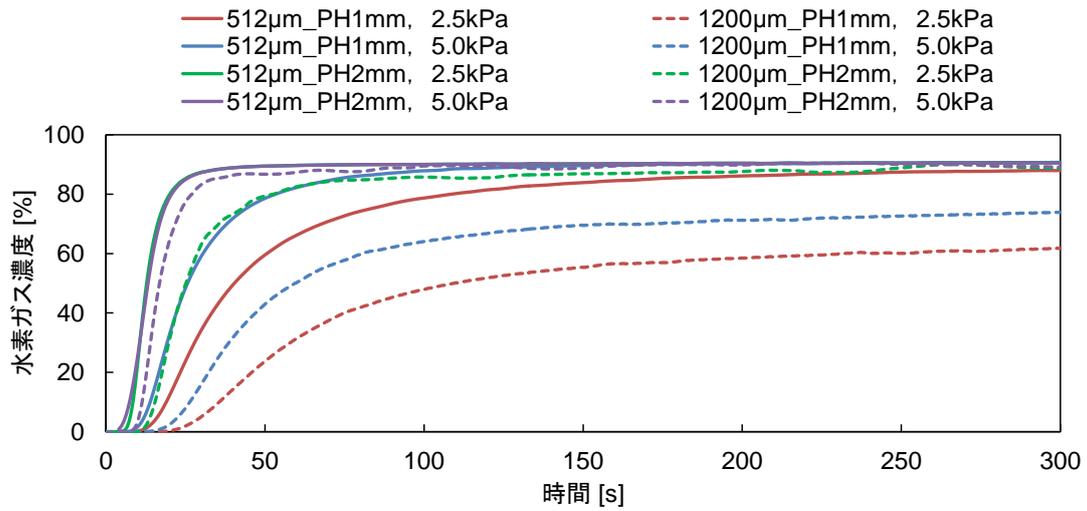


図 3-2-14 地中水素ガス濃度計計測結果(計測点④)

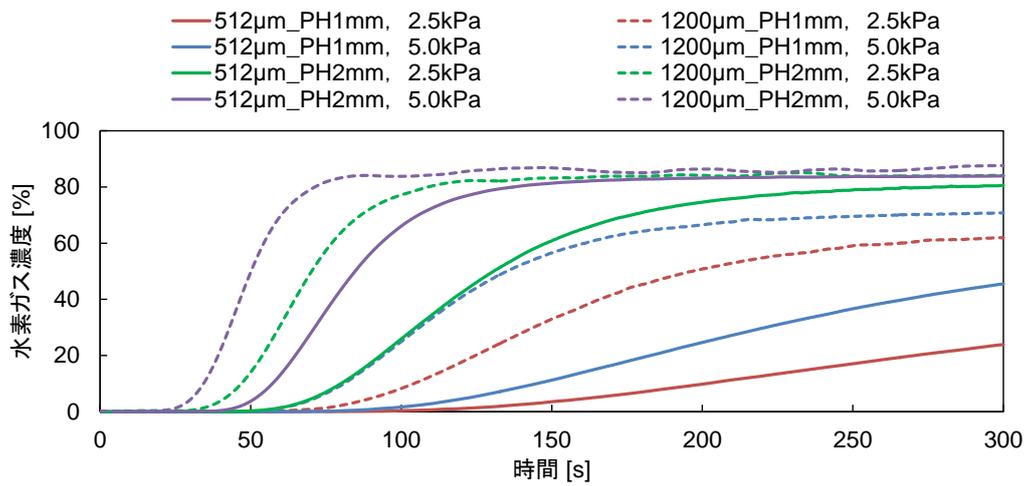


図 3-2-15 地中水素ガス濃度計計測結果(計測点⑤)

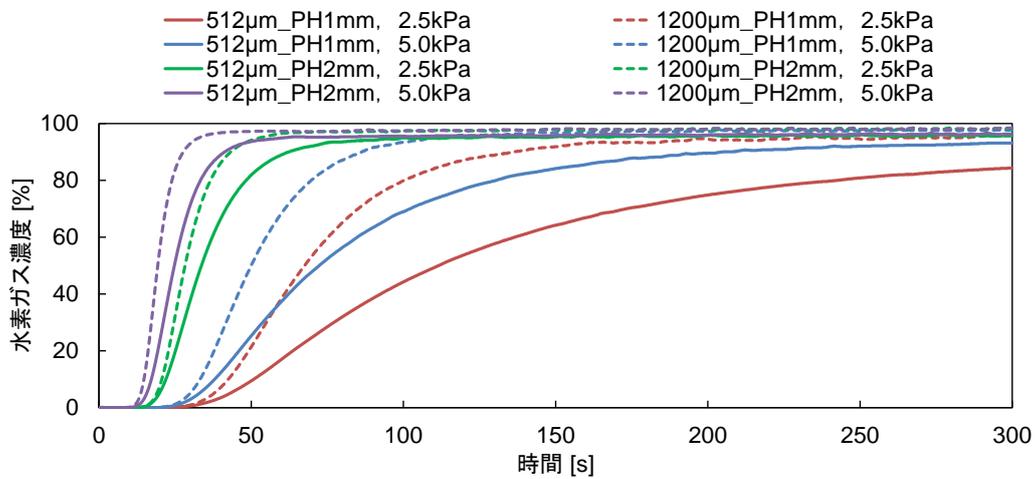


図 3-2-16 地中水素ガス濃度計計測結果(計測点⑥)

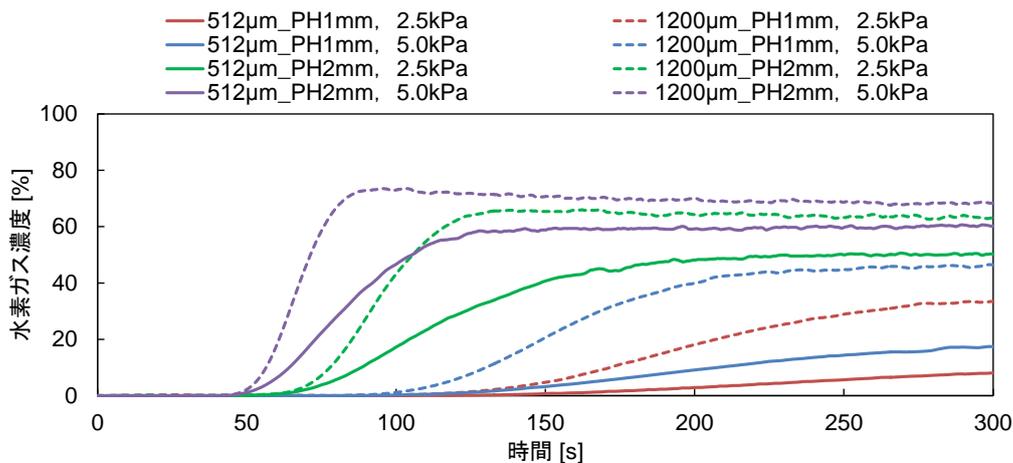
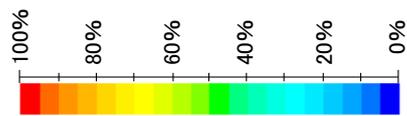


図 3-2-17 地中水素ガス濃度計計測結果(計測点⑦)

いずれの計測点においても共通する特徴として、濃度の立ち上がり直後は比較的急峻な濃度変化となり、その後濃度上昇の勾配が緩やかになる点が挙げられる。また、供給圧力の上昇や放出口径の拡大、即ち流量の増加に伴い、立ち上がりまでの時間が短縮され、変化も大きくなる。一方で、土壌試料中心粒径について比較してみると、多くの観測点において、透気係数が高い $\phi 1200\mu\text{m}$ の場合がより高い濃度を示す中、計測点①及び④においては、 $\phi 512\mu\text{m}$ の場合の水素濃度が高い値を示している。計測点①は、全計測点中で放出口に対し水平方向に最も遠く、鉛直方向に最も近い位置に配置されたセンサであり、計測点④は、放出口に直線距離で最も近い位置に配置されたセンサである。これらの結果は、土壌試料の粒径が小さく、透気係数が低い場合、放出された水素の拡散を土壌が抑制する効果を生み、水素ガスが放出口付近に押し留められることで、より高い濃度に達すること示している。また、同一の要因により、水素ガスが、大気開放条件であれば鉛直上方に噴流となって放出されるところ、土壌の影響により水平方向への拡散が促進され、透気係数が低い土壌によりその効果が顕著である、反対に、透気係数が高い程鉛直方向への拡散が促進され、大気中における水素放出時により近い挙動を示すものと考えることができる。これらの挙動は、各計測点における同一の供給圧力、放出口径の条件を比較した場合も符合する結論が得られる。即ち、前項における流量計測の結果に照らすと、同一の放出条件であっても、土壌試料の影響によりわずかながら流量の低下が生じる。しかしながら、その変化率は10%未満であり、流量の値としてはほぼ同等と言える中、多くの計測点において中心粒径 $1200\mu\text{m}$ の土壌試料の場合が高い濃度を示していることに鑑みても、中心粒径 $512\mu\text{m}$ の場合において、より放出口周辺部に高濃度領域が凝縮されていると考えることができる。

前述の実験結果を元に、空間的な変化をより詳細に把握するために、経過時間ごとに各計測点のセンサが示す濃度値を彩度で表記し、地中模擬層断面図に重ね合せた結果を実験条件別に図 3-2-18～図 3-2-25 にそれぞれ示す。



時間 [s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	0.1	0.0	0.0	59.6	0.0	9.4	0.0
100	1.9	0.0	1.5	78.7	0.4	44.3	0.0
150	7.7	0.1	7.8	83.9	3.6	64.2	0.6
200	14.6	0.5	16.1	86.1	9.8	74.8	2.6
250	20.9	1.6	24.0	87.4	17.1	80.8	5.0
300	26.2	3.3	30.8	88.0	23.9	84.3	7.2

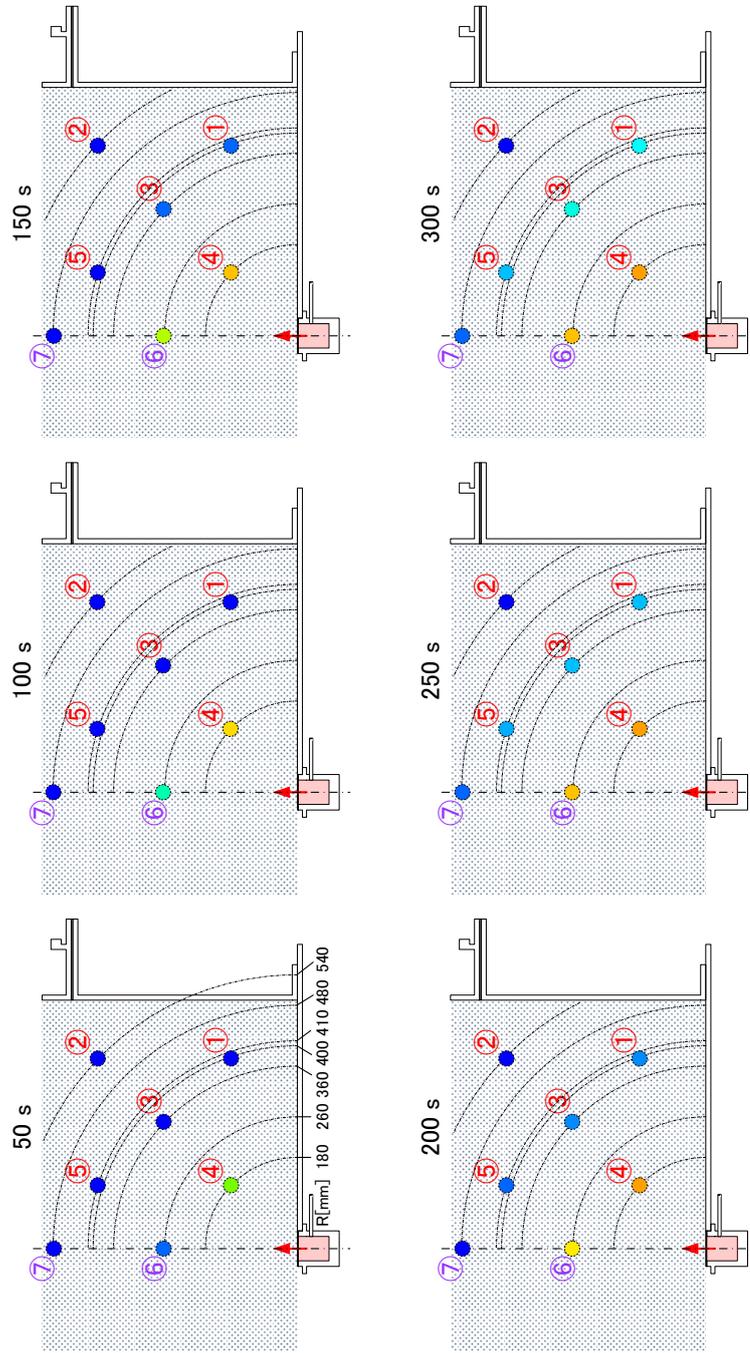


図 3-2-18 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$, 供給圧力 2.5kPa, ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

時間 [s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	0.1	0.0	1.9	78.6	0.0	25.2	0.0
100	5.2	0.0	20.0	87.8	1.7	68.9	0.3
150	16.2	0.3	43.4	89.7	11.3	84.1	3.2
200	26.1	1.7	55.5	90.2	24.7	89.6	9.1
250	33.7	4.6	63.7	90.4	36.7	92.1	14.4
300	39.8	8.5	70.2	90.7	45.5	93.1	17.4

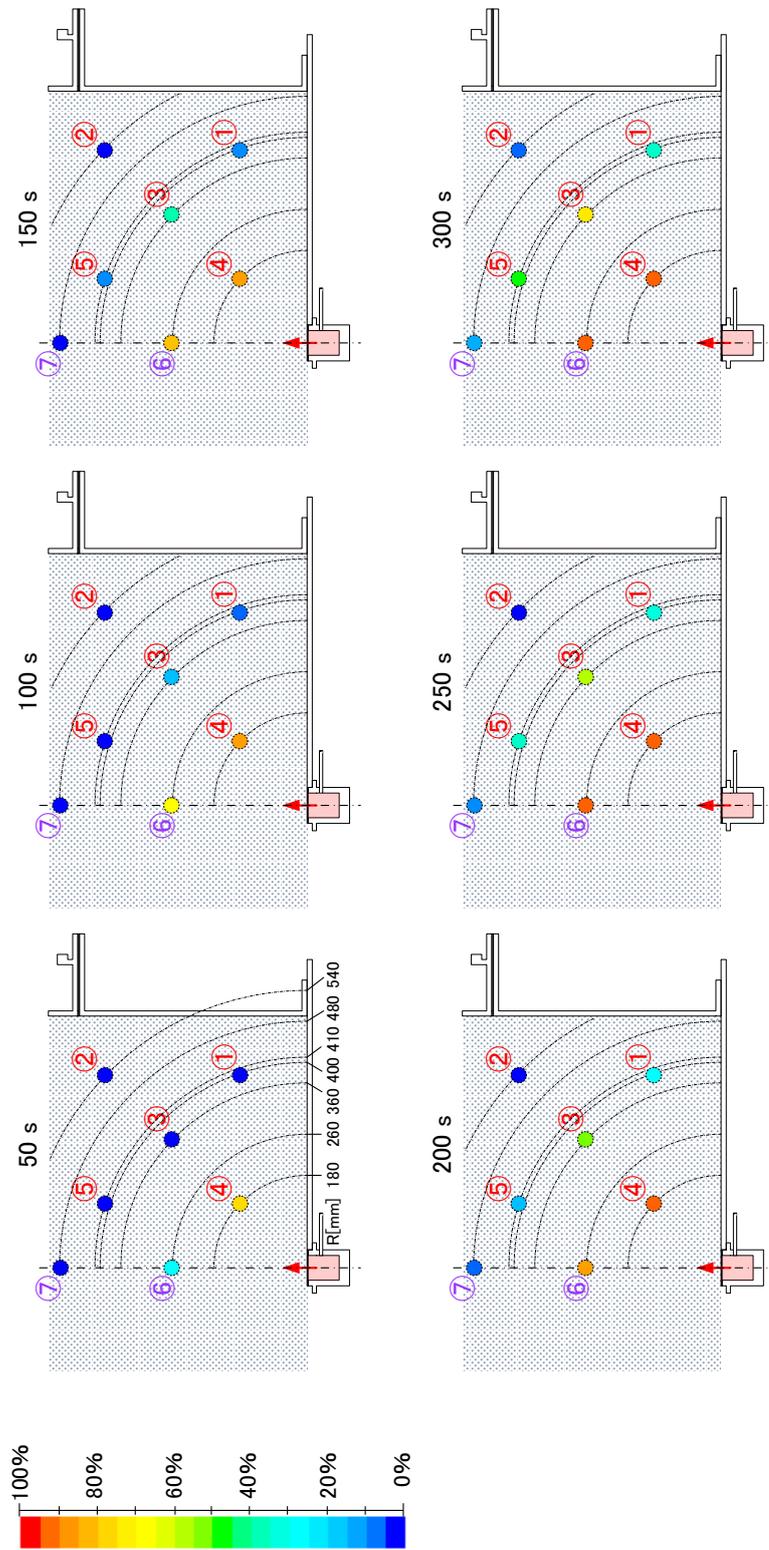


図 3-2-19 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$, 供給圧力 5.0kPa, ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

時間 [s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	1.8	0.0	15.4	89.3	0.3	81.9	0.1
100	26.8	0.3	67.4	89.9	25.9	95.0	17.2
150	45.8	5.2	86.3	90.2	60.8	95.3	40.7
200	56.8	16.4	94.8	90.4	74.6	95.8	48.1
250	64.4	27.6	97.1	90.4	79.0	95.9	50.0
300	70.1	36.8	96.4	90.5	80.6	95.7	50.2

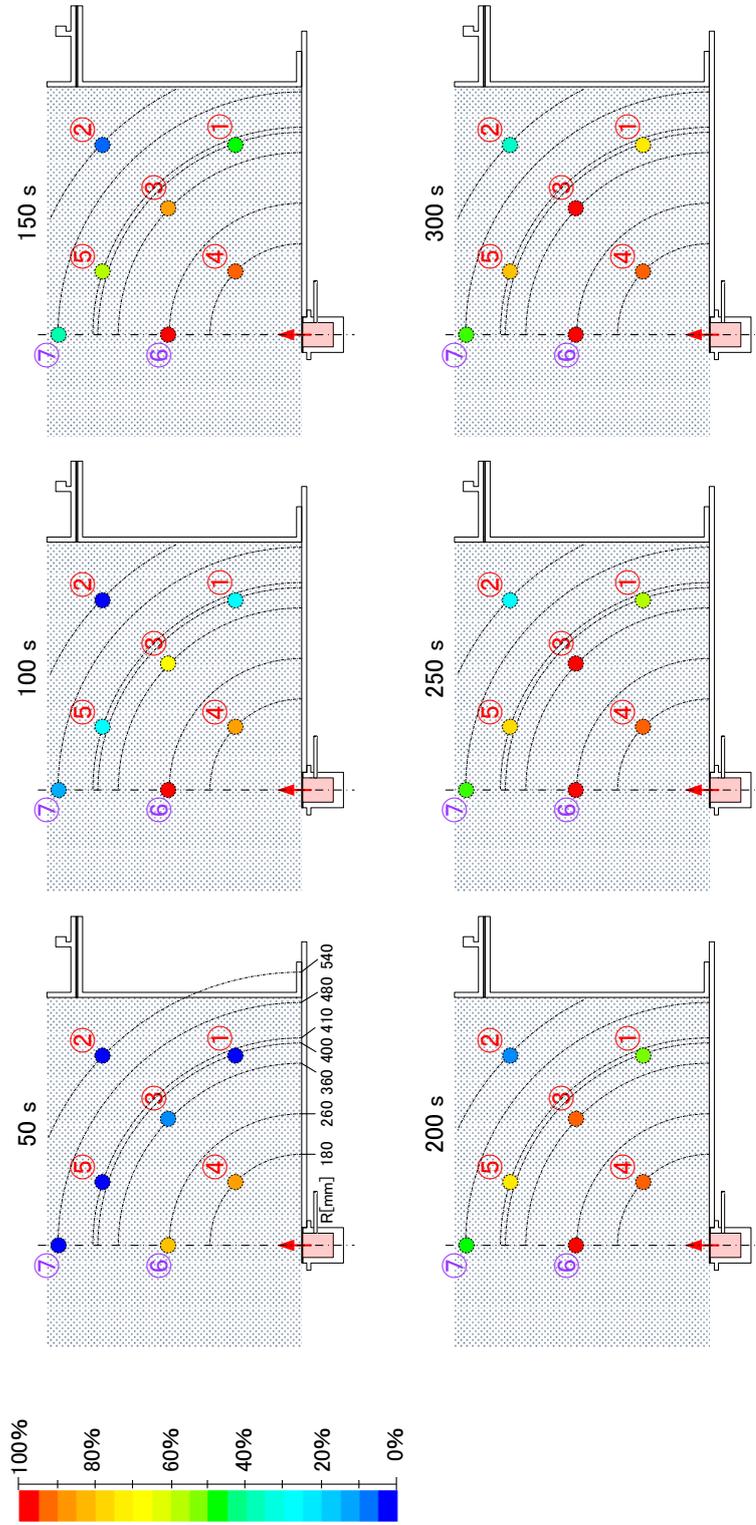


図 3-2-20 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$, 供給圧力 2.5kPa, ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

時間 [s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	9.4	0.0	57.9	89.3	3.6	93.6	1.1
100	48.6	2.8	94.5	89.9	66.1	95.6	46.7
150	65.6	20.2	99.7	90.2	81.4	95.7	58.8
200	74.4	38.0	102.5	90.4	83.2	95.9	59.2
250	79.9	50.5	99.6	90.4	83.7	96.2	59.7
300	84.1	59.7	96.7	90.5	83.9	96.3	60.2

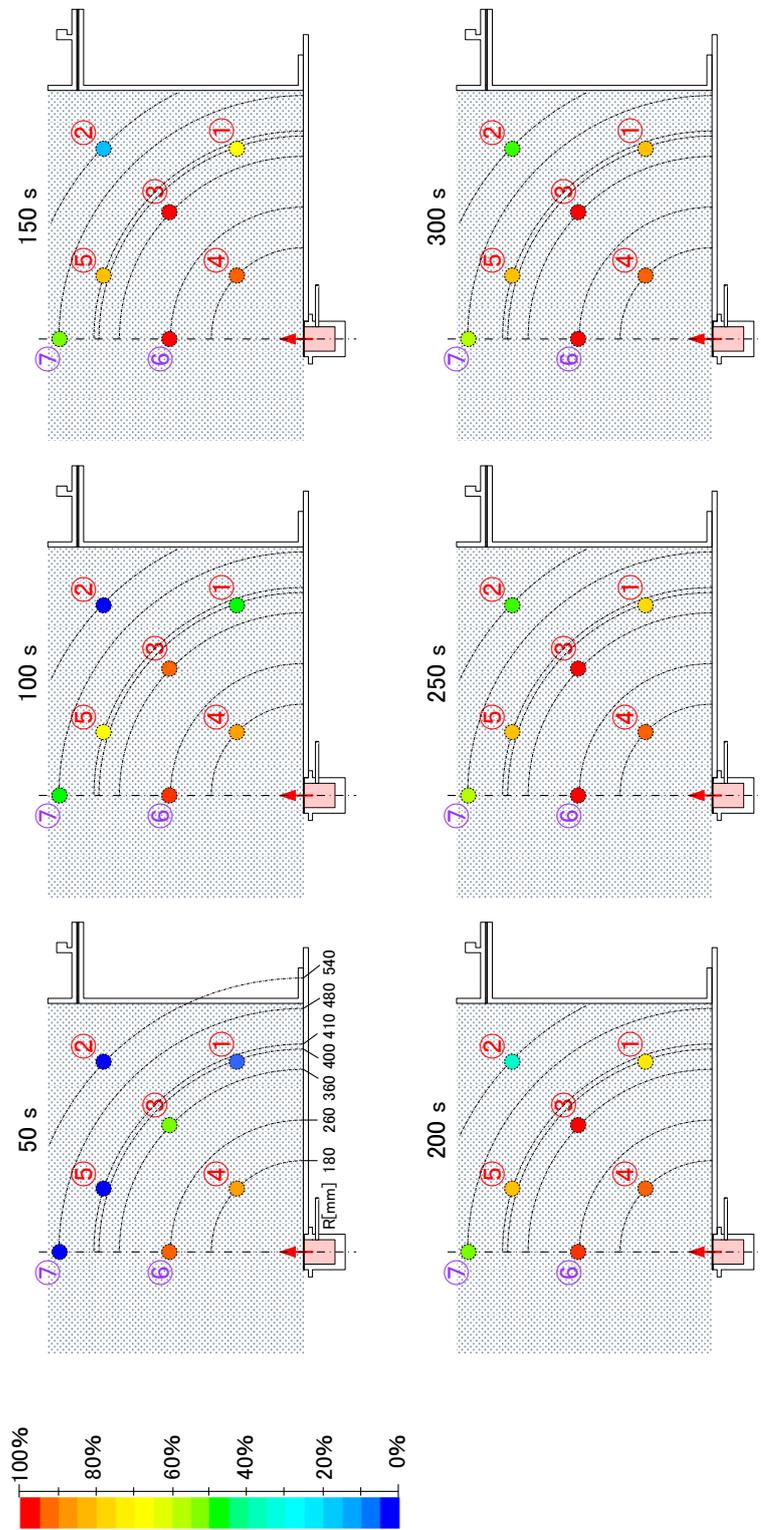


図 3-2-21 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$, 供給圧力 5.0kPa, ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

時間[s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	0.0	0.1	0.1	23.8	0.1	18.2	0.1
100	1.2	0.1	6.8	48.0	8.3	68.3	0.3
150	4.2	0.9	19.8	55.4	32.9	78.5	4.7
200	7.6	3.6	29.0	58.5	50.8	80.6	18.1
250	10.6	7.2	34.5	60.1	59.1	80.8	28.9
300	13.1	11.0	37.7	61.8	61.9	81.8	33.5

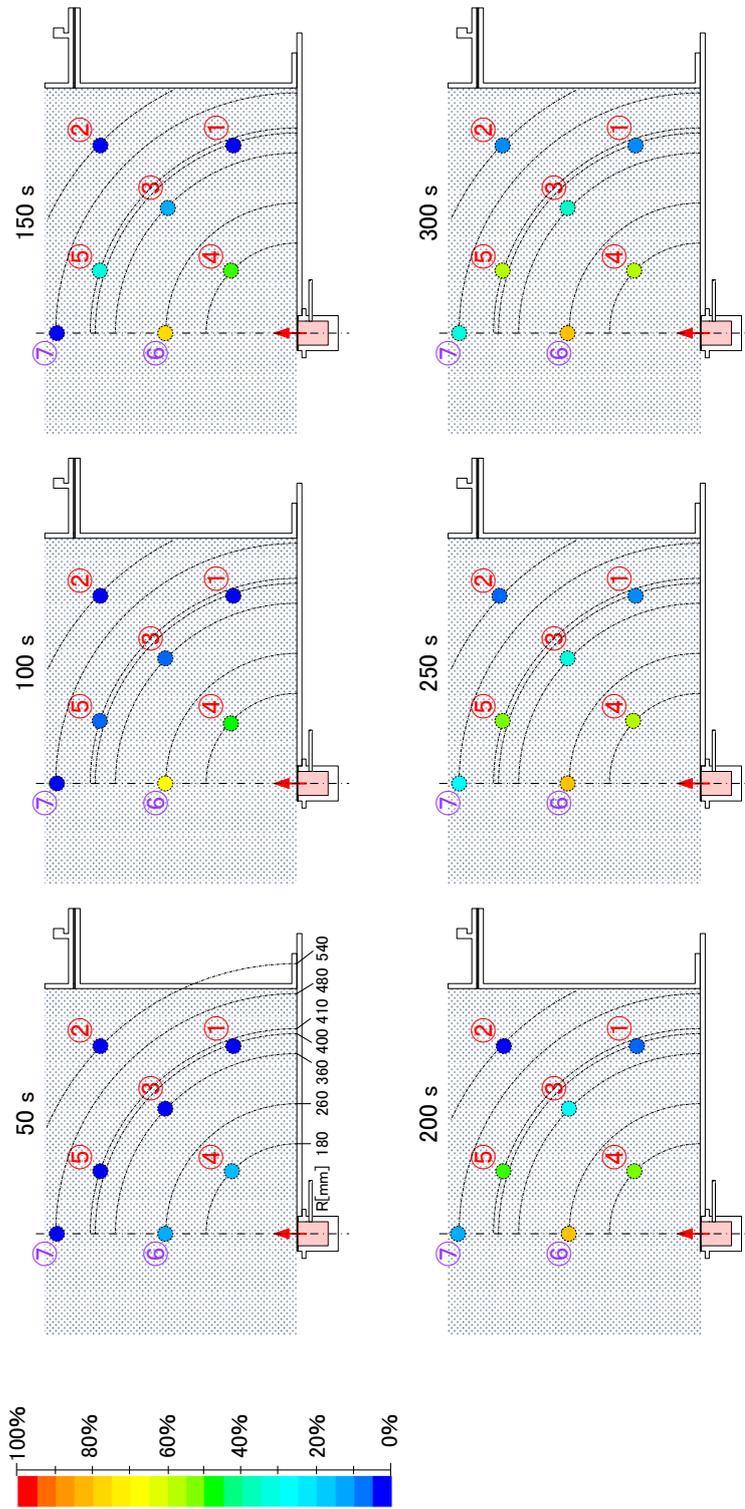


図 3-2-22 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 ϕ 1200 μ m, 供給圧力 2.5kPa, ピンホール ϕ 1.0mm)

時間 [s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	0.0	0.1	0.5	43.0	0.1	41.8	-0.1
100	2.7	0.3	16.7	64.1	24.9	79.8	1.3
150	7.7	3.2	33.3	69.5	56.5	82.6	20.6
200	12.4	8.5	41.6	71.2	66.6	83.2	40.1
250	16.1	14.1	46.1	72.6	69.6	83.3	44.8
300	19.3	18.7	49.0	73.9	70.8	83.5	46.0

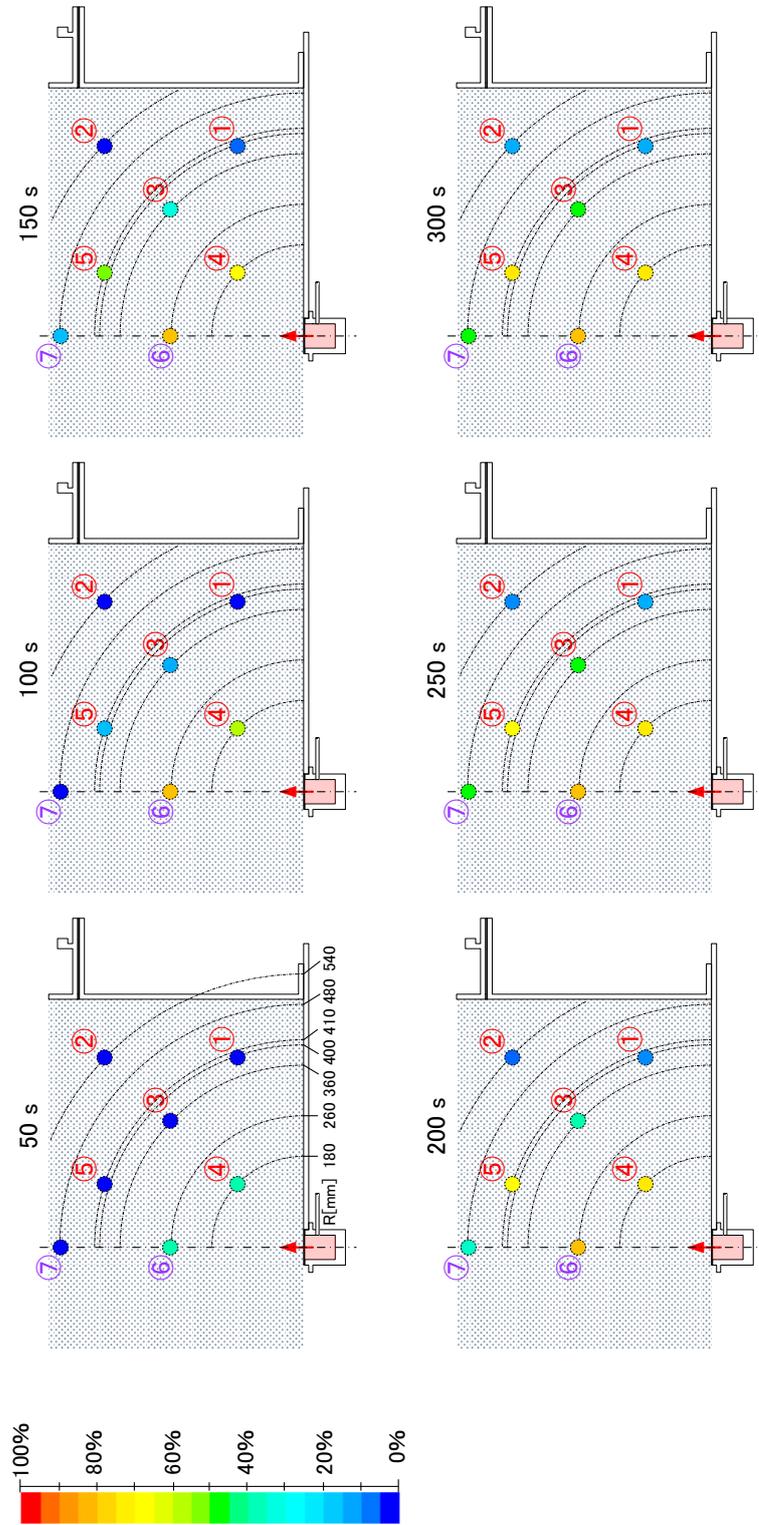


図 3-2-23 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$, 供給圧力 5.0kPa , ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

時間 [s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	1.5	-0.6	13.7	79.4	14.0	93.9	0.2
100	13.7	4.0	62.1	85.8	77.2	97.3	42.9
150	24.2	17.3	76.1	86.9	83.1	97.8	65.4
200	31.3	28.2	81.7	87.6	84.1	97.9	64.5
250	36.8	35.9	84.5	88.9	83.9	98.0	63.4
300	41.7	40.6	86.7	88.7	84.1	98.2	63.1

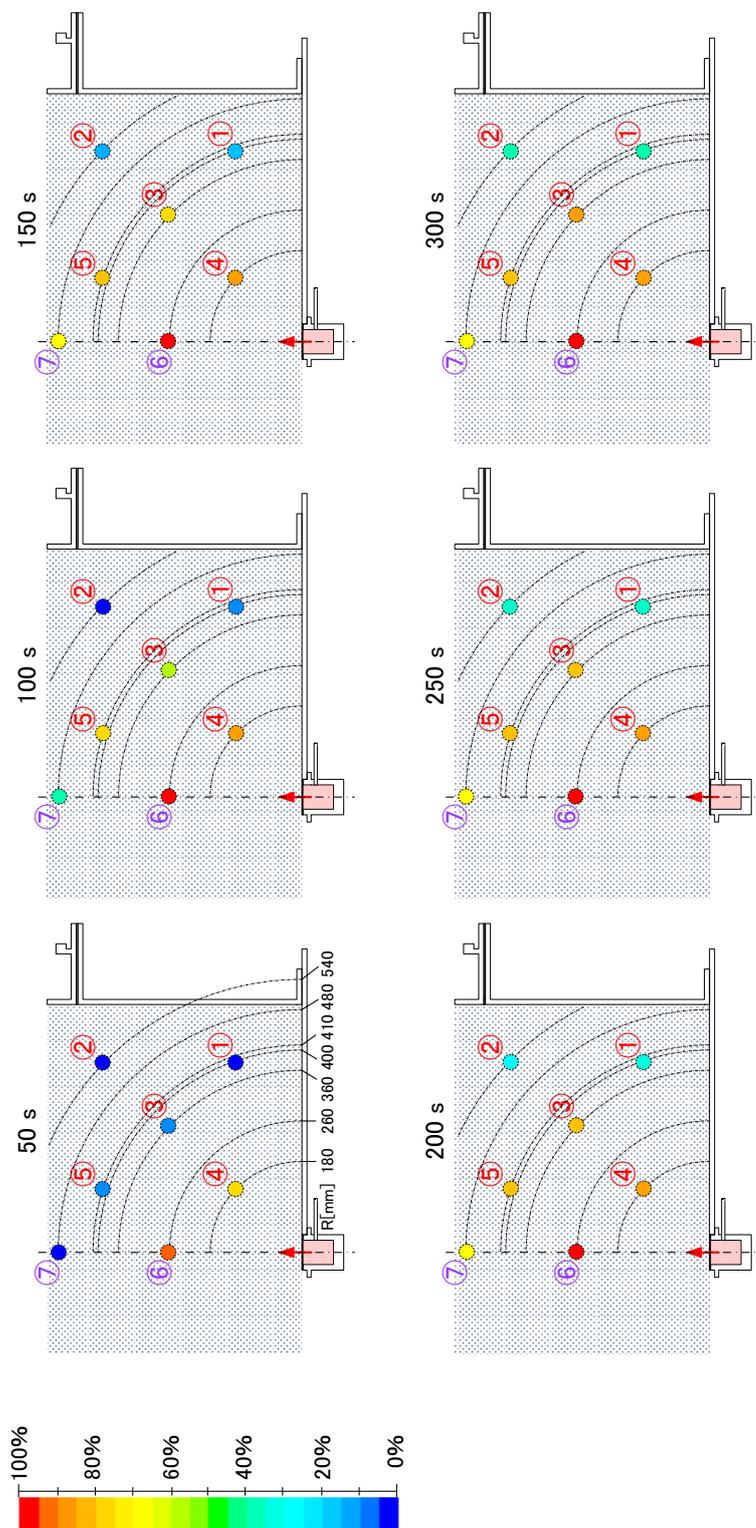


図 3-2-24 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 ϕ 1200 μ m, 供給圧力 2.5kPa, ピンホール ϕ 2.0mm)

時間 [s]	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
50	5.3	-0.5	41.5	86.7	49.7	97.2	4.6
100	27.0	15.0	84.0	89.5	83.8	97.5	73.0
150	40.5	34.1	93.8	88.8	86.8	98.0	70.6
200	49.2	45.7	96.4	89.8	86.4	98.0	69.4
250	56.3	53.9	97.9	90.0	86.1	98.1	68.8
300	63.7	58.6	98.7	89.1	87.6	98.3	68.4

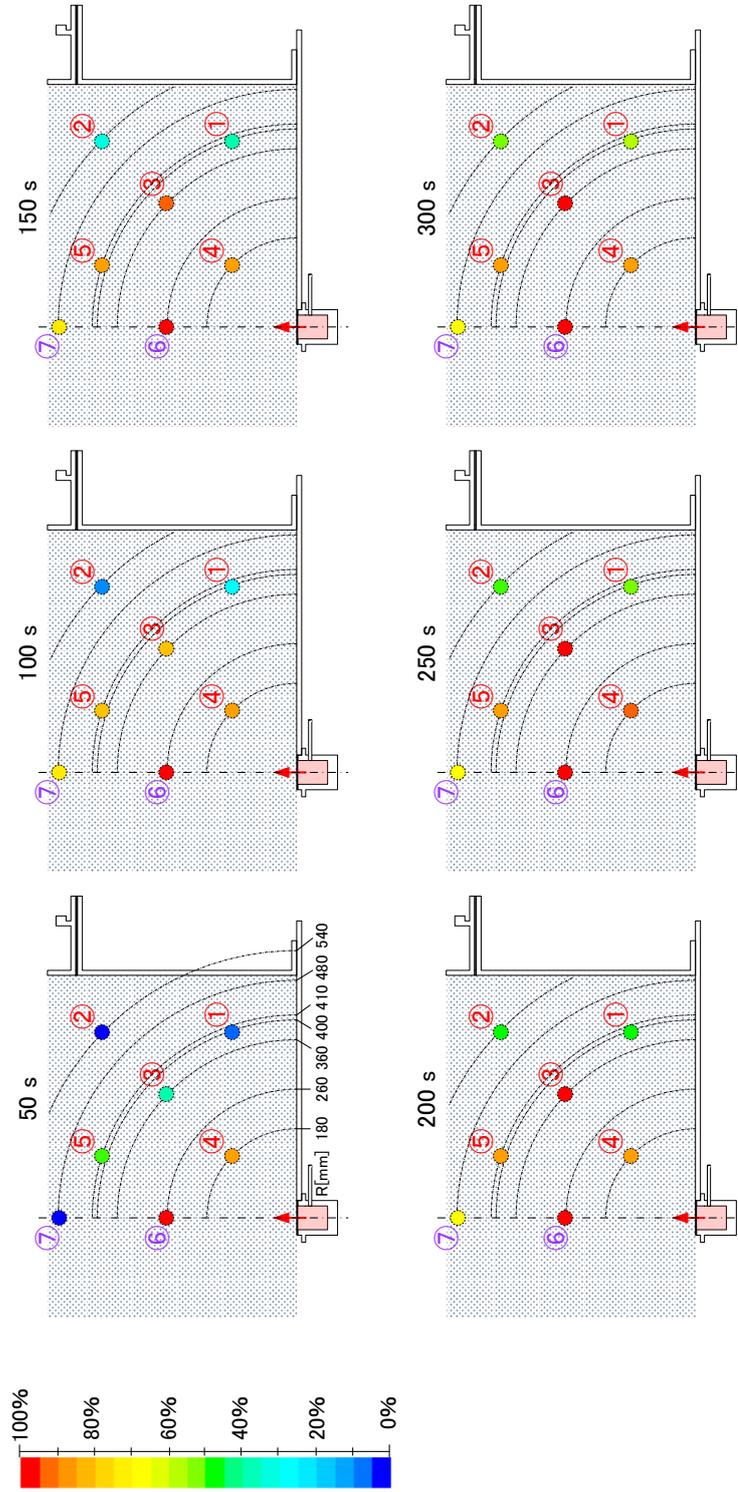


図 3-2-25 地中水素ガス濃度分布の経時変化
(試料中心粒径 ϕ 1200 μ m, 供給圧力 5.0kPa, ピンホール ϕ 2.0mm)

それぞれの図において、彩度と濃度の相関はカラーバーに示すとおりである。経過時間はバルブ開放から 50 秒後を起点に 50 秒毎に 300 秒後までの結果を示している。また、図中の破線は放出口を中心とした各計測点までの直線距離を示すものであり、50 秒後の図中に具体的な数値を示している。各点の彩度の根拠となる計測値は各図の上方に一覧表を添付した。

図 3-2-18 によると、地中における水素拡散の基本的な挙動は、わずかに鉛直上方に先行しているものの、放出口を中心とした放射状の拡散となっていることがわかる。同図を基準に、供給圧力の上昇や放出口径の拡大に伴い、鉛直上方への拡散が促進されている状況が確認できる。土壌試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ の条件では、これがより顕著に表れている。

また、前述の透気係数による水素拡散の抑制についても、計測点①及び④の変化により確認できる。

3.2.4 まとめ

容器の地中模擬層に充填した土壌模擬試料内に気体熱電動式ガスセンサを 7 か所配置し、表 2-1-1 に示した条件の下、各点における水素ガス濃度の経時変化により、地中における水素拡散挙動を観測した結果、以下の結論を得た。

- 本手法を用いて、無酸素環境下における土壌試料内の水素ガス濃度計測が可能である。
- 地中における漏洩水素ガスの基本的な挙動は、放出口を中心とした放射状の拡散である。
- この挙動は、供給圧力の上昇、放出口径の拡大(放出流量の増加)に伴い鉛直方向の発達が発生する挙動へと推移する。
- 土壌の透気係数が高くなることでも同様の効果が生じる。
- 反対に、土壌試料の透気係数が低くなると、放出口中心付近において、高濃度の水素領域が押し留められる。これに伴い、相対的に水平方向への水素の拡散が促進され、結果的に真球に近い放射状の拡散挙動に推移する。
- 実際に土壌に用いられる真砂土等の内部で水素漏洩が生じた場合、透気係数がより小さい値となることから、拡散を抑制する効果が顕著となり、拡散領域の拡大に要する時間も大幅に延長される。

3.3 大気中における水素ガス濃度計測

本項では、レーザラマンイメージングにより、地中を通過し地表面から大気中にしみ出した漏洩水素ガスの拡散を模擬し、容器内の大気中模擬層において土壌試料から拡散する水素ガスを可視化すると共に空間濃度分布を計測した結果を示し、大気中における水素ガス拡散挙動の基本的な特徴について考察した。

3.3.1 観測領域

第2章で述べたとおり、本調査で用いるレーザラマンイメージングでは、観測空間中に波長 355nm のレーザ光を大気中模擬層内に照射し、水素分子から生じるラマン散乱光(波長 416nm)を容器の外部から ICCD カメラにより撮像することにより、水素拡散挙動を可視化すると共に、得られた画像のラマン散乱光の輝度分布から水素ガス濃度分布を計測する。本手法における観測領域は、ICCD カメラの視野内におけるレーザビームの伝搬領域となる。ここでは、図 3-3-1 に示すように、地中と大気中の境界である地表面に注目し、容器の断面の中心を通る土壌試料表面から 10mm の位置にレーザ光を照射し、水素ガスの可視化を行う。なお、本手法を用いるにあたり、予め大気中模擬層側面に、レーザ光を低損失で容器内に導入するための石英窓を配置すると共に、大気中模擬層は水素ラマン散乱波長を高効率で透過するアクリル材料を用いて製作している。また、レーザ光軸と水素放出軸の交点を計測点⑧、レーザ光軸を土壌試料表面から 50mm の高さに照射した場合の水素放出口との交点を計測点⑨として、水素濃度の経時変化を計測した(計測点⑨については土壌試料φ512μm の条件のみ実施し、第4章においてシミュレーションと比較した)。

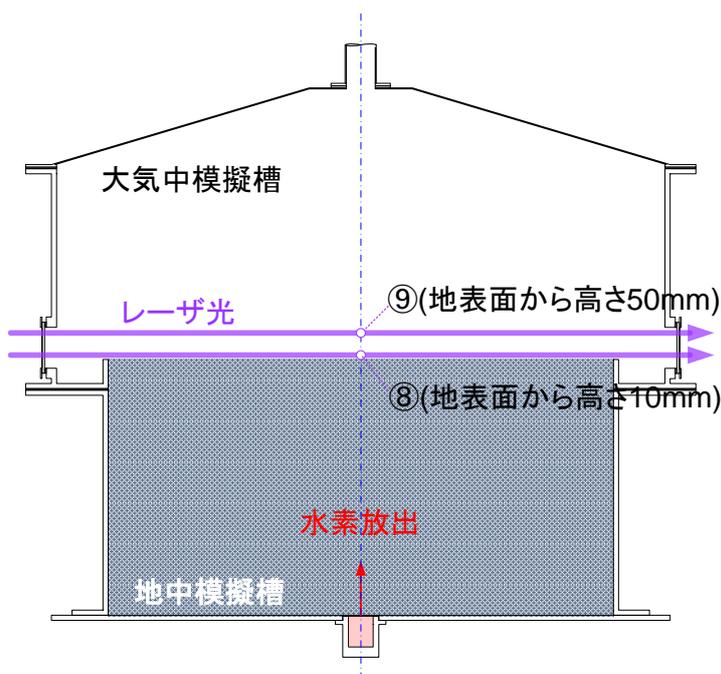


図 3.3.1 大気中水素ガス濃度分布計測の観測領域

3.3.2 可視化および濃度分布計測結果

表 2-1-1 に示す各実験条件の下、レーザラマンイメージングにより得られた水素ガスの可視化画像及び、画像から得られた水素ガス濃度空間分布の経時変化を図 3-3-2～図 3-3-9 にそれぞれ示す。水素ガスのラマンイメージは、バルブ開放から土壌を通過し大気中での拡散を開始するまでに一定の時間を要することから、バルブ開放後 1 秒、125 秒、150 秒

以下 50 秒刻みで 300 秒までの画像を指名した。水素ガス濃度空間分布の経時変化は、バルブ開放後 100 秒、200 秒、300 秒をそれぞれ示した。また、各条件について、最高到達濃度に差異があるため、視認性を確保するため、各条件についてラマン画像の彩度と濃度の相関を調整し、それぞれの画像上方にその値を示した。

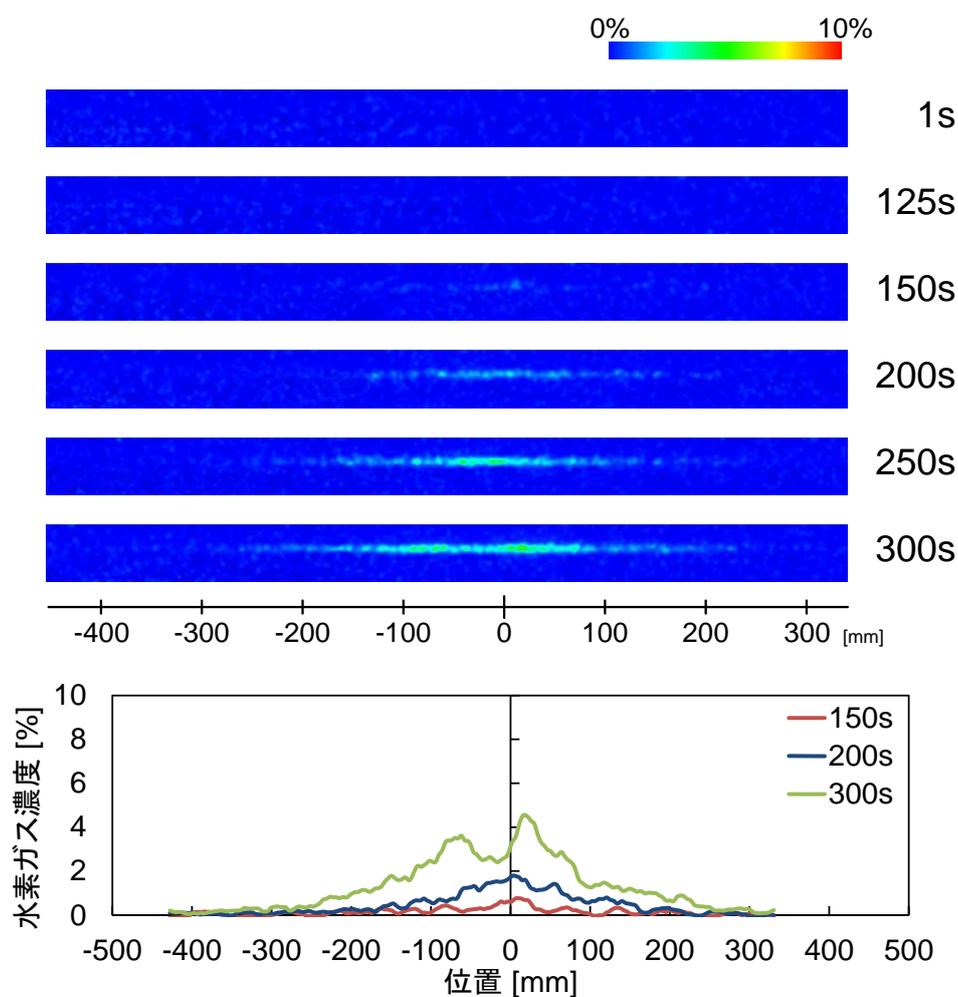


図 3-3-2 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
(試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

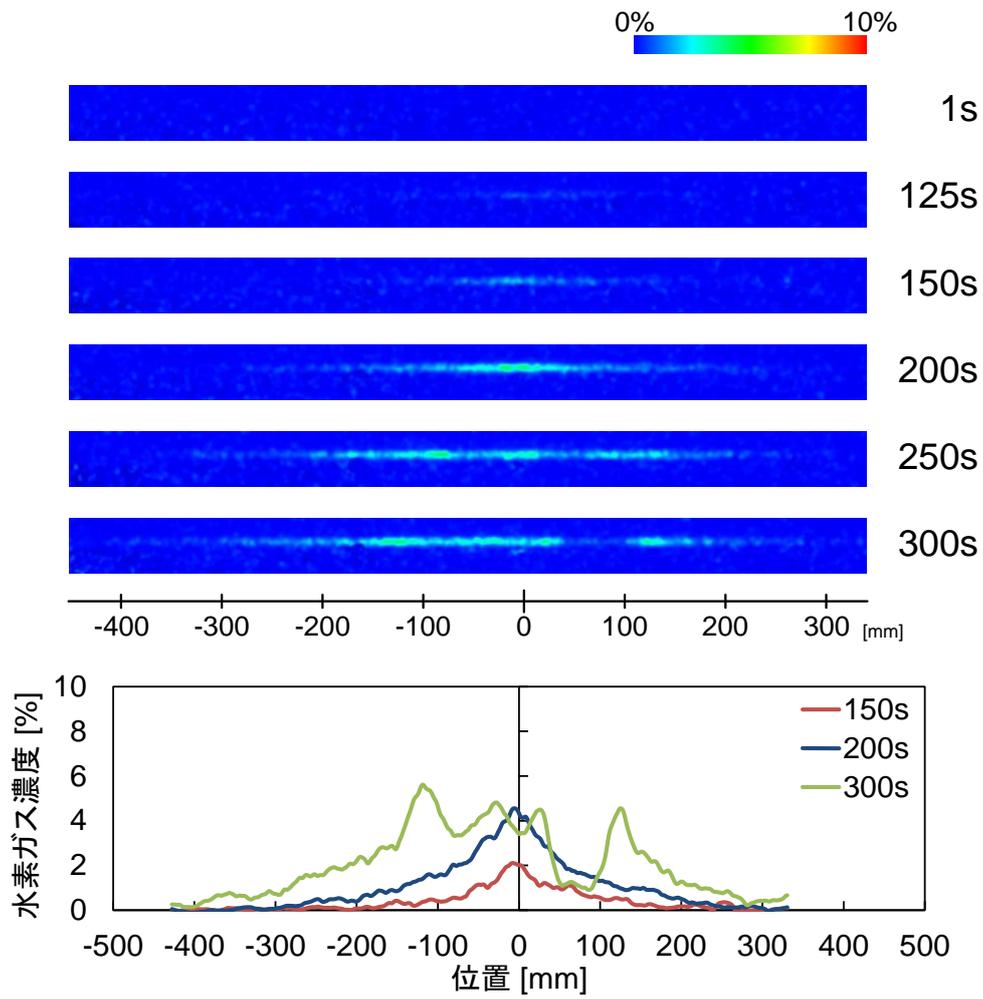


図 3-3-3 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
 (試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0 kPa、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

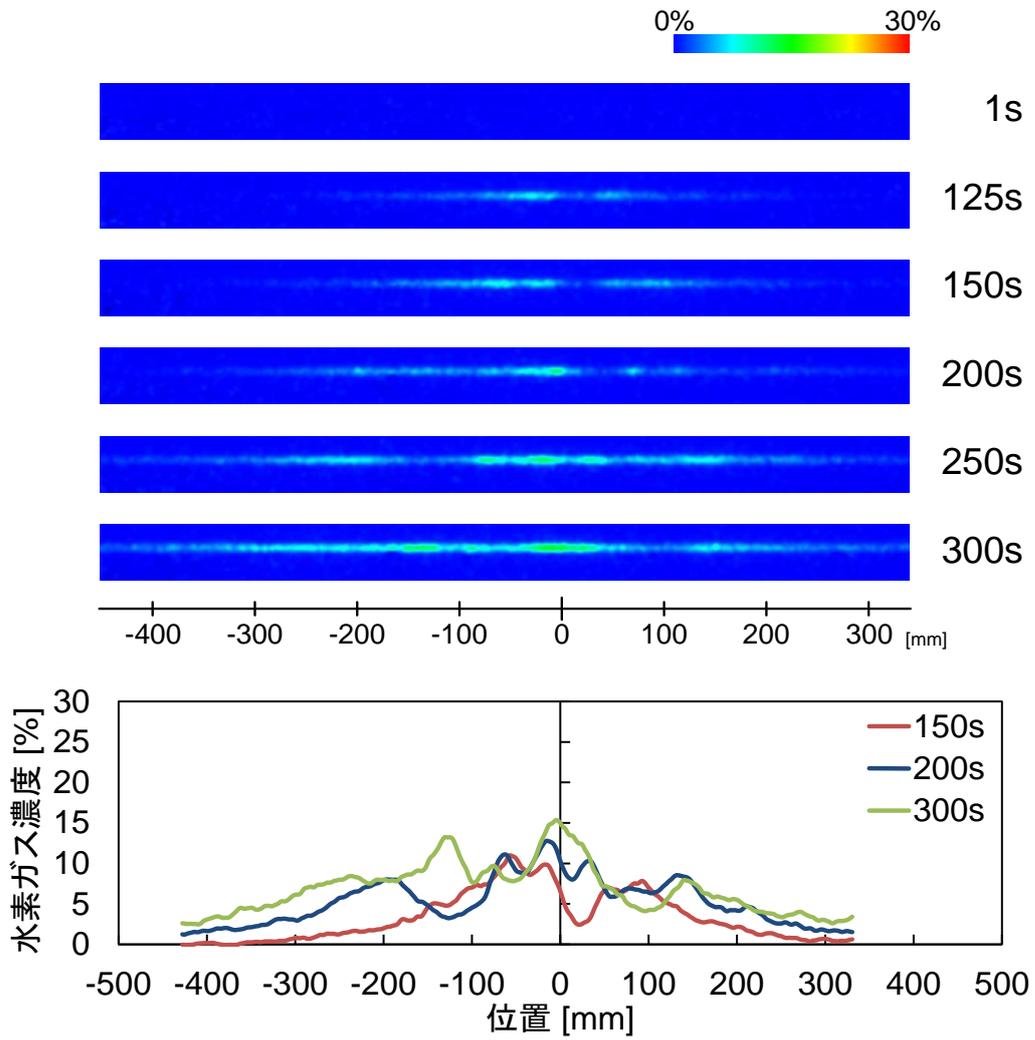


図 3-2-4 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
 (試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5 kPa、ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

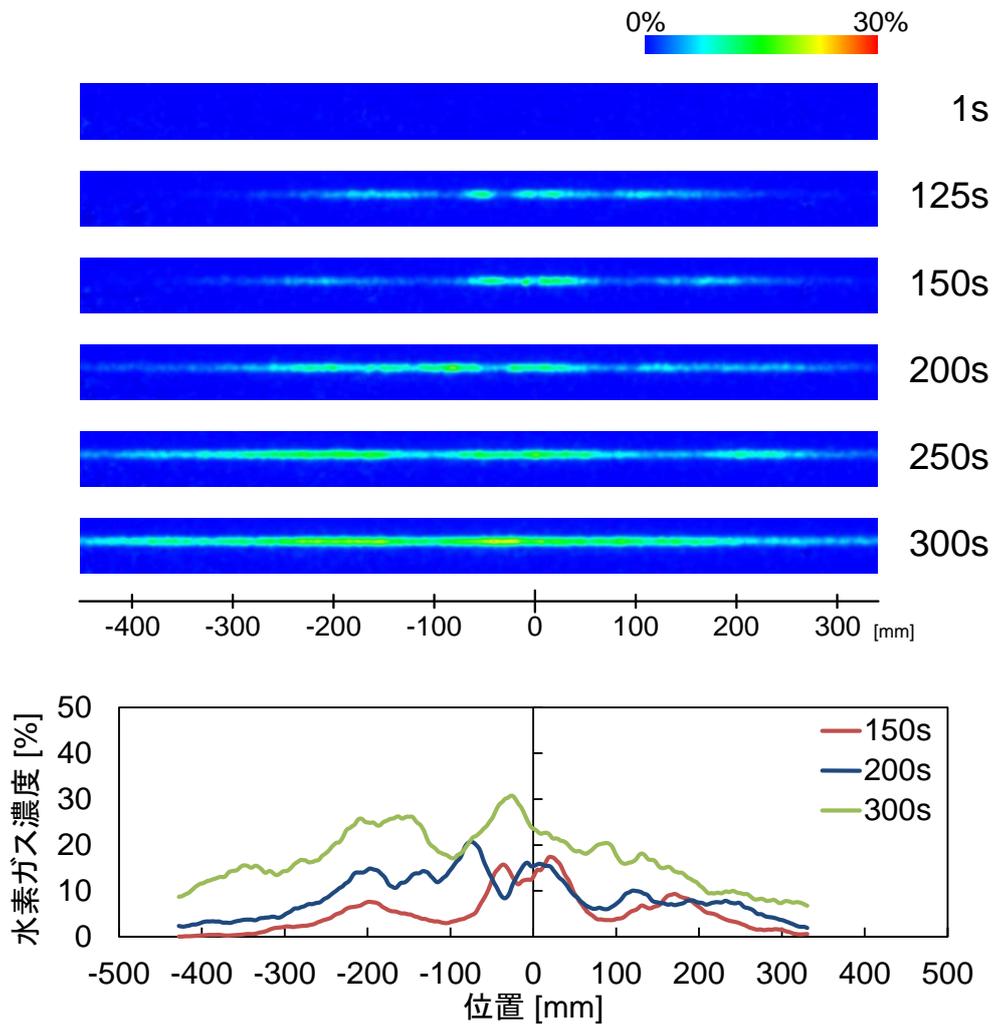


図 3-3-5 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
 (試料中心粒径 $\phi 512\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0 kPa、ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

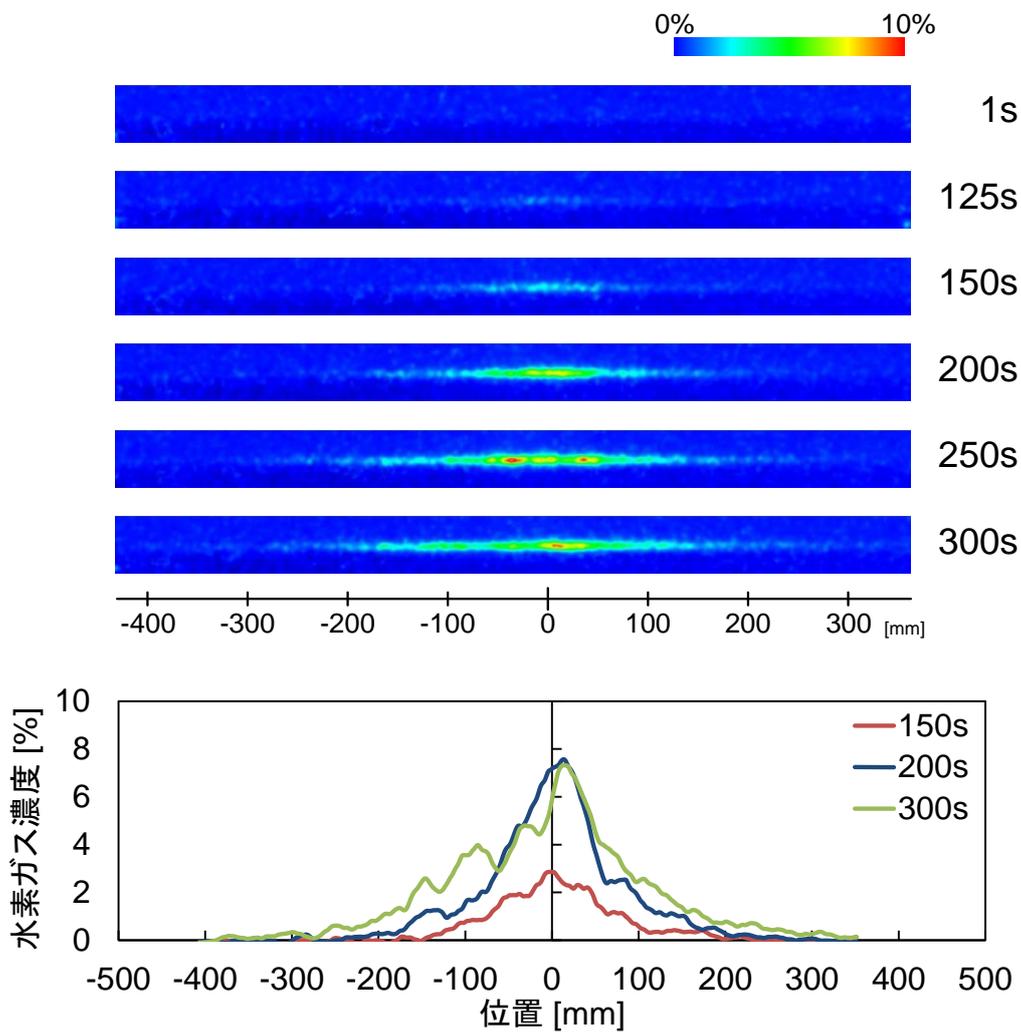


図 3-3-6 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
(試料中心粒径 ϕ 1200 μ m、供給圧力 2.5 kPa、ピンホール ϕ 1.0mm)

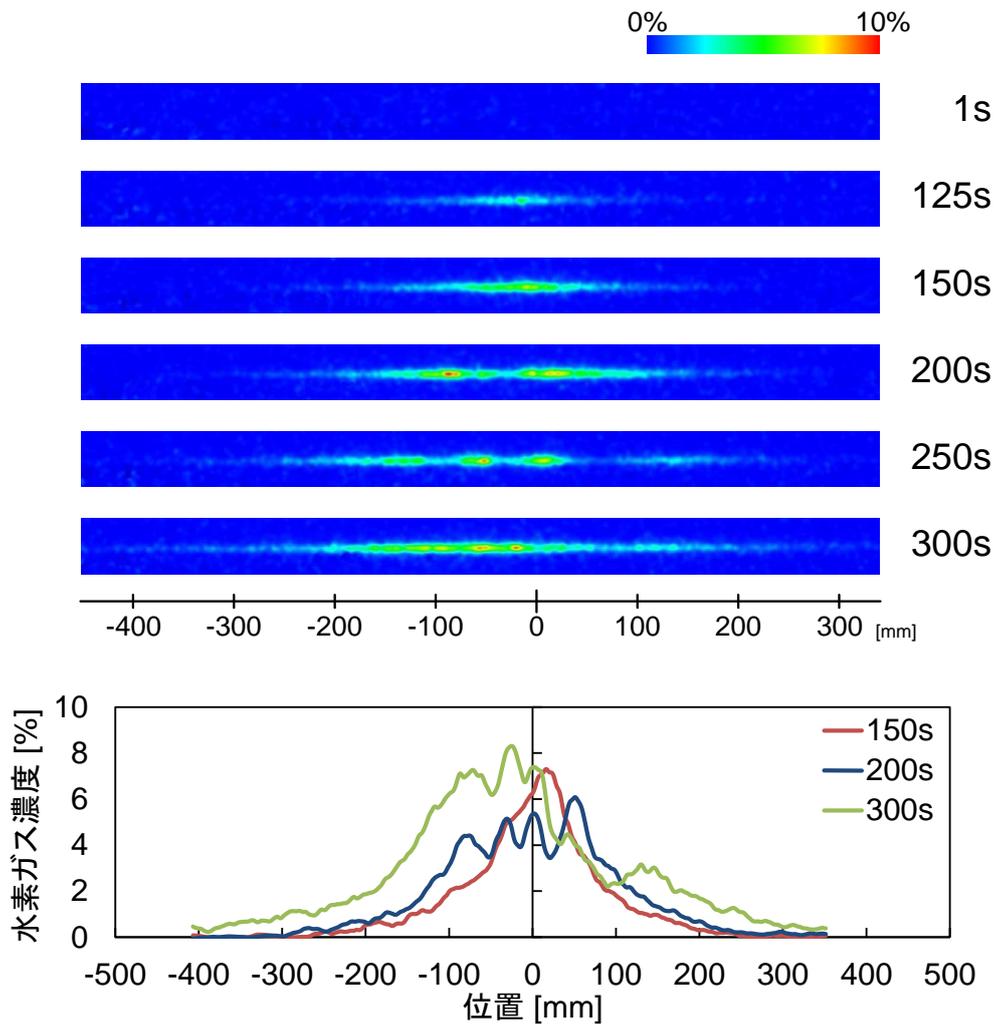


図 3-3-7 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
 (試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 5.0kPa、ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

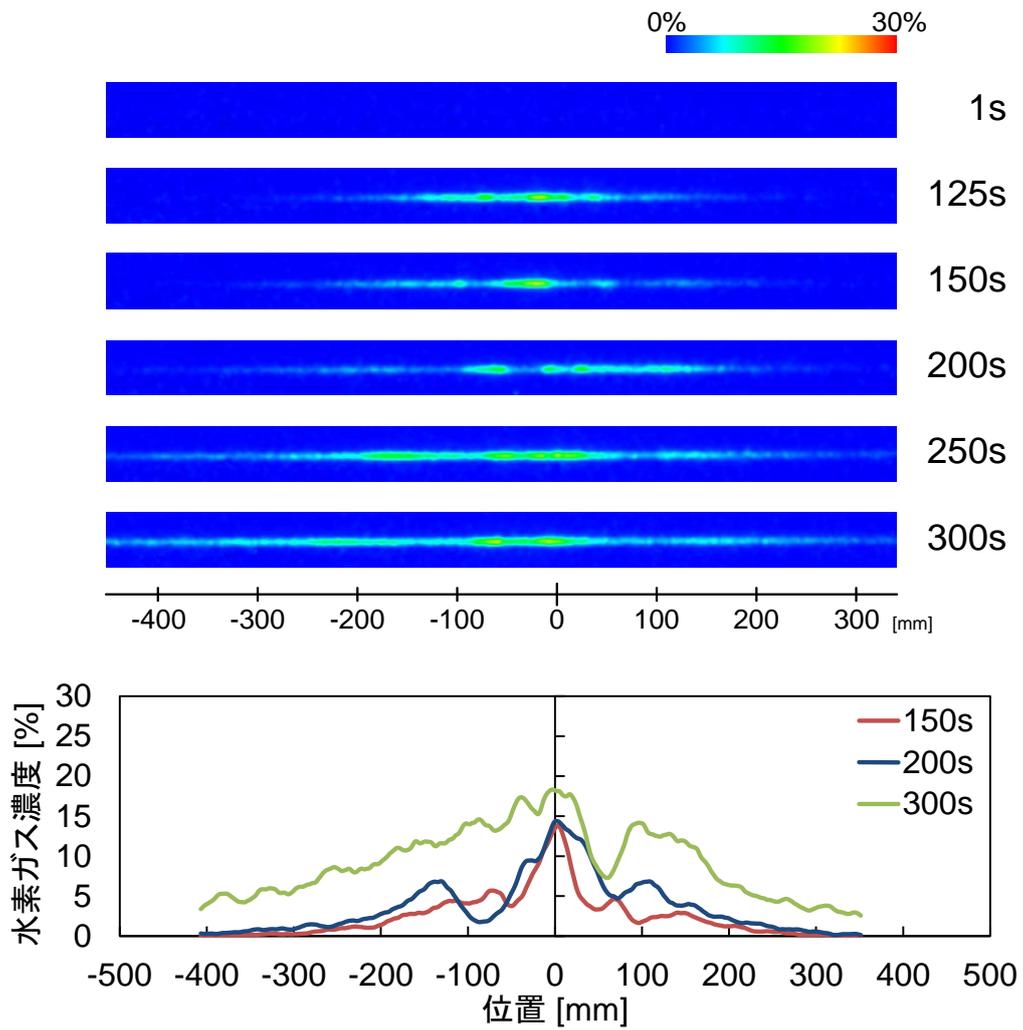


図 3-3-8 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
 (試料中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ 、供給圧力 2.5kPa、ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

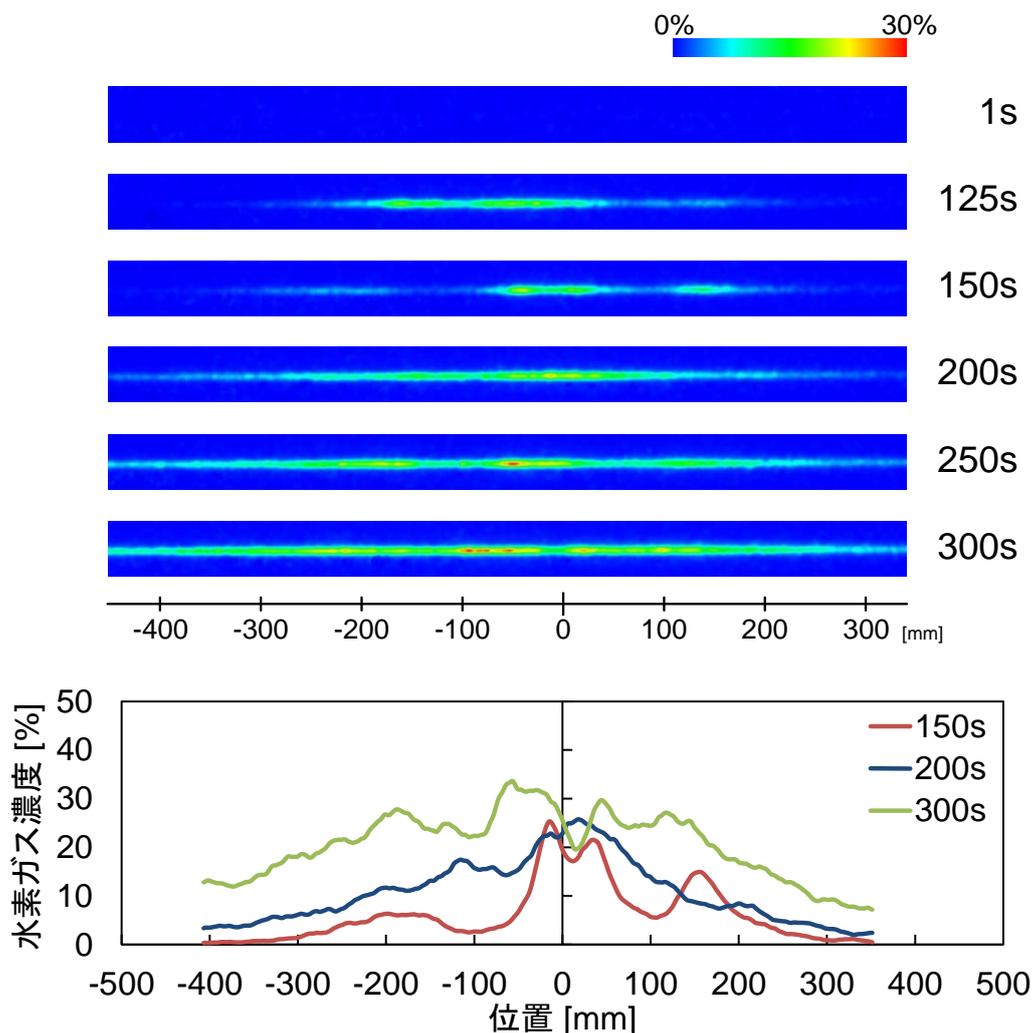


図 3-3-9 大気中水素分布の経時変化の可視化画像と空間濃度分布
(試料中心粒径 ϕ 1200 μ m、供給圧力 5.0kPa、ピンホール ϕ 2.0mm)

3.3.3 考察

前項に示した大気中水素ガス可視化・空間濃度分布計測結果を基に、大気中における水素拡散挙動の基本的な特徴について考察する。

各条件における水素可視化画像は、バルブ開放直後に輝点は認められない。この段階では、観測領域に存在する分子は窒素のみであるため、動画像により、本可視化装置により、窒素分子が十分に分離できていることが確認できる。125 秒後の画像より水素分子の分布による輝点の拡がり確認でき、容器外からの撮像においてもラマンイメージングが良好に機能していることがわかる。いずれの条件についても、初期に中央付近の彩度が高く、周辺に向かって背景とのコントラストの低下が確認できる。また、時間の経過と共に、輝度の分布内に複数の彩度のピークが生じている状況が確認できる。前節において、地中における水素拡散挙動が放出口を中心とした放射状の拡がりをもととして、多くのケース

に鉛直方向への拡散が優先する状況が認められた。即ち、地中における水素の拡散は鉛直方向について水素放出軸上が最も先行する。したがって、地表面の濃度は放出口直上が優先して上昇し、大気中への水素の拡散が開始されるものと考えられる。可視化画像に示す結果は、いずれもこれに一致する結果となっており、放出口直上付近の濃度が最も高く、周辺に向かうに従い、濃度が低下していることを示している。

空間濃度分布の時間変化をみると、供給圧力が低く、放出口径が小さい比較的緩やかな水素放出条件では、初期の水素濃度分布が安定した正規分布の様相を呈しており、時間の経過と共に、徐々にその形状が崩れ、複数のピークを形成する分布へと推移している。供給圧力の上昇、放出口径の拡大に伴い、同一の経過時間でも比較的複雑な分布を示しているが、これは地中における水素拡散挙動の促進に伴い、大気中における水素拡散も加速化されているためであると考えられる。また、時間の経過に対し、常時放出口直上付近でのが最高値を示しているものの、著しい上昇は認められず、一方で水平方向への拡がり優位となっている。

計測点⑧及び⑨における水素濃度の経時変化を図 3-3-10～図 3-3-12 に示す。

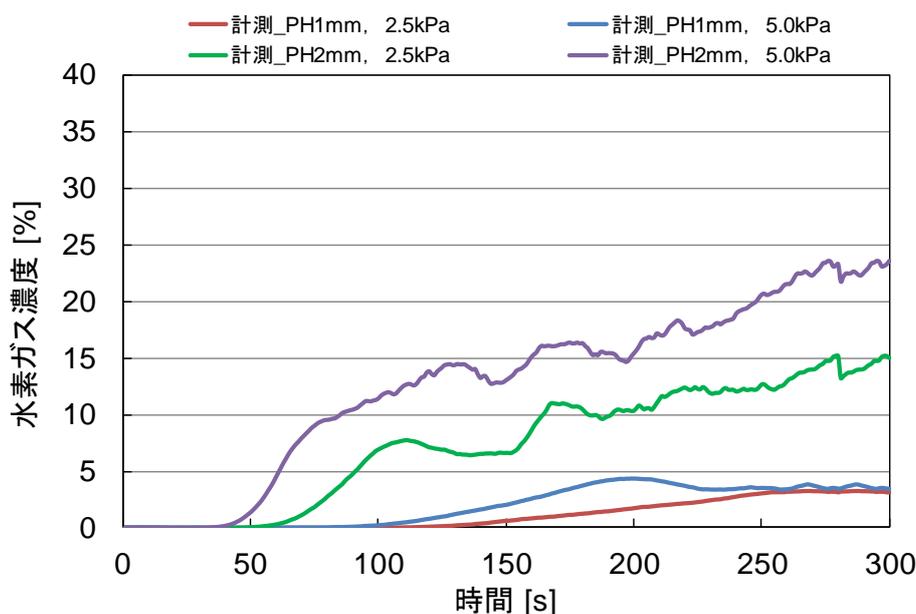


図 3-3-10 大気中水素濃度の経時変化(計測点⑧、試料粒径 $\phi 512\mu\text{m}$)

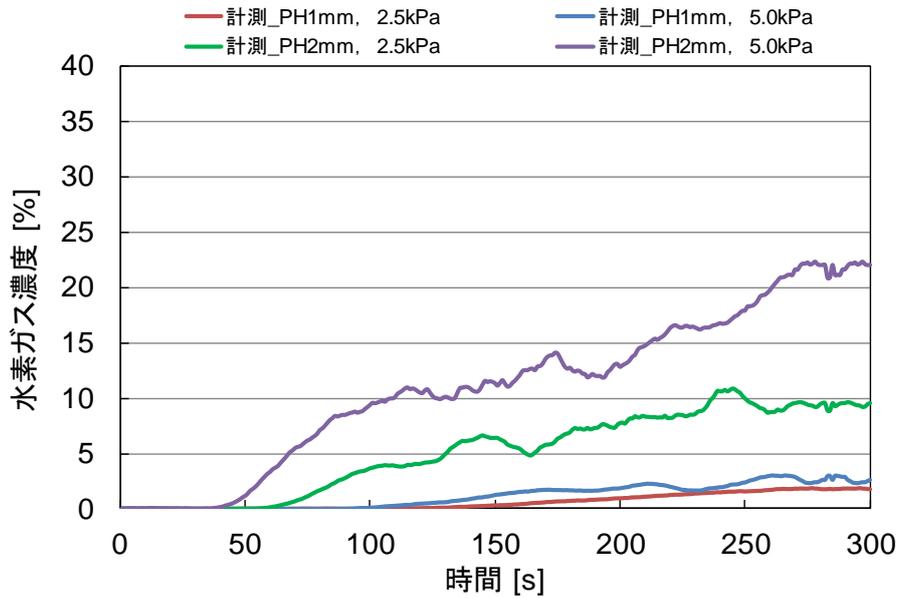


図 3-3-11 大気中水素濃度の経時変化(計測点⑨、試料粒径 $\phi 512\mu\text{m}$)

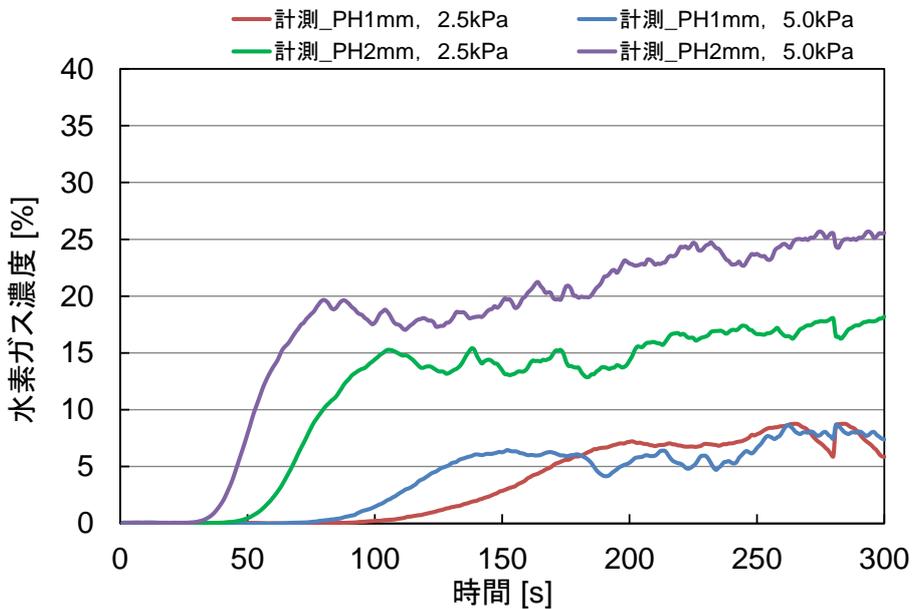


図 3-3-12 大気中水素濃度の経時変化(計測点⑧、試料粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$)

総括して、供給圧力が高く、放出口径が広い程立ち上がり時間が早く、濃度上昇が顕著である。また、大気中への拡散の初期に比較的急峻に濃度が上昇し、その後緩やかな変化へと推移する特徴も共通している。変曲点直後において、一旦濃度が低下する傾向がみられ、特に図 3-3-12 おいてこの挙動が認められる。

3.3.4 まとめ

レーザラマンイメージングにより、大気中における水素ガス可視化および空間濃度分布計測を行った結果、以下の結論を得た。

- ・ レーザラマンイメージングにより、土壌試料を通過して大気中に拡散する水素ガスの挙動を可視化し、空間濃度分布を計測することが可能である。
- ・ 地中から大気中への水素拡散は、放出口直上が先行する。
- ・ 水素濃度の空間分布は、初期に放出口直上をピークとする正規分布を示し、時間の経過と共に徐々に形状が崩れ、複数のピークを有する状態へと移行する。
- ・ 流量が増加する、或いは土壌の透気係数が高くなると空間濃度分布の変化が加速する。
- ・ 放出口直上は相対的に高濃度を維持するが、濃度値の上昇は比較的緩やかであり、水平方向の濃度上昇及び分布幅の拡大が優位である。
- ・ 放出口直上における水素濃度の経時変化は、初期に急峻に上昇し、変曲点を経て緩やかな上昇へと移行する。
- ・ 変曲点を経た直後に、わずかに濃度が減少する傾向が認められる。

3.4 真砂土を用いた地中および大気中における水素拡散挙動の計測

本調査では、理想的な条件下における地中及び大気中における本質的な水素拡散挙動の確認を主旨として実験を行ったが、今後の展開として実フィールドにおける調査が想定されることから、ここでは参考に、地中模擬層に真砂土を充填した場合における水素拡散挙動の観測を行った。

地中模擬層に真砂土を充填した容器の外観を図 3-4-1 に示す。

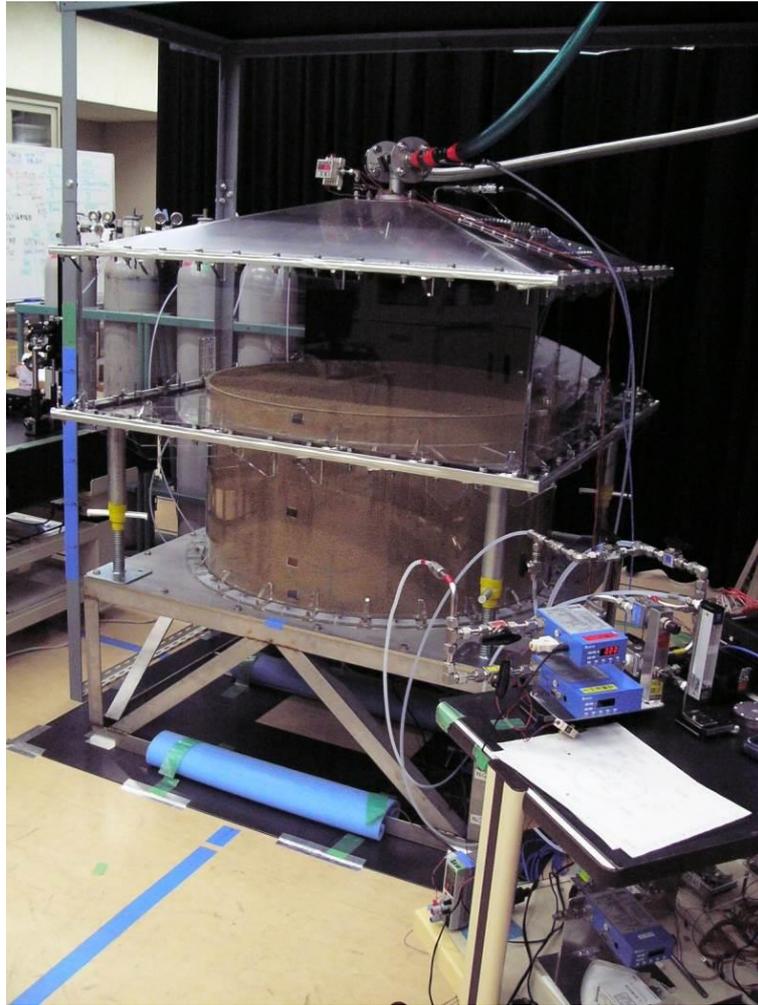


図 3-4-1 真砂土を充填した容器の外観

使用した真砂土は、図 2-2-2 に示した粒径分布のものと同等の市販品を用いた。また、天日乾燥により水分を除去した後使用した。土壌模擬層への敷き詰めにより転圧による締固めを加えた。実測による空隙率の参考値は 0.34 である。

本実験では、地中について計測点①～⑤における水素濃度の経時変化、大気中についてラマンイメージング及び計測点⑧における水素濃度の経時変化を計測した。また、実験条件は供給圧力 2.5kPa、放出口形状ピンホール ϕ 1.0mm とした。地中における水素濃度計測結果を図 3-4-2、大気中における水素可視化・空間濃度分布計測結果を図 3-4-3、計測点⑧における水素濃度の経時変化を図 3-4-4 にそれぞれ示す。

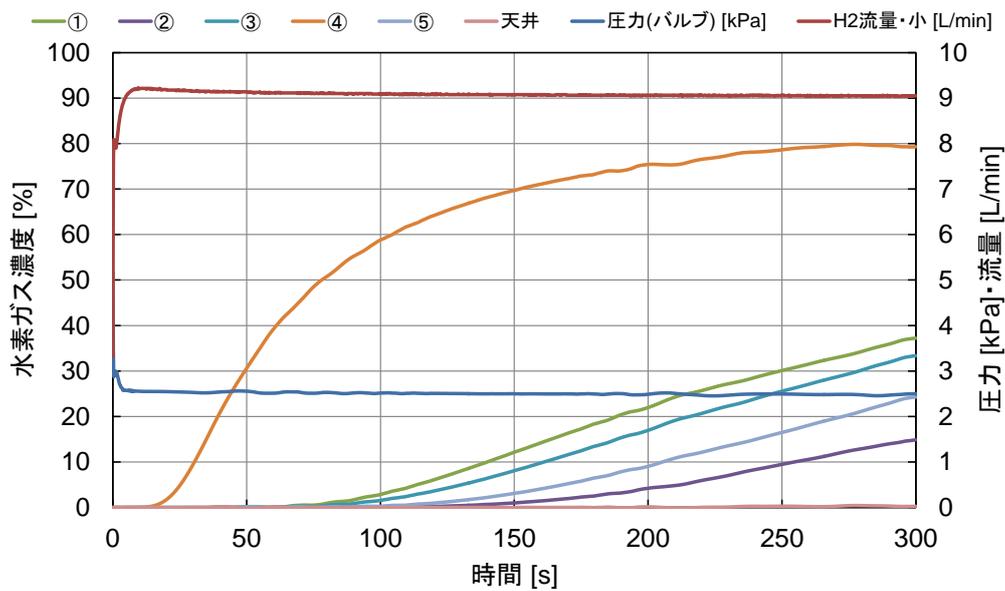
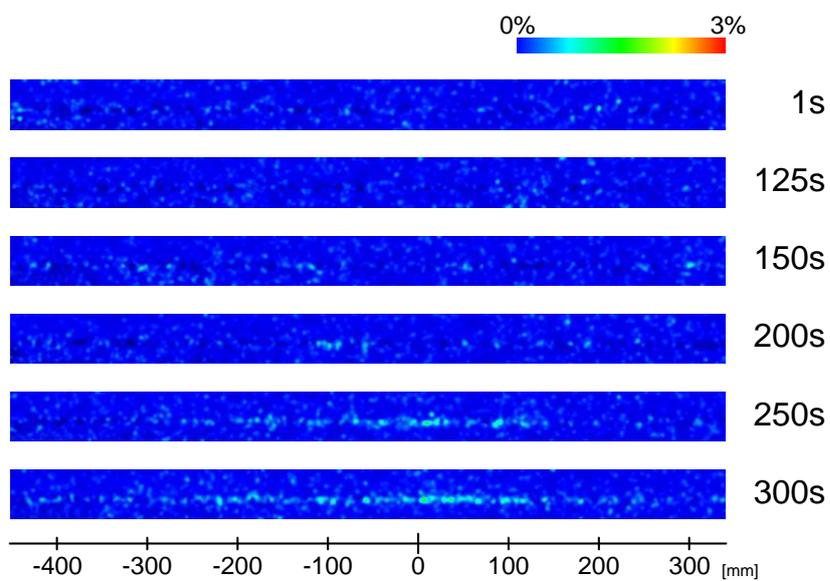


図 3-4-2 地中における水素濃度計測結果
(真砂土、供給圧力 2.5kPa、ピンホールφ1.0mm)



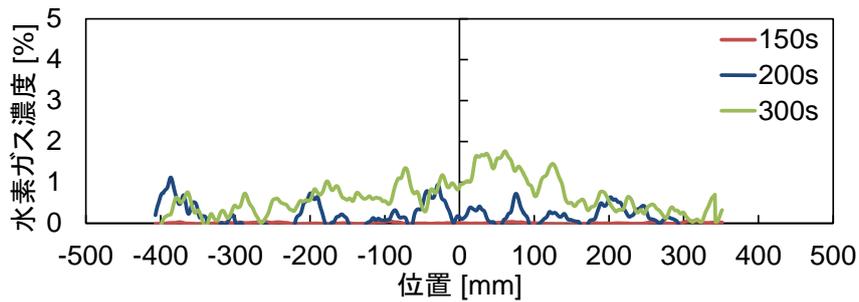


図 3-4-3 大気中における水素可視化・空間濃度分布計測結果
(真砂土、供給圧力 2.5kPa、ピンホールφ1.0mm)

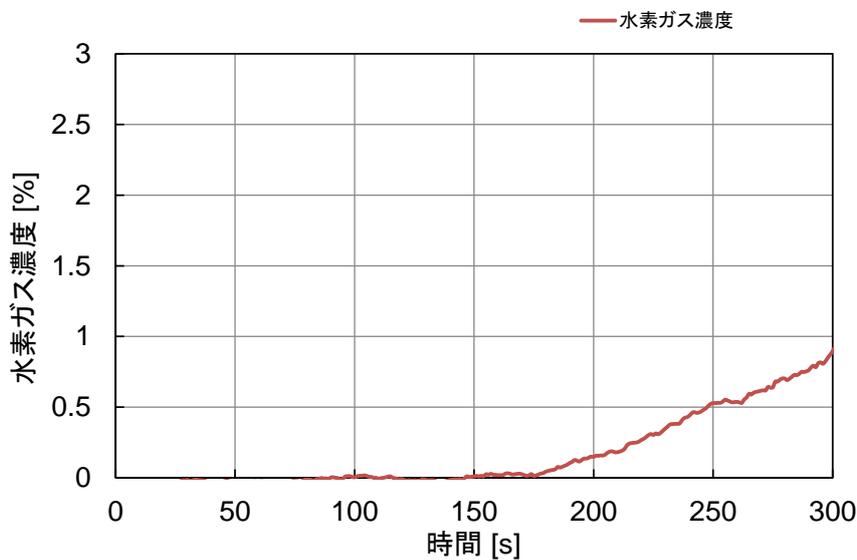


図 3-4-4 大気中における水素濃度の経時変化(計測点⑧)
(真砂土、供給圧力 2.5kPa、ピンホールφ1.0mm)

図 3-4-2 によると、全体とした緩やかな水素濃度の上昇となっており、300 秒後の各計測点における到達濃度をみると、挙動としては粒径 $512\mu\text{m}$ の土壌試料を用いた場合に近い。一方で、計測点④は高濃度まで達しており、300 秒後における到達濃度は、ガラスビーズを用いた各条件における実験結果と同等の値を示している。これは、透気係数が小さいために、放出口付近に水素の高濃度域が押し留められているものと見られ、他の計測点における挙動の違いが生じる点でもこれまでの実験結果により得られた見解と整合している。他の点を比較すると、計測点①の到達濃度が最も高くなっており、これは水平方向への拡散が、ガラスビーズを用いた場合よりも促進されていることを示している。更に図 3-4-3、図 3-4-4 によると、ガラスビーズのいずれの場合よりも水素濃度が低く、経時変化も緩やかになっている。計測点④における濃度上昇がガラスビーズの場合と同等であることを併せると、真砂土を用いた場合、地中における水素拡散は水平方向により優位に進

行している可能性が示唆される。また、大気中の水素濃度空間分によれば、濃度分布のピークが顕著に認められず、低濃度でありながら、比較的広く分布し複数のピークが存在するケースも確認できる。図示していないが、更に長時間の観測を行うと、観測領域全体の濃度が緩やかに上昇していく傾向が確認された。これらの特徴から、透気係数が低い真砂土内の環境において、広い粒径分布と、様々な形状の粒子が混在する中で透気係数の分布が生じ、形成された抵抗の低い流路を優先して水素が流れ、地表面に到達している可能性が示唆された。

4. シミュレーション解析と再現性の評価

本章では、地中及び大気中における水素拡散挙動について、前章に示した土壌を模擬したガラスビーズ充填容器内における実験条件にて CFD シミュレーションを実施し、地中模擬層内及び大気中模擬層内の空間の水素濃度変化を明らかにする。また、実験結果とシミュレーション結果を比較し再現性を評価することで、地中及び大気中における水素拡散挙動のシミュレーション解析が可能であるかどうかを明らかにする。

4.1 概要

本解析には ANSYS 社の汎用流体解析コード FLUENT^③を用いた。シミュレーションの基礎方程式を以下に示す。土壌試料の影響は、主に運動方程式中に抵抗力として導入され、充填層内を流れる混合ガスの浸透性を表す透気係数 K は、層流から乱流にわたって適用範囲の広い Ergun の提案式^④を用いた。

- (1) 質量保存則

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g u_g) = Q_g$$

- (2) 運動方程式

$$\frac{\partial \rho_g u_g}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_g}{\varepsilon} u_g u_g \right) = -\varepsilon \nabla p_g + \nabla \cdot (\mu_g \nabla u_g) - \left(\frac{\varepsilon \mu_g}{K} u_g \right) + \varepsilon \rho_g g$$

- (3) ガス種 i の輸送方程式

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g Y_i) + \nabla \cdot (\rho_g u_g Y_i) = \nabla \cdot (\varepsilon \rho_g D_{i,m} \nabla Y_i) + Q_i$$

ここに

ε : 空隙率

ρ_g : 密度 [kg/m³]

u_g : 流速 [m/s]

p_g : 圧力 [Pa]

μ_g : 粘性係数 [Pa・s]

Q_g, Q_i : 漏洩量 [kg/m³・s]

K : 透気係数 [m²] $\left(= \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150(1-\varepsilon)^2} \right)$ [4]

d_p : 粒径 [m]

g : 重力加速度 [m/s^2]

Y_i : ガス種 i の質量分率

$D_{i,m}$: 有効拡散係数 [m^2/s] ($= \frac{2\varepsilon}{3-\varepsilon} D_i$) [4]

D_i : 分子拡散係数 [m^2/s] [5]

透気係数及び有効拡散係数は、実験において得られたデータを反映し、シミュレーションを行う。パラメータは、流量、圧力、放出口径、土壌試料粒径であり、それぞれ実験データを反映した。

4.2 解析モデル

CFD シミュレーションに用いた解析モデルを図 7 に示す。モデルは 3 次元対称モデルであり、充填層は直径 980 mm、高さ 520 mm の円筒形、上部空間は 1180 mm 四方、高さ 506.1 mm の角筒形状を有する。上端に出口配管を模擬した直径 56 mm の排出口を設けている。モデルのメッシュ数は 40 万セルである。水素の噴出口は、底面中央部 5mm 四方の領域に水素発生量を設定することで再現している。モデル内の初期状態は常温常圧の窒素 100%とし、水素噴出時点からの水素濃度分布の推移を計算した。また、実験との比較のための計測点を、地中模擬層内 3 点 (計測点③: (240mm、260mm)、計測点⑥: (0mm、260mm)、計測点⑦ (0mm、510mm) =地中模擬層上端より 10 mm 下方) と大気中模擬層内の 2 点 (計測点⑧: (0mm、530mm) =地中模擬層上端より 10 mm 上方の空間、計測点⑨: (0mm、570mm) =地中模擬層上端より 50mm 上方の空間) に設定した (図 4-2-1 及び表 4-2-1 参照)。

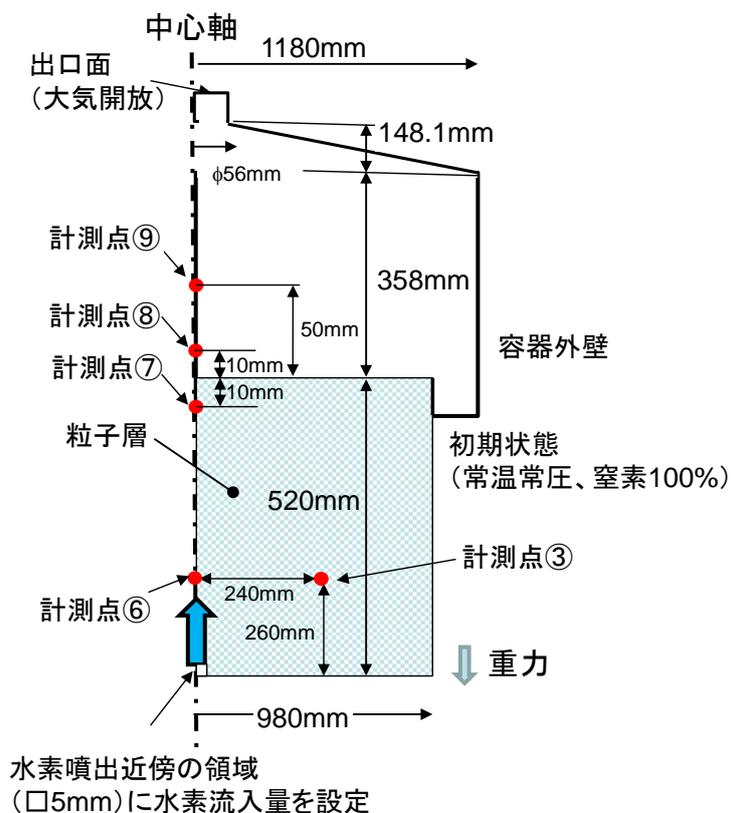


図 4-2-1 CFD シミュレーションの解析モデル

表 4-2-1 計測点座標 (容器底面中心を原点、[mm])

計測点	座標(x, y)
③	(240, 260)
⑥	(0, 260)
⑦	(0, 510)
⑧	(0, 530)
⑨	(0, 570)

4.3 解析条件

解析条件を表 1 に示す。解析コードは FLUENT Version16 を使用し、物性は水素、窒素の密度を圧縮性としている。窒素雰囲気中への水素噴出であり、浮力の影響が大きいことから重力を考慮した計算としている。また、十分に遅い流れ場であることから、流動モ

デルは層流とした。空隙率は、実測した値である 0.3767 を使用した。解析における解析パラメータは、粒径（①1200 μm 、②512.5 μm ）と透気係数（①1.32088e-9 m^2 、②2.40459e-10 m^2 ）の 2 種類である。また、水素-窒素の 2 成分系の分子拡散係数については、0.736 cm^2/s (@16°C) を用いた⁵⁾。

境界条件は、下流側を大気開放とし、壁面は断熱+No slip 条件である。流量、水素供給圧力、放出口径、充填層の粒子径をパラメータとし、実験時の計測値および寸法を用い、合計 8 ケースについて解析を実施した。各パラメータを表 4-3-2 に示す。

表 4-3-1 解析条件

モデル	
コード	FLUENT Ver16
物性	密度: 圧縮性(窒素、水素)
重力	有り
流動モデル	層流
充填層	粒径 ①1200[μm] ②512.5[μm]
	空隙率 0.3767
	透気係数①1.32088e-9[m^2] ②2.40459e-10[m^2]
境界条件	
下流側	大気開放
壁面	断熱/Noslip
流量	Case①' 9.65[L/min]

表 4-3-2 解析パラメータ(実測値)

No.	流量[L/min]	圧力[kPa]	放出口径	充填層
①	8.99	2.54	ピンホール $\phi 1.017\text{mm}$	$\phi 512.5\mu\text{m}$ (深さ520mm)
②	13.02	5.16		
③	8.58	2.90		$\phi 1200\mu\text{m}$ (深さ520mm)
④	12.34	6.09		
⑤	30.36	2.72	ピンホール $\phi 2.009\text{mm}$	$\phi 512.5\mu\text{m}$ (深さ520mm)
⑥	44.15	5.39		
⑦	27.94	4.02		$\phi 1200\mu\text{m}$ (深さ520mm)
⑧	41.93	7.87		

4.4 解析結果

各条件における容器内水素濃度分布を図 4-4-1～図 4-4-8 に示す。

図 4-4-1、図 4-4-2 は透気係数が低い土壌試料における小流量 2 パターンの解析結果である。これによると、地中における水素拡散挙動は、放出口を中心として放射状に広がる特徴があることがわかり、この特徴は実験結果と一致している。水素放出開始から 100 秒程度までは、鉛直および水平方向の距離と濃度の相関がほぼ同じであり、球状に近い拡散となっている。時間の経過と共に、鉛直方向の発達はやや先行するようになり、側壁近傍では壁面の影響により放射状の拡散から歪んだ形状へと変化している。

図 4-4-3、図 4-4-4 は透気係数が高い土壌試料における小流量 2 パターンの解析結果である。透気係数が高くなったことで、地中において放射状に広がる水素の拡散が鉛直方向でより顕著に先行することがわかる。

大気中における水素の拡散挙動は、いずれも水素放出口直上である地表面中央から開始し、放出流量が高いほど、また、透気係数が高いほど地表面への染み出しが速く、大気中における水素の分布幅も早く拡大する。これらの定性的な挙動は、実験結果と良好に一致している。

図 4-4-5～図 4-4-8 は、前述の条件において、相対的に流量が高い場合の解析結果である。水素漏洩量が増加すると、地中における鉛直方向の水素拡散がいずれの条件でも先行し、その分水平方向への拡散の速度は緩和される傾向にある。したがって、大気中への水素の染み出しが早期に始まり、地表面中央で顕著であった水素の拡散が、やがて周辺の複数個所で生じる状態へと推移することがわかる。

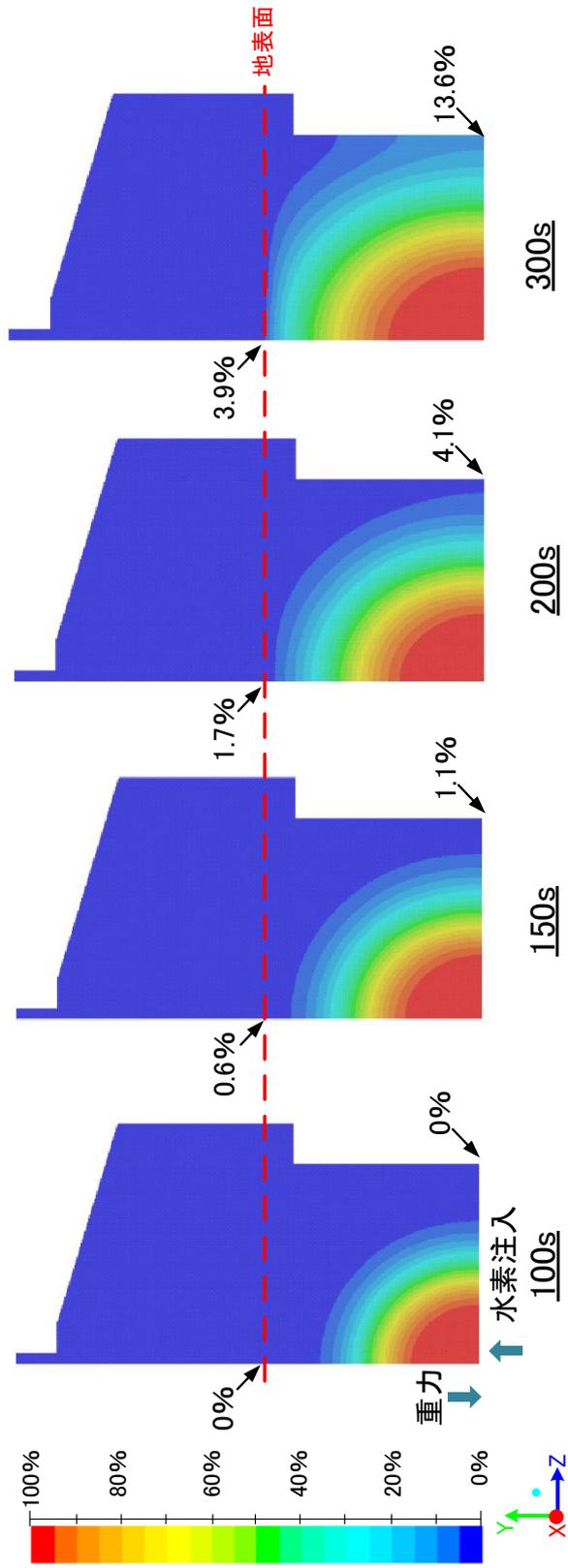


図 4-4-1 解析結果(試料粒径 $\phi 512\mu\text{m}$, 供給圧力 2.5kPa, ピンホール $\phi 1.0\text{mm}$)

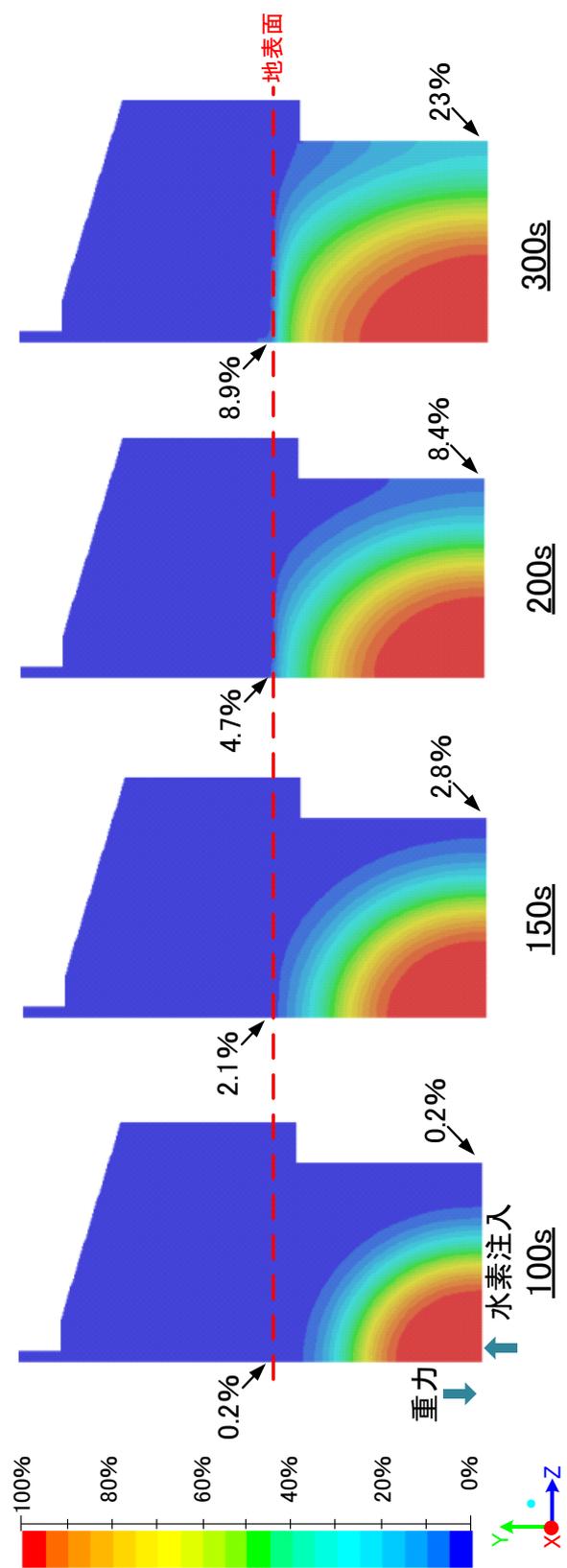


図 4-4-2 解析結果(試料粒径 \square , 供給圧力 5.0kPa, ピンホール \square)

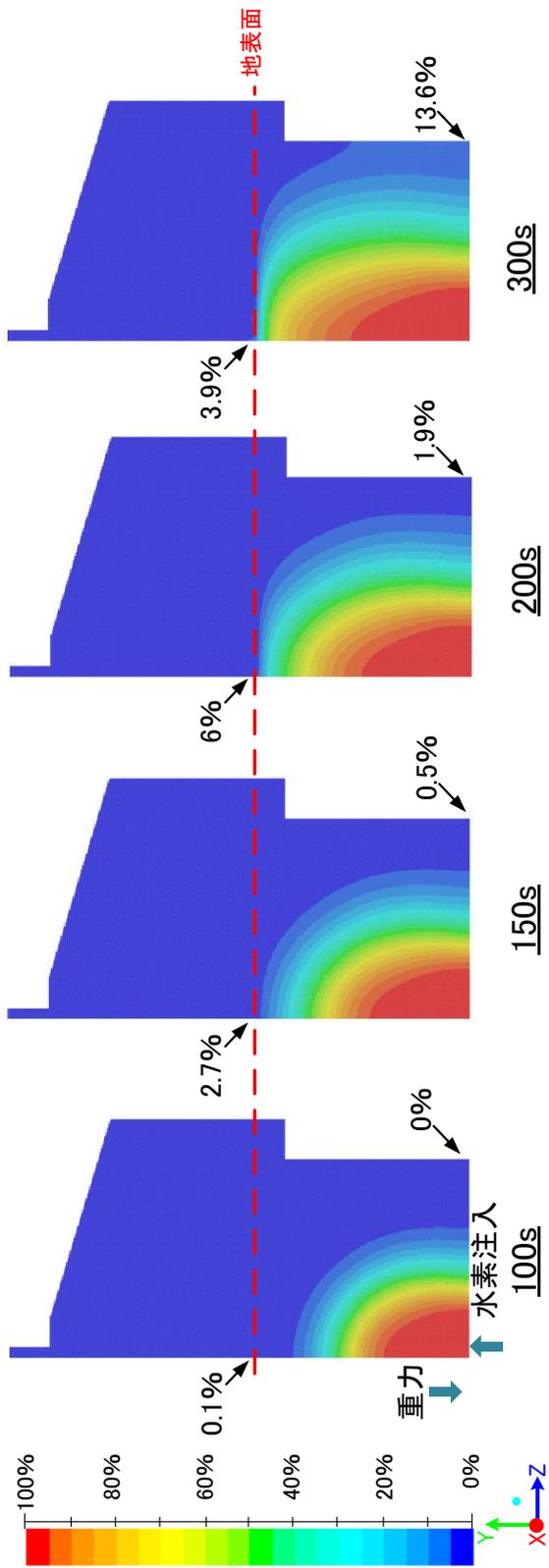


図 4-4-3 解析結果(試料粒径 1200 μ m, 供給圧力 2.5kPa, ピンホール \square)

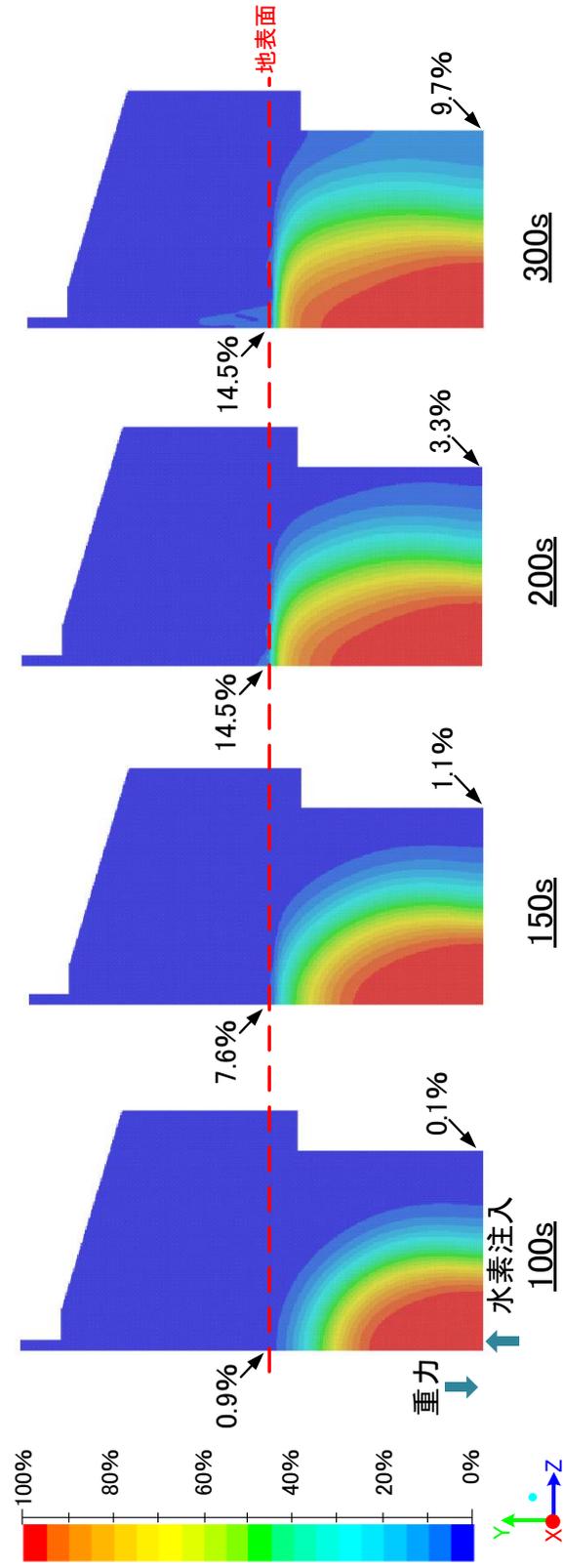


図 4-4-4 解析結果(試料粒径 1200 μ m, 供給圧力 5.0kPa, ピンホール 1.0mm)

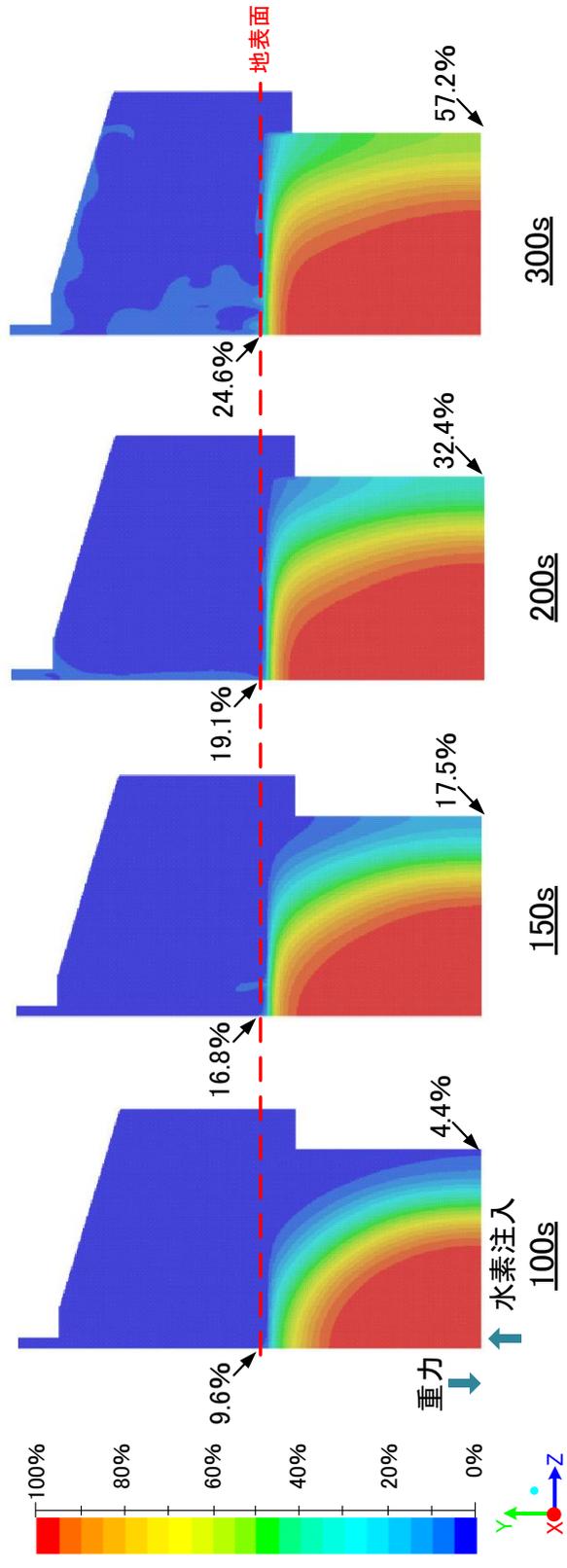


図 4-4-5 解析結果(試料粒径 $512\mu\text{m}$, 供給圧力 2.5kPa , ピンホール 2.0mm)

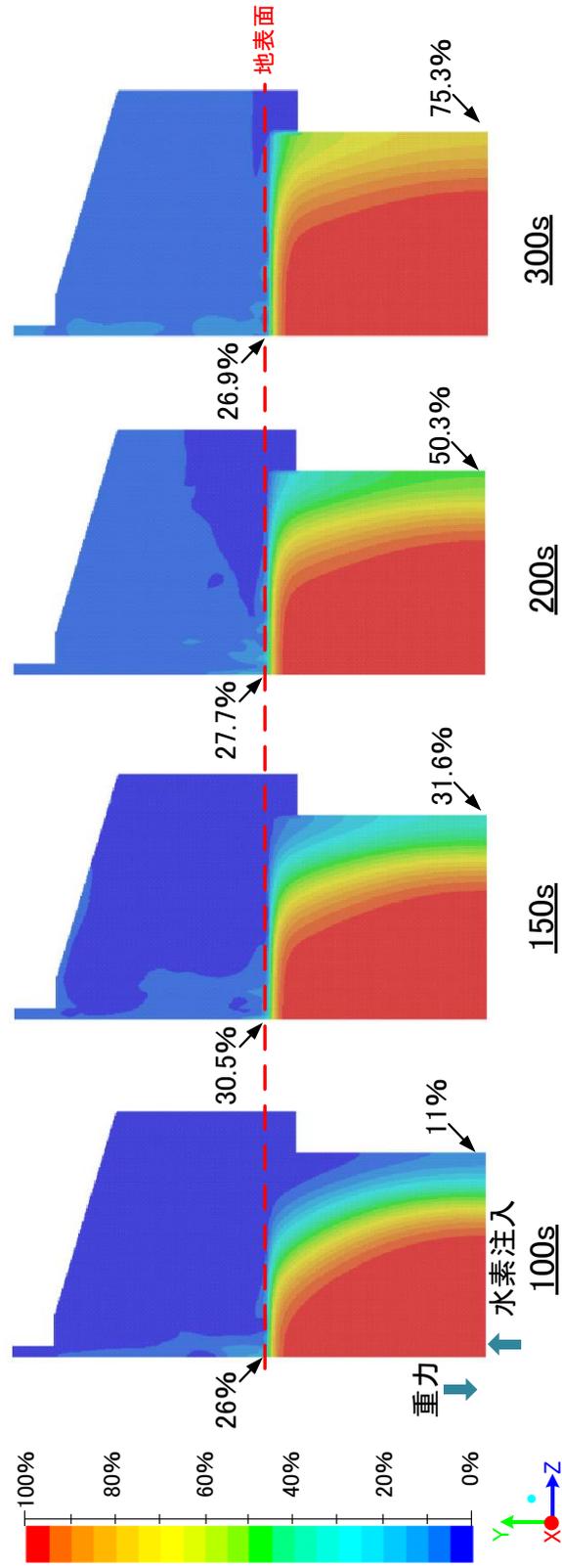


図 4-4-6 解析結果(試料粒径 $\phi 512\mu\text{m}$, 供給圧力 5.0kPa, ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

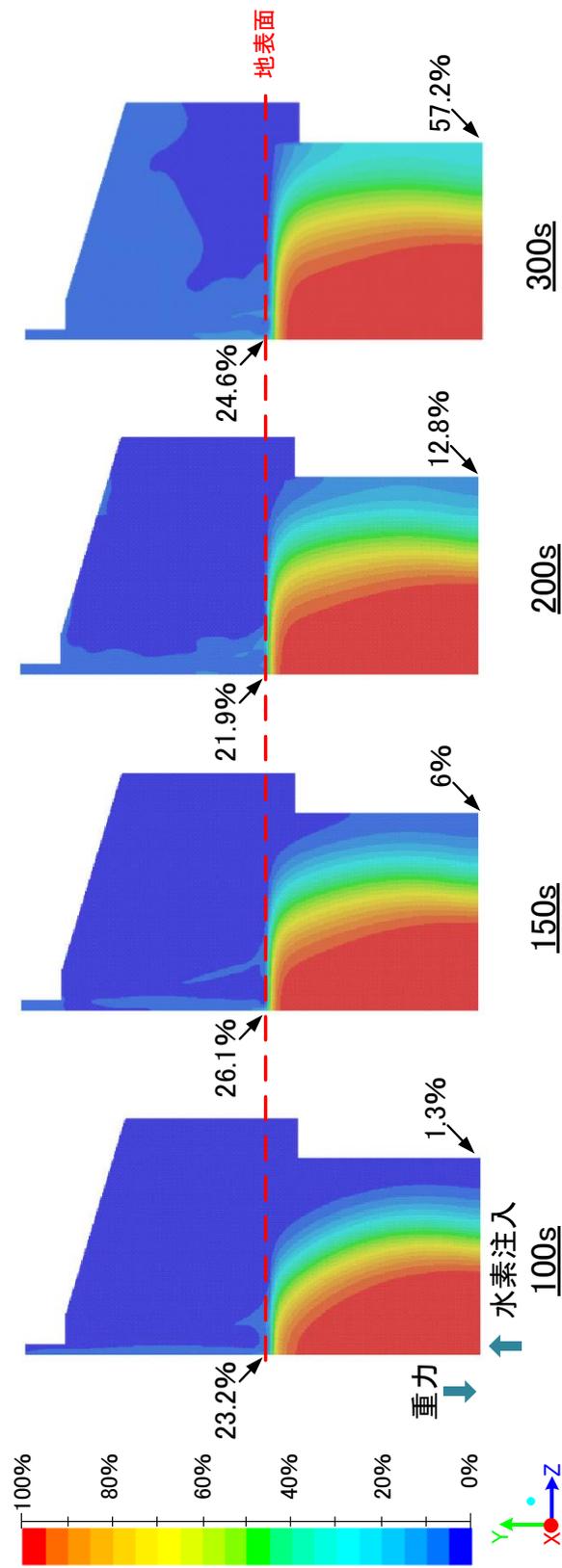


図 4-4-7 解析結果(試料粒径□, 供給圧力 2.5kPa, ピンホール□ 2.0mm)

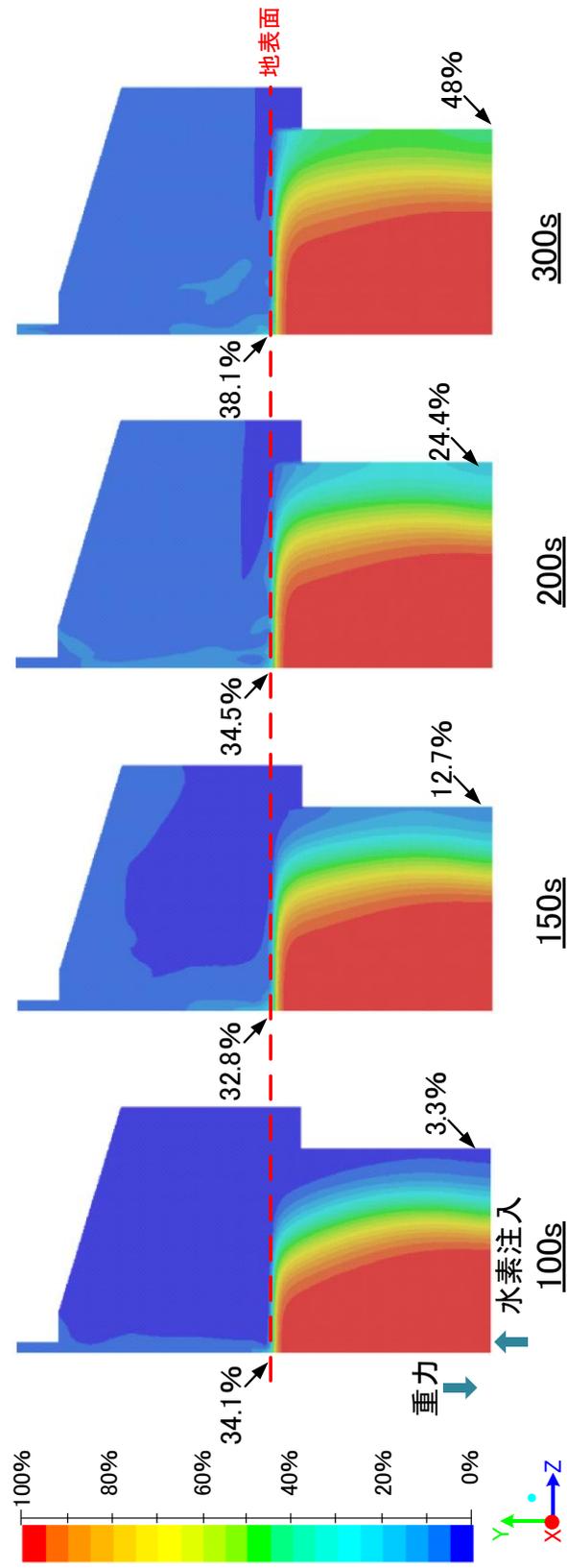


図 4-4-8 解析結果(試料粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$, 供給圧力 5.0kPa, ピンホール $\phi 2.0\text{mm}$)

図 4-4-9～図 4-4-12 は、各計測点における水素濃度経時変化を各条件毎に示したものである。土壌試料の粒径で比較すると、 $512\ \mu\text{m}$ と $1200\ \mu\text{m}$ では、地中模擬層内においてその挙動に大きな違いは生じないが、大気中模擬層内においては水素濃度立ち上がり後の挙動が少々異なる。

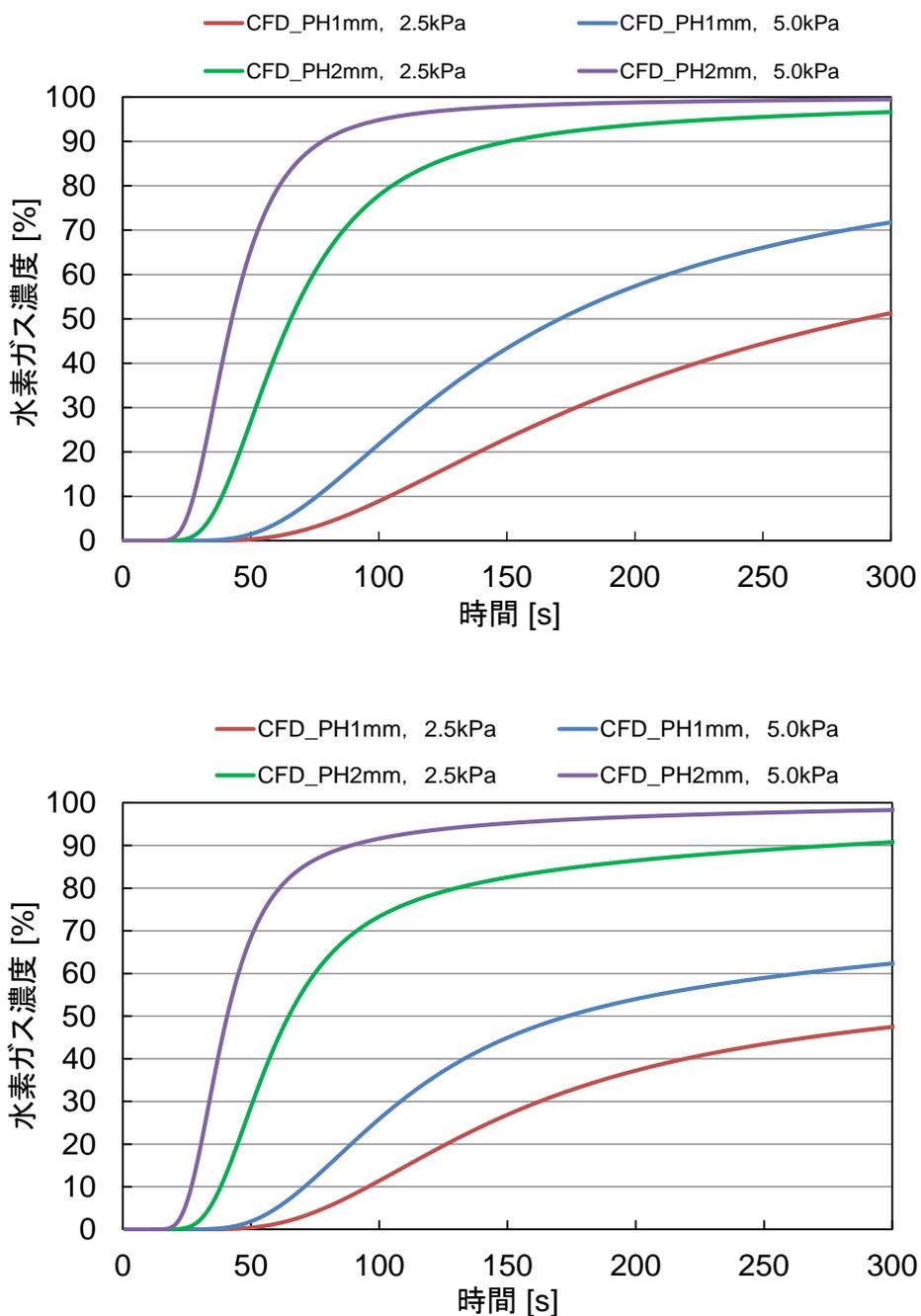


図 4-4-9 計測点③における水素濃度時刻履歴（上： $512\ \mu\text{m}$ 、下： $1200\ \mu\text{m}$ ）

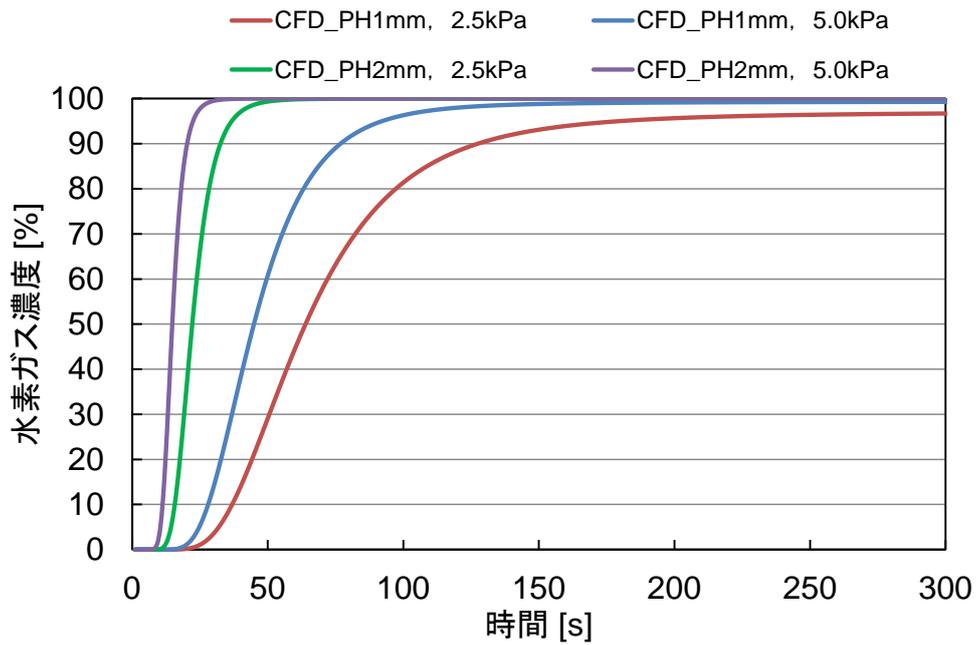
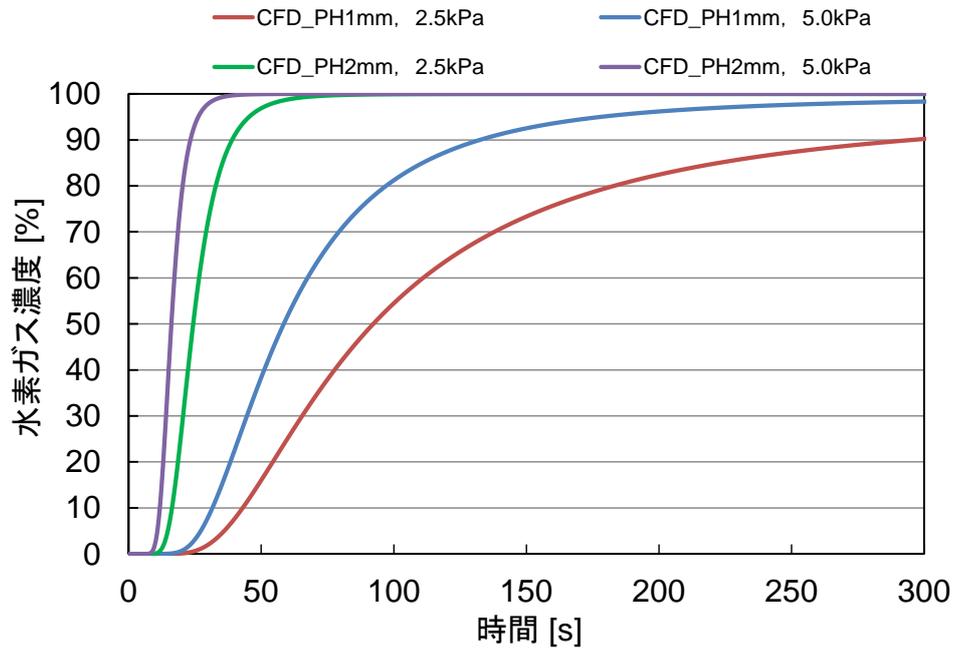


図 4-4-10 計測点⑥における水素濃度時刻履歴 (上: 512μm、下: 1200μm)

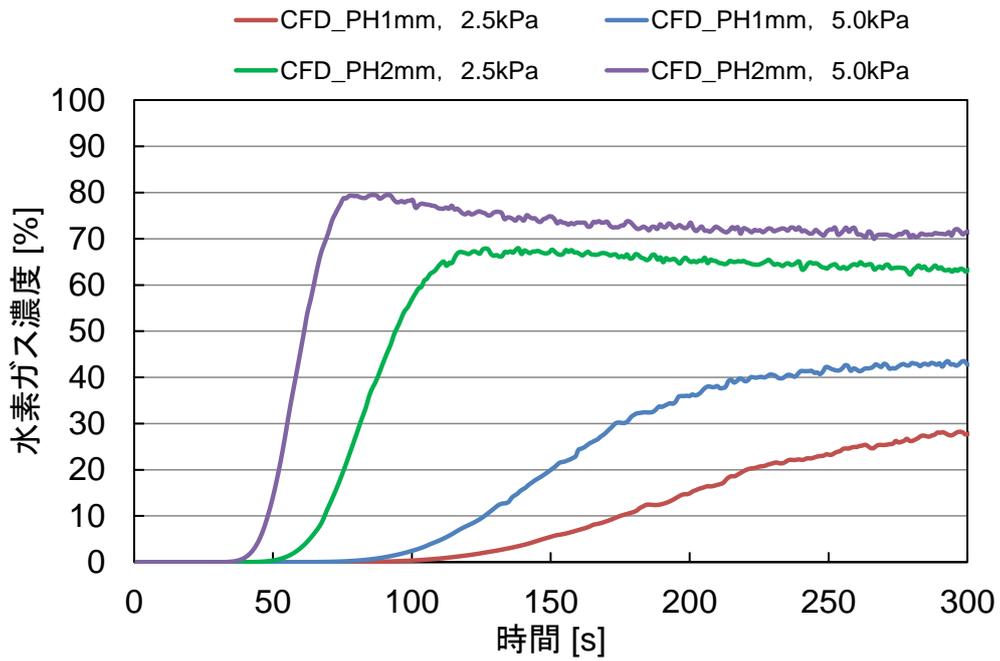
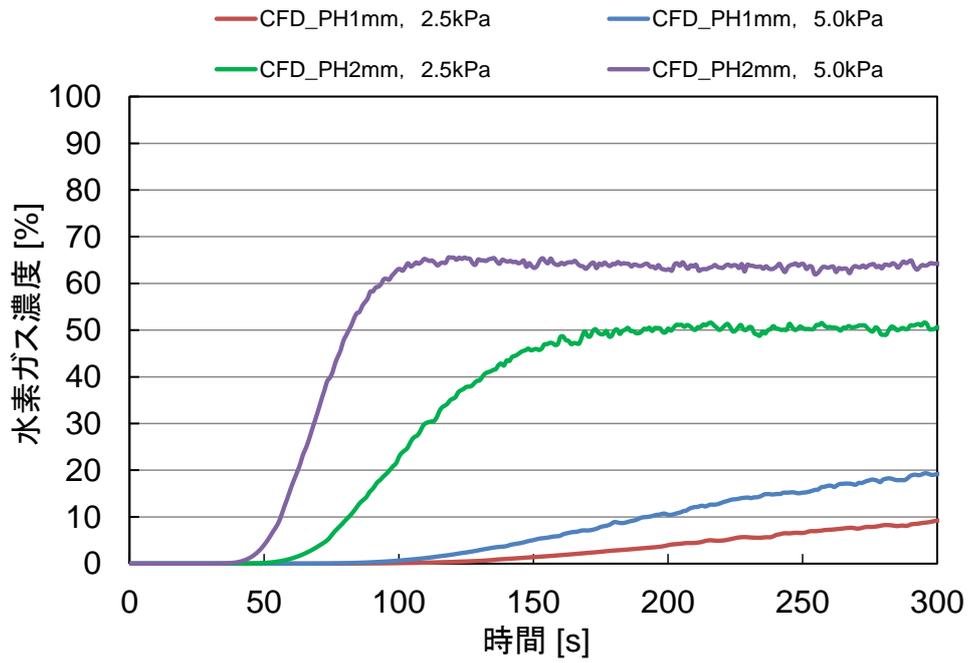


図 4-4-11 計測点⑦における水素濃度時刻履歴 (上 : 512μm、下 : 1200μm)

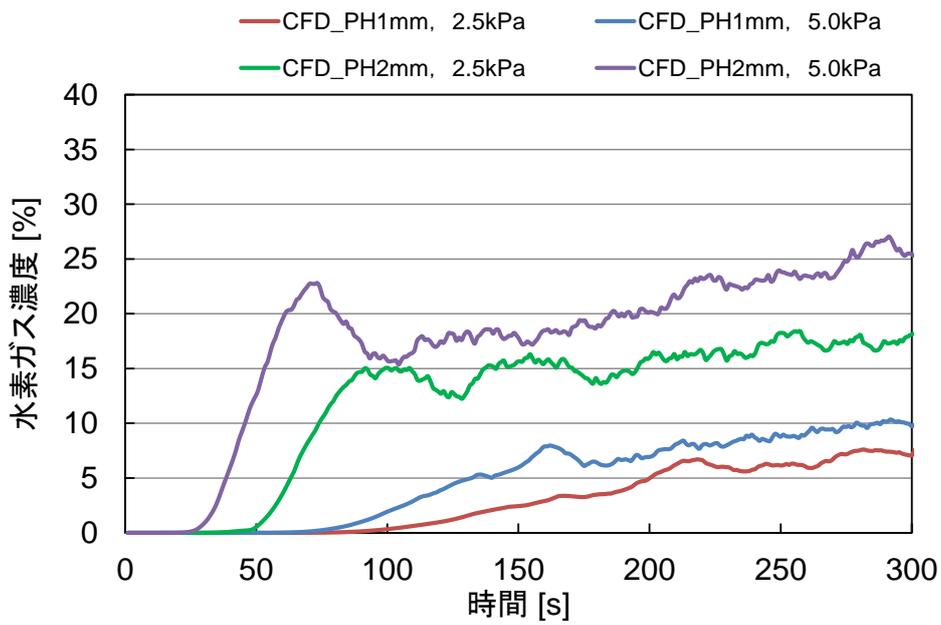
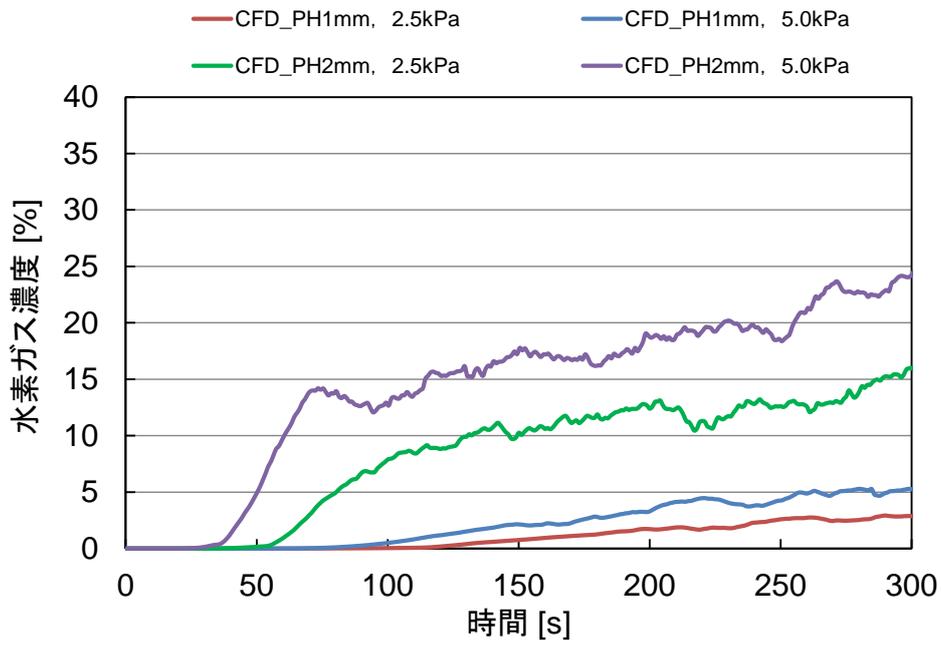


図 4-4-12 計測点⑧における水素濃度時刻履歴 (上: 512μm、下: 1200μm)

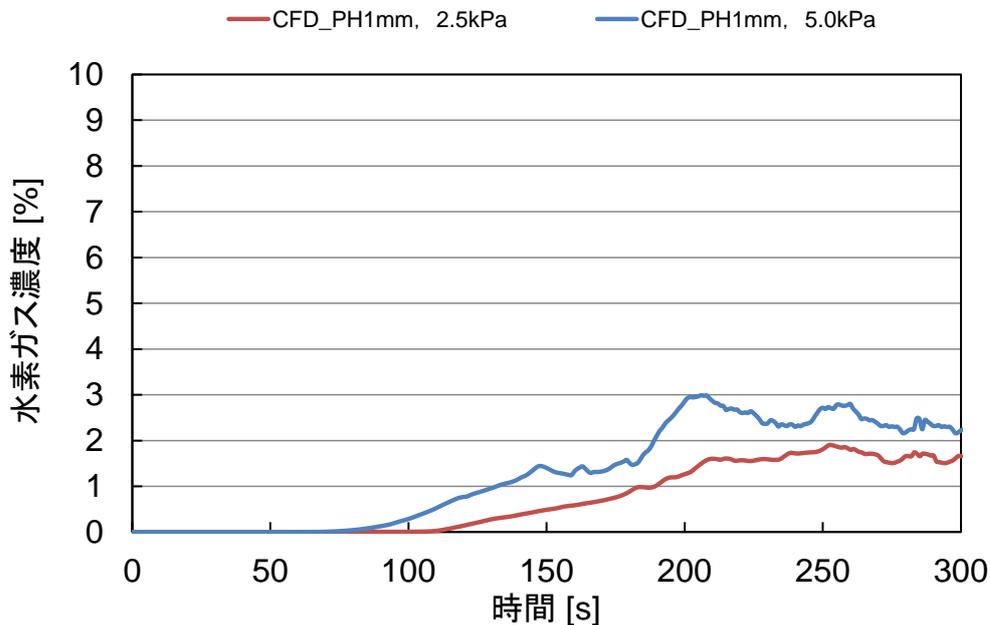


図 4-4-12 計測点⑨における水素濃度時刻履歴 (512 μ m)

4.5 再現性の評価

図 4-5-1～図 4-5-5 に、地中模擬層内における計測点③、⑥、⑦と大気中模擬層内の計測点⑧、⑨における水素濃度の推移について、本解析結果（実線）と実験結果（破線）を併せて示す。水素濃度の推移の傾向は、地中模擬層内では、スムーズな立ち上がりののちに最高濃度に到達し、その後ほぼ一定の濃度を示す。また、大気中模擬層内では、水素濃度が立ち上がったのちに変動しながら徐々に上昇していく様相を呈する。解析と実験を比較すると、定性的な推移の傾向は同様であるものの、初期の水素濃度の立ち上がりが異なり、解析では実験値より高い濃度を予測する結果となった。これは、解析の観点から水素供給の条件設定が影響している可能性がある。

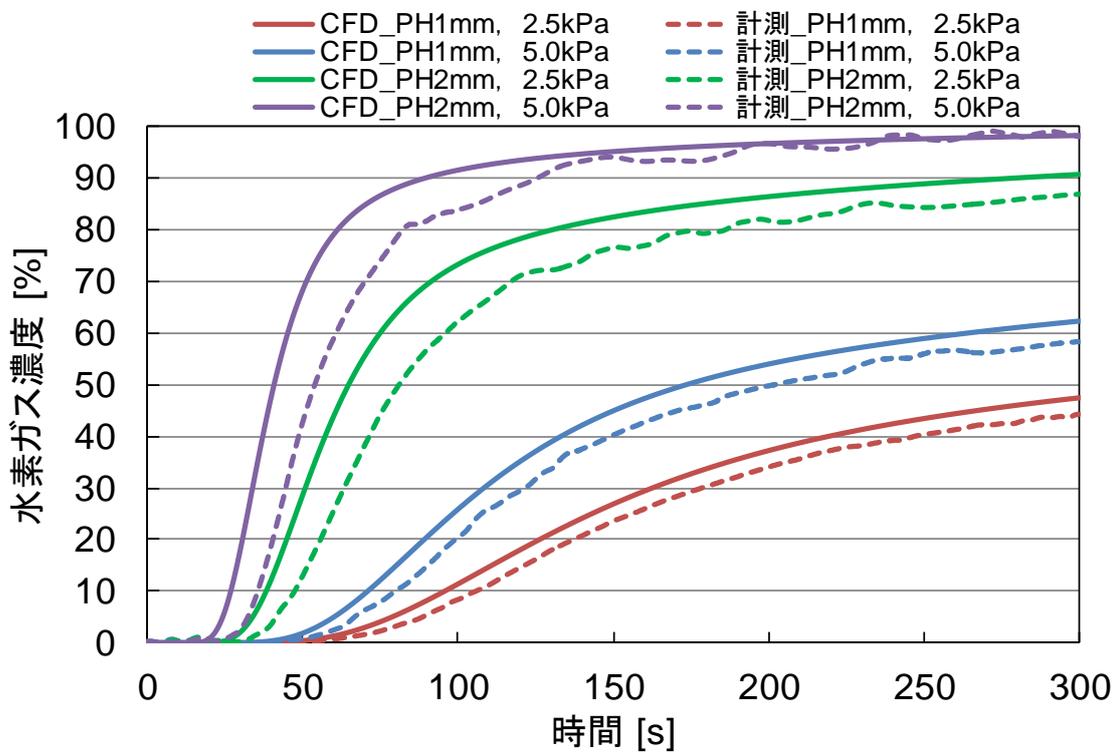
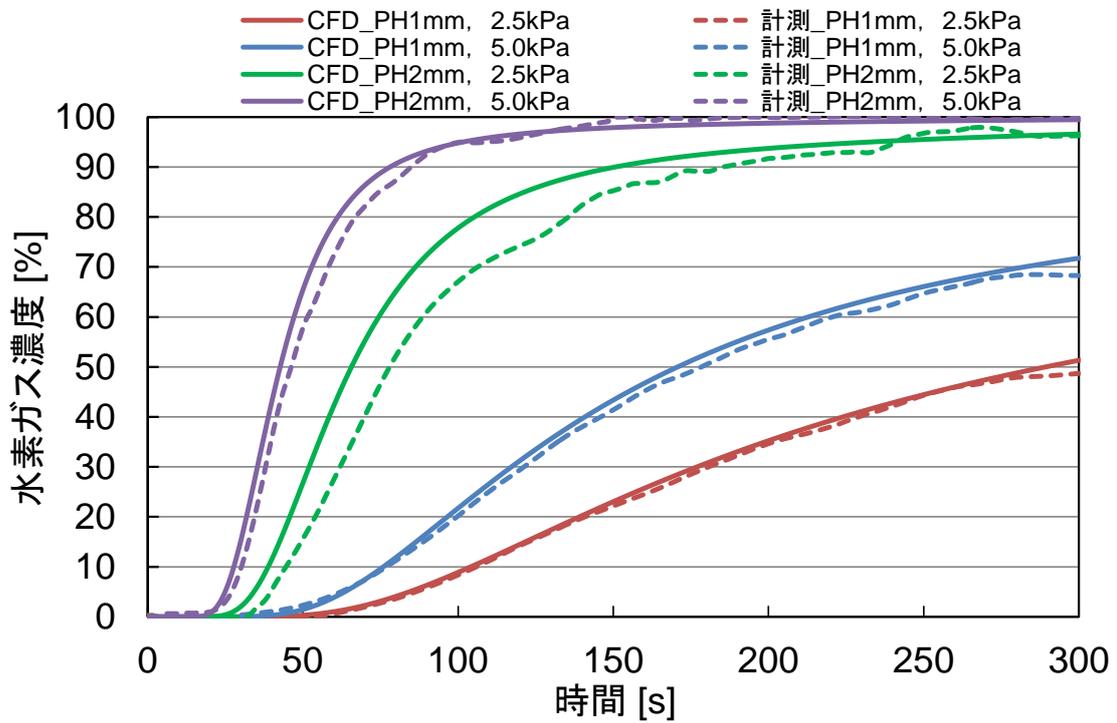


図 4-5-1 地中模擬槽内の水素濃度比較 (計測点③)
 ((上) : 粒径 512 μ m、(下) : 粒径 1200 μ m)

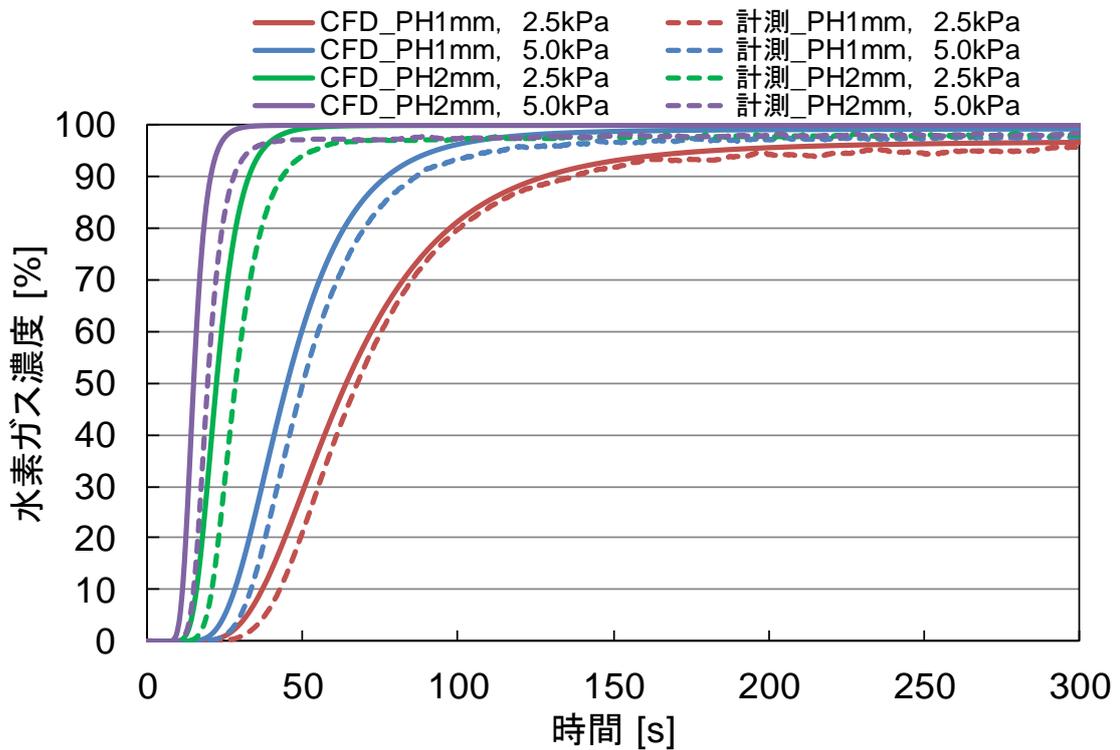
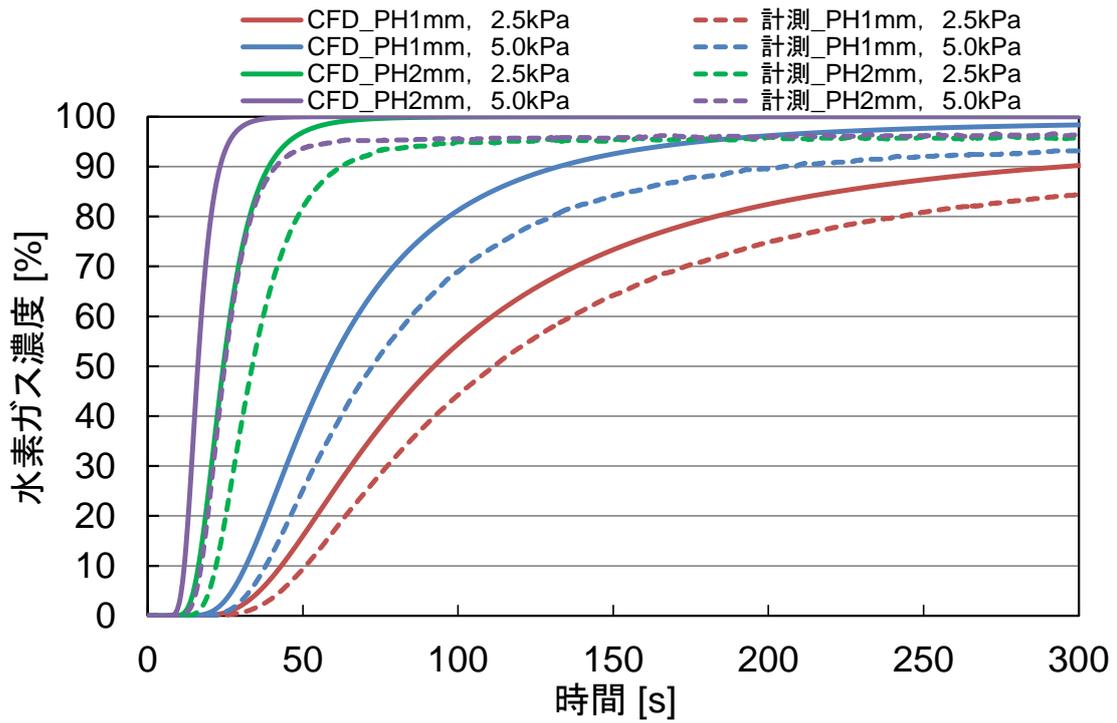


図 4-5-2 地中模擬槽内の水素濃度比較 (計測点⑥)

((上) : 粒径 512μm、(下) : 粒径 1200μm)

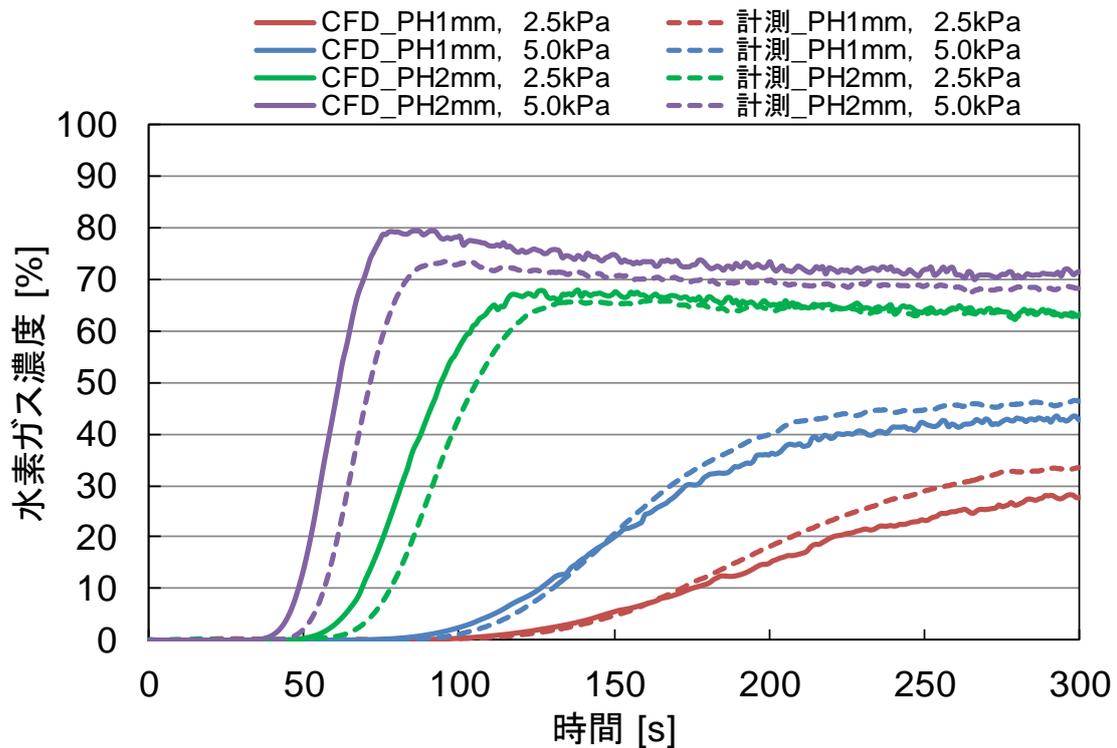
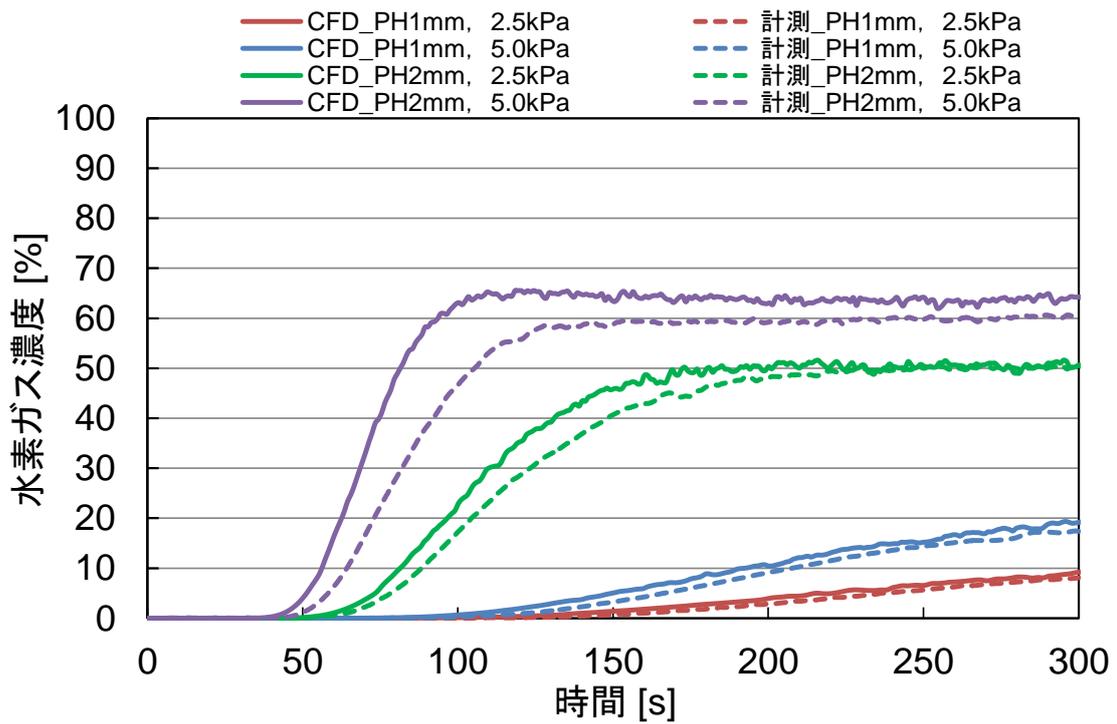


図 4-5-3 地中模擬槽内の水素濃度比較 (計測点⑦)
 ((上) : 粒径 512 μm 、(下) : 粒径 1200 μm)

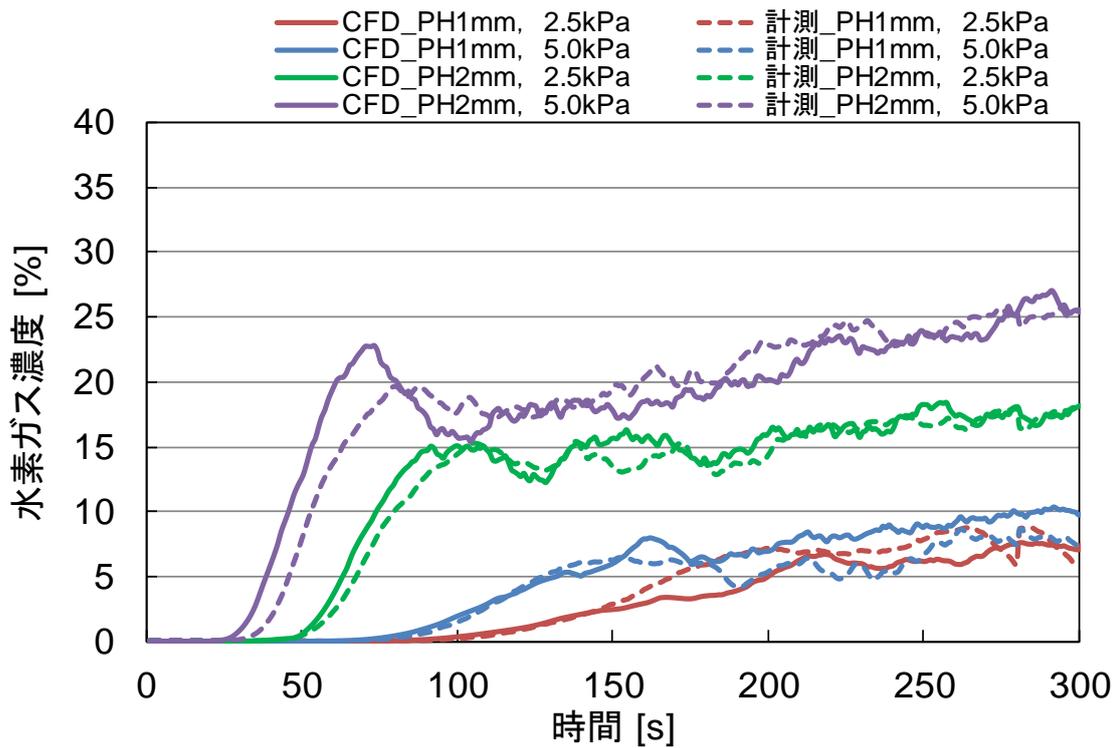
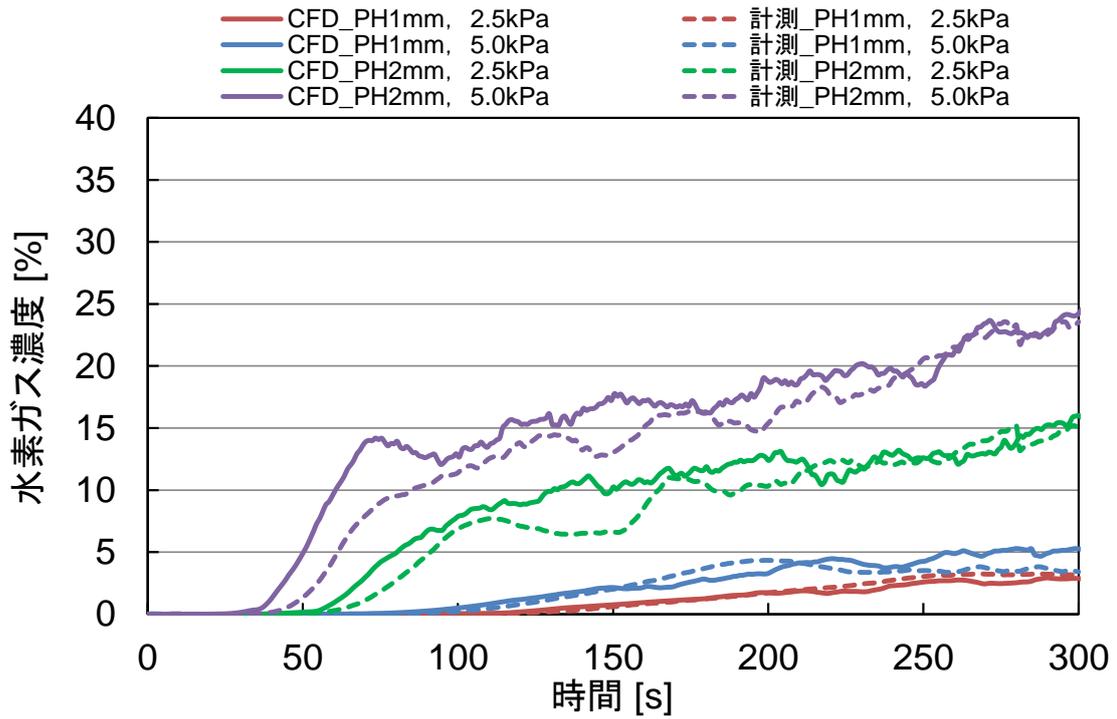


図 4-5-4 大気中模擬槽内の水素濃度比較 (計測点⑧)
 ((上) : 粒径 512 μ m、(下) : 粒径 1200 μ m)

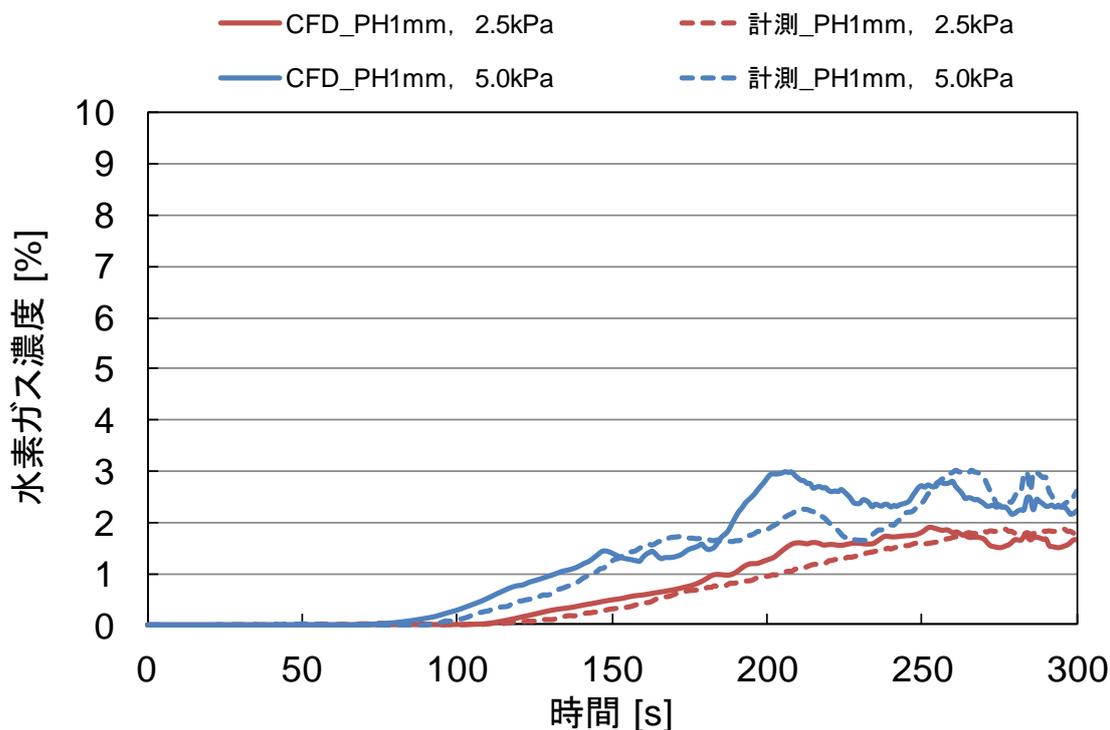


図 4-5-5 大気中模擬槽内の水素濃度比較（計測点⑨）
（粒径 512 μ m）

4.6 まとめ

実験装置及び実験条件を正確に反映した CFD 解析を実施し、地中模擬層内、及び大気中模擬層内のいずれについても、その拡散挙動を正確に予測しており、実験結果と解析結果が概ね良好に一致することを検証した。濃度分布の継時変化をみると、充填層内にノズルから流出した水素は、上方への拡散が幾分早く、充填層と空気層の境界面に到達し、その後境界面に沿って半径方向に容器側壁面に向かって拡散が進む傾向がみられることから、充填層内においても、水素により誘起される浮力の影響は考慮する必要があることがわかった。また、本体系では、境界面から流出する水素の速度が遅く、水素の上方への拡散に伴って生じる下流側に向かう窒素の対流も充填層の抵抗により抑制されて、境界面上方に窒素層が蓋のようなかたちで留まることで、境界面近傍で急激な濃度勾配を伴いながら、充填層内に水素の拡散が進むと考えられる。境界面にて今後、充填層上方の風況によって、境界面近傍に大きな速度勾配を伴う境界層が形成される場合には、大気側境界面に新たな速度、濃度境界層のモデルを検討する等の対応が必要と考えられる。

これにより、本調査において設定した理想条件下において、CFD シミュレーションにより地中および大気中の水素拡散挙動を把握できることを確認した。

5. 総括

本調査では、埋設水素導管が損傷した場合の水素漏えい量についての知見を得るための基礎試験を行った。損傷穴からの水素漏えい量について、大気中での漏えいと土中の漏えい量での相関関係を確認した。土壌の影響を簡易的に再現するために、代表的な埋設土に相当する試料（ガラスビーズ）を充填した容器に水素を流した。試験条件として、供給圧力3パターン（2.5kPa、5.0kPa、10.0kPa）、損傷形状4パターン（ピンホール： ϕ 1.0mm、 ϕ 2.0mm、スリット： 0.5×5.0 mm、 1.0×5.0 mm）、試料粒径2パターン（中心粒径： ϕ 512mm、 ϕ 1200mm）を変化させ、地中への漏えい量について整理し、以下の知見を得た。

- ・ 土壌内において水素漏洩が生じた場合、大気開放条件下における水素漏洩時に対し、圧力が上昇し、流量が低下する。
- ・ 圧力と流量におけるこれらの変化は、土壌の積層が薄い段階で生じ、土壌層厚さの増加に対し早い段階で変曲点へと至る。変曲後は、土壌の積層に対し初期と比較して極めて緩やかな変化へと移行する。
- ・ これらの変化を、大気開放時の水素漏洩流量および圧力に対する変化率としてまとめると、各条件における大気開放時の水素漏洩流速により整理することができる。
- ・ 流量変化率と流速、圧力変化率と流速は、いずれも累乗近似曲線で良好な相関性を示すことから、これらの変化が緩やかな流れにおいてより顕著に現れ、速い流れであるほど土壌の影響をほとんど受けなくなる性質がある。
- ・ 土壌試料中心粒径(透気係数)に対しても条件が2パターンではあるものの、明らかな相関があるものと推定される結果であり、実際に土壌試料として使用される真砂土等の環境においては、より透気係数の低い条件であることから、これらの現象が顕著に現れることが推察される。
- ・ 本調査では、水素放出量、土壌の積層高さなど一定の制約の下、計測した結果を整理し、水素漏洩時における流量および圧力変化を観点とした本質的な特性を示した。本成果を参考に、土壌試料の条件等を更に拡張し、実測データを整備することで、実フィールドにおいて得た透気係数の実測値から、水素漏洩時における地中水素漏洩量の予測等につながる有用なデータベースが整備できる可能性がある。

また、漏えい量の調査に併せて、容器内での漏えい水素の拡散状況（濃度分布）および大気への拡散状況（濃度分布）についても、調査を実施した。調査は、定常状態での濃度分布だけでなく、立ち上がりからの経時変化についても確認を行い、以下の知見を得た。

- ・ 気体熱伝導式ガスセンサを用いて、無酸素環境下における土壌試料内の水素ガス濃度計測が可能である。
- ・ 地中における漏洩水素ガスの基本的な挙動は、放出口を中心とした放射状の拡散となる。
- ・ この挙動は、供給圧力の上昇、放出口径の拡大(放出流量の増加)に伴い鉛直方向

の発達が先行する挙動へと推移する。

- 土壌の透気係数が高くなることでも同様の効果が生じる。
- 土壌試料の透気係数が低くなると、放出口中心付近において、高濃度の水素領域が押し留められる。これに伴い、相対的に水平方向への水素の拡散が促進され、結果的に真球に近い放射状の拡散挙動に推移する。
- 実際に土壌に用いられる真砂土等の内部で水素漏洩が生じた場合、透気係数がより小さい値となることから、拡散を抑制する効果が顕著となり、拡散領域の拡大に要する時間も大幅に延長されるものと推察される。
- レーザラマンイメージングにより、土壌試料を通過して大気中に拡散する水素ガスの挙動を可視化し、空間濃度分布を計測することが可能である。
- 地中から大気中への水素拡散は、放出口直上が先行する。
- 水素濃度の空間分布は、初期に放出口直上をピークとする正規分布を示し、時間の経過と共に徐々に形状が崩れ、分布幅が拡大し、複数のピークを有する状態へと移行する。
- 流量が増加する、或いは土壌の透気係数が高くなるとこれらの空間濃度分布の変化が加速する。
- 放出口直上は相対的に高濃度を維持するが、濃度値の上昇は比較的緩やかであり、水平方向の濃度上昇及び分布幅の拡大が優位である。
- 放出口直上における水素濃度の経時変化は、初期に急峻に上昇し、変曲点を経て緩やかな上昇へと移行する。
- 変曲点を経た直後に、わずかに濃度が減少する傾向が認められる。

併せて、土壌試料として真砂土を用いて、地中および大気中における水素拡散挙動の観測を行い、以下の知見を得た。

- 本調査で用いた真砂土の場合の地中における水素拡散挙動は、粒径 $512\mu\text{m}$ の土壌試料を用いた場合の挙動に最も近い挙動を示す。
- 真砂土を用いた場合、透気係数が小さいために、放出口付近に水素の高濃度域が押し留められているものと推察される。
- 水平方向への拡散は、ガラスビーズを用いた場合よりも促進されている。
- 大気中における水素拡散挙動は、ガラスビーズのいずれの場合よりも経時変化が緩やかになっている。
- 長時間の観測を行うと、観測領域全体の濃度が緩やかに上昇していく傾向が確認され、透気係数が低い真砂土中の環境において、広い粒径分布と、様々な形状の粒子が混在する中で透気係数の分布が生じ、形成された抵抗の低い流路を優先して水素が流れ、地表面に到達している可能性がある。

これらの実験結果から得られた水素の濃度変化をシミュレーションにより再現、比較検証を行い、水素の地中拡散挙動および大気拡散挙動について、シミュレーションが可能か

どうかについて検証を行い、以下の知見を得た。

- 本調査において設定した理想条件下において、CFD シミュレーションにより地中および大気中の水素拡散挙動を把握できる。
- 実験装置及び実験条件を正確に反映した CFD 解析を実施し、地中模擬層内、及び大気中模擬層内のいずれについても、その拡散挙動を正確に予測可能であり、実験結果と解析結果が概ね良好に一致する。
- 濃度分布の継時変化から、地中模擬層内においても、水素により誘起される浮力の影響は考慮する必要がある。
- 境界面にて今後、地中模擬層上方の風況によって、境界面近傍に大きな速度勾配を伴う境界層が形成される場合には、大気側境界面に新たな速度、濃度境界層のモデルを検討する等の対応が必要である。

参考文献

- [1] 北口久雄、水素エネルギーシステム、Vol.30、No.2 (2005)
- [2] R. M. Measures : “ Laser Remote Sensing “ , John Wiley and Sons, New York, p.108 (1984)
- [3] Kaviany, M., Principles of Heat Transfer in Porous Media, Springer (1991).
- [4] ANSYS FLUENT ユーザーズガイド.
- [5] 日本機械学会、伝熱工学資料 (改訂第 4 版)、日本機械学 (2009) .
- [6] 南一郎、プラントエンジニアリングメモ 固定層の圧力損失、化学装置 12 月号、pp.10-11 (2016) .