

水素ガスの形態での輸送

Gaseous Hydrogen Transport

津 留 義 通*

Yoshimichi Tsuru

1. まえがき

現在、わが国において生産されている水素ガスは年間250億Nm³程度であり、主として化学工業の原料として使用されている。

そのうち大半はアンモニア合成、メタノール合成、石油化学等の自家生産、自家消費されており、外販水素と呼ばれ市場で取り引きされているのは、1989年には推定で約1.6億Nm³程度¹⁾であった。外販水素の輸送貯蔵は大部分気体の状態で行われている。

この項では水素を気体（以下水素ガスと称す）として輸送する場合について考えてみる。わが国では水素をガス体で輸送する場合、体積当たりの密度を大きくするために、一般には150~200 Kg/cm²G 程度の高压ガスとして耐圧容器（ボンベ）に詰めて輸送されている。そして、パイプラインでの輸送は企業が自己の敷地内のプラントからプラントへ、もしくは隣接の近距離のプラントへの輸送が大部分であり、遠距離への輸送の例はない。

しかしながら、欧米では長距離のパイプライン輸送が以前から行われており、また天然ガスラインに水素を10~15%程度混入の動きもある。わが国においても将来、水素の大量消費の時代がくれば、パイプラインによる方式が採用されるものと考えられる。すでに、天然ガス（都市ガス）のパイプラインは実用に供されており、諸外国での例を参考に、天然ガスのパイプラインと比較しながら水素ガスの輸送について検討してみたい。

2. 水素ガスの物理的性状

水素の各種物理的性質・特性の代表的な値をメタンとプロパンを比較して、表1に示した。

水素ガスとメタン（天然ガス）・プロパンの物性の

表1 水素・メタン・プロパンの物理的性質・特性²⁾

| | 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 |
| 気体密度 1 ata, 0°C g/m ³ | 0.09 | 0.717 | 2.02 |
| 気体比重 1 ata, 0°C | 0.0695 | 0.555 | 1.56 |
| 熱伝導率 10 ⁻² Wm ⁻¹ K ⁻¹ | 18.15 | 3.43 | 1.83 |
| 拡散係数 1 ata, 対空気, cm ² /s | 0.61 | 0.196 | |
| 発 熱 量 HHV Kcal/Nm ³ | 3053 | 9537 | 24230 |
| 定圧比熱 | 14.91 | 2.210 | |
| 常温・大気圧・空气中 | | | |
| 爆発範囲空气中 % | 4.0-75. | 5.3-15.0 | 2.1-9.5 |
| 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 |

違いにより次のようなことが考えられる。

- a. 水素の比重が小さくパイプラインの構成材料の表面や隙間に侵入しやすく、拡散係数も大きい。
 - ・鋼材の水素脆化
 - ・ガス遮断装置（バルブ）等からの漏洩
- b. 単位体積当たりのエネルギー密度が低い（単位体積当たりの熱量がメタンの約1/3）
 - ・エネルギー輸送効率
- c. 着火エネルギーが小さい
 - ・漏洩時・メンテナンス時のライン放散時の着火の危険性
- d. ジュールトムソン効果が逆
 - ・ガス減圧装置（ガバナー）における昇温
- e. コンプレッション比が天然ガスの1/3
 - ・昇圧装置の対応

3. 圧力容器による輸送

圧力容器による輸送は、体積当たりの密度を大きくし輸送効率を上げるために、充填圧力150~200気圧程度の高圧ガスとして耐圧ボンベに詰めて輸送されている。

この場合の輸送方法はユーザーでの使用状況によ

*東京ガス(株)研究推進部担当部長

〒105 東京都港区海岸1-5-20

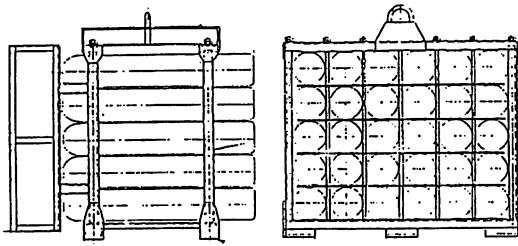


図-1 水素ガスカードル

て異なるが、少量の場合には、ポンベ（内容積約50ℓ 充填量約7Nm³）、またはカードル（集合容器）によるトラック輸送が一般的である。カードルとは、50ℓポンベを20～30本集合連結し架台に乗せた集合容器である。図-1参照

さらに大量になると長尺容器による輸送が行われている。これは内容積が500～600ℓの長尺容器をトレーラーの荷台に15～20本固定し配管で接続し一つの容器として使用するもので、現在では最大の容量を持つものでは、200 Kg/cm²の圧力で2600Nm³の水素を輸送できるトレーラーがある。

図-2参照

輸送用耐圧容器の取扱い法については、高圧ガス取締法で耐用年数・検査基準・使用方法等詳細に規定しており、材質については、150 Kg/cm²Gの充填容器はマンガン鋼を用い、200 Kg/cm²Gはクロムモリブデン鋼を使用している。

したがって容器の重量は内容積50ℓ容器で55Kg程

表2 水素媒体中の水素密度と水素含有量³⁾

| | 単位水量当り 水素密度 (molH ₂ /dm ³) | 単位重量当り 水素量 (wt %) |
|----------------------------------|---|-------------------------|
| 水素ガス（標準状態） | 0.045 | 100 |
| 液体水素（20°K） | 35 | 100 |
| 水（15°C） | 56 | 11.2 |
| Mg ₂ NiH ₄ | 47 | 3.6 |
| MgH ₂ | 55 | 7.7 |
| メタノール* | 49 | 12.6 |
| シクロヘキサン* | 28 | 7.2 |
| アンモニア（194K）* | 72 | 17.8 |
| 高圧ポンベ（150atm） | 6.7 | 1.2** |

* 運搬可能な水素量で示した。 ** ポンベ重量を含んだ値

度と重く、他の燃料に比べ単位体積、重量当たりいずれも小さいため水素ガス自体の輸送効率が悪い。

表2参照

4. 欧米における水素ガスパイプラインの実例^{4,5)}

前述の様にわが国に於いては長距離のパイプラインによる水素ガスの輸送実績は無い。しかし欧米に於いては幾つかの実績がある。

米国のヒューストンに於いては、Air Product and Chemicals社が、99.5%の水素ガスを図-3に示すような総延長96 Kmの地下パイプライン（100～300mmφ）を用いて圧力3.5～56 Kg/cm²Gで工業用需要家8件に供給している。

ドイツでは1938年より永年にわたり Chemische

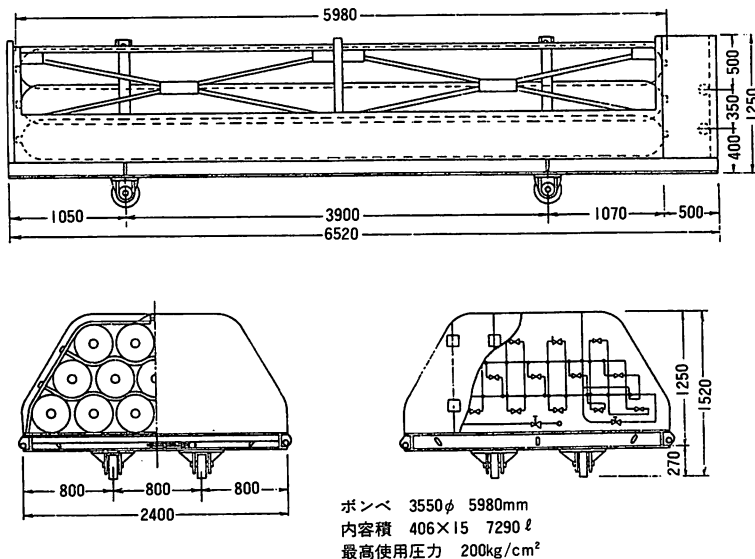


図-2 水素ガス・トレーラー

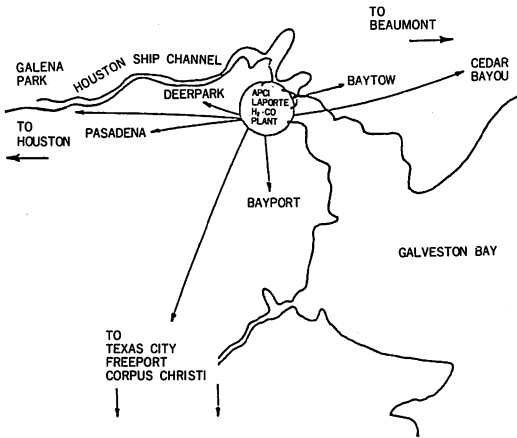


図-3 ヒューストンにおける水素ガス輸送パイプライン

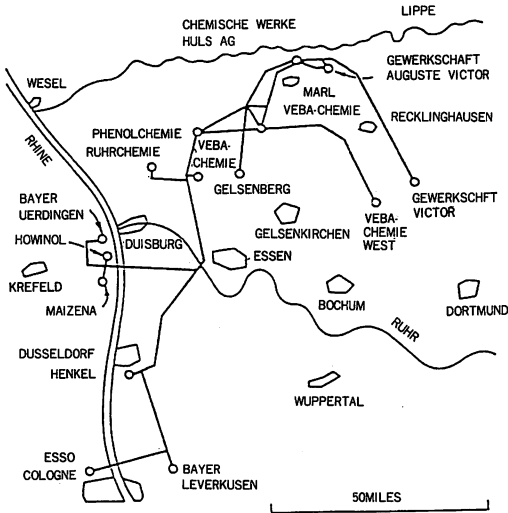


図-4 エッセン地方における水素ガス輸送パイプライン

Werke Huls 社が商業ベースで水素ガスを供給しており、図-4に示すように、エッセン地方を中心に総延長210 Kmの地下パイプライン（100～300mmφ）により、約純度95%の水素ガスを年間10億m³ 9件の工業用需要家に供給している。

使用されているパイプの材質は低炭素鋼である。

操業圧力は設計圧力25 Kg/cm²G であるが、実際は15～18 Kg/cm²G 程度で、パイプの埋設深度は通常80～100cm程度である。

パイプラインは炭素鋼管を溶接によって構成している。

また、イギリスのICI社は16Kmの地上パイプラインで、95%水素（圧力52Kg/cm²G）の輸送を行って

おり、また、岩塩層を利用した地下貯蔵タンクに水素を貯蔵することも行っている。

フランスのL'Air Liquide社でも、99.995%の水素ガスを輸送している。このパイプラインは何本かに分かれているが、大部分は口径100mmで、圧力は100 Kg/cm²G で送っており、延長は全体で330Km、年間送出量は1.75億m³ である。

これらの実例に於いては、これまで無事故で運転されていると報告されている。

そこで、都市ガス（天然ガス）のパイプラインとの違い、水素ガスをパイプラインに導入した場合の問題点について検討してみたい

5. 水素ガスパイプラインの材質

・パイプラインの水素脆化について⁶⁾

金属材料は水素により水素脆化を起こす。

水素脆化のメカニズムについて次のように報告されている。

水素は最も小さい元素であって、大きさは Bohr の半径（ $5.29 \times 10^{-11}m$ ）と考えられており、金属結晶の大きさ、例えば鉄の格子定数（ $2.86 \times 10^{-10}m$ ）に比べて非常に小さい。しかも、圧力が高いと、水素分子は金属と接触すると原子状あるいはイオン状になって、大きさは極めて小さくなり、容易に金属内部に侵入し、金属の物理的、化学的性質に影響を与える。水素脆化とは、この様に金属内部へ侵入してきた水素によって起こされるもので、金属中に水素が存在すると、強度や延性が著しく低下する現象である。すなわち水素の侵入によって、金属材料が本来予想される強度より小さな応力で破断したり、あるいは、わずかな変形によって破断を生ずるようになる。

a. 低温および室温における水素脆化

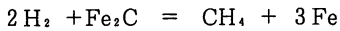
鉄鋼材料においては-200℃以上、+100℃以下の温度範囲で、特に室温付近においては、水素脆化が起こるとされている。

この脆化は、製鉄、鋳造、鍛造、溶接、電析、腐食等過程において、大気あるいは環境中の水素を材料中に吸収し、それが白点として斥出したり、あるいは斥出しないまでも材料の変形過程で脆化現象を示すものである。脆化は遅れ破壊のように歪み速度が小さく、時間が長いところで大きく現れる特徴がある。

b. 高温における水素侵食

水素侵食は、高温高圧の水素ガスによって鉄鋼中の主に炭素が化学反応を起こし、メタンガスを生成して

脱炭素され、鋼の表面にはプリスター、鋼の内部の金属組織には気泡、ポイド（空孔）等の不可逆的な損傷



を与える現象である。このため、機械的性質は大きく低下し、水素侵食は高温高压水素ガスを利用する装置材料の安全の上で重要な問題である。古くより水素侵食については多くの研究が行われており、これら多くの研究や、実機の破壊事例より得られた、各種金属の温度、水素分圧で決定される脱炭限界を集大成したものが Nelson 線図であり、高温水素中での材料の技術基準になっている。その中で高温高压水素ではオーステナイト系ステンレス鋼は水素侵食を起こさないとされている。

またに水素の純度に関連するが、水素ガス中に酸素・一酸化炭素・亜硫酸ガス・水蒸気・エタン・エチレン・アセチレン等のガス少量加えることにより、脆化は抑制される（インヒビター）等の報告がある⁷⁾。

化学工業の進歩により高压の水素ガスの取扱いも増加しており、それにともない水素雰囲気での炭素鋼の寿命に関するデータも相当蓄積されている。

それによると、100℃以下では圧力が高くなければ、低炭素鋼は水素ガスに触れても問題が少なく、そして低炭素鋼で作られた現存の水素パイプラインでは水素脆化の問題はないといわれている。普通パイプの中の分子状水素は、運転温度が常温で現状程度の圧力では鋼の中に侵入できず、粒間脆化を引き起こすようなことはほとんど無いと考えられている。実際、前記のドイツの水素パイプラインシステムも1940年以来無事故で運転されている⁸⁾。

さらに水素ガスとパイプラインの材質の関係については、腐食反応が介在しない場合は、鋼中に割れを形成するためには一万気圧以上の圧力が必要であるが、これは水素ガスパイプラインでは考える必要の無いほどの高压である。しかし、万一なんらかの原因（たとえばSSC）で割れが発生した場合は、簡単にクラックが進展してパイプの全長におよんでしまうことも考えられるので、水素ガスパイプラインとして安全に使用するための鋼材の条件としては、使用圧力の水素雰囲気下でクラックが進展しないものが必要である。

また、パイプライン敷設の際、溶接によって施工されることが多いが、この施工の時に溶接箇所組織変化によりその部分の硬度変化の問題も考慮する必要がある。

一般的に硬度が上昇することにより、水素脆化が起

こりやすくなる。したがって、溶接を行う際は、硬度がこのレベル上昇しない工法をとる必要がある。

割れが発生した場合それが進行しないという条件の確認が必要であるが、現時点でラインパイプの割れ進展限界応力を求めた事例はないようである。

今後、水素によるパイプのバースト実地試験が必要であるが、試験そのものよりも水素ガスの流出対策、防爆対策等に充分な対応が必要であり、なかなか困難であるが、将来水素ガスのパイプライン建設に当たっては、水素ガスの純度・使用温度・圧力等の使用条件とパイプラインの材質との関係を実証し確認することが必要であろう。

6. 水素ガスの漏洩について

水素ガスは最も分子量の小さい物質でありしたがって天然ガス（メタン）に比較して、分子量の比から同一条件においてはクヌードセン拡散の式に従うとすれば

$$\text{漏洩量 } V = \frac{\sqrt{\text{メタン分子量}}}{\sqrt{\text{水素分子量}}} = \frac{\sqrt{16}}{\sqrt{2}} \quad \text{となり}$$

約概算2.8倍増加することになる。

実際1970年米国ガス技術研究所（IGT）が現在の天然ガス供給システムが純水素ガスの供給に転用する場合の報告がある⁹⁾。

この実験では、天然ガスで利用されている鋼管、銅管、鋳鉄管、ポリエチレン管の配管とバルブ、メータ等の材料を使用して、家庭/商業と工業用の供給システムのモデルを作り、天然ガスと水素ガスとの比較を行った。6ヶ月間のテストの結果によれば水素ガス供給による水素ガスの漏洩は、量としては極微量であるが、天然ガスの3～3.5倍（熱量ロスとしては、1～1.04倍）となり、またポリエチレン管では、材質への浸透によるリークが多くなると報告されている。また、接手やバルブ、レギュレーター等の機器でも、リークが増加する。特にコンプレッサーでのリークは大きく問題であるとしている。また、水素に6ヶ月間接触した後の材質の変化では、ポリエチレン管に張力の変化が認められ、また接着剤、グリース、潤滑剤にも変化が認められ、機器類については品質管理と長期間のテストが必要としている。しかしながら、これらは充分改良可能であり、米国の現在の天然ガス供給システム、天然ガスの現在の供給圧力と同等ならば純水素ガスの供給は可能であると結論つけているが配管の修理・取換えの際の水素リーク引火、リークモニタリングなどの課題を指摘している。

また、前記のドイツの水素パイプラインシステムを運営している Huls 社は漏洩対策として、全パイプラインを2~8 Km 間隔で区分し遠隔操作で遮断弁を設置している。これは配管の破断のような事故時に作動しパイプラインを遮断するようになっており、パイプライン中の圧力降下を時間変化で検出し自動作動するシステムを採用している。

また、市街地では2週間に1回、その他では4週間に1回の割り得水素検知器によって全ラインを検査し漏洩対策を行っている⁵⁾。

7. 水素ガスパイプラインのエネルギー輸送能力

単位体積当たりの熱量では、水素ガスは天然ガス(我国で供給している都市ガス)の約4分の1強しかないが、流れの抵抗として寄与する比重が約8分の1なので、同じ流量が流れても圧力損失は少ない。天然ガスパイプラインとのトータルとしてのエネルギー輸送能力の差を評価するために、下記に示すパイプモデルで流れる流量及び熱量を計算した。計算式は下記の圧縮流体の流れの式を用いた。

$$(P1)^2 - (P2)^2 = \frac{P_0 \rho_0}{T_0} \left[\frac{4}{\pi} \right]^2 \frac{\lambda t \ell}{D^5} Q^2$$

天然ガスと水素ガスの熱輸送能力の計算結果を表-3に示す。

表3 天然ガスと水素ガスの熱搬送量の比較

| ガス種 | 流量 Nm ³ /h | エネルギー搬送量 Mcal/h |
|------|--------------------------|--------------------|
| 天然ガス | 596×10 ³ | 6556 (1.0) |
| 水素ガス | 1680 " | 5124 (0.78) |

条件 延長(ℓ): 50Km, 口径(D): 600mmφ
始圧(P1): 7MPa, 終圧(P2): 2MPa.
発熱量: 天然ガス: 11000Kcal/Nm³,
水素ガス: 3053Kcal/Nm³.

水素パイプラインは天然ガスパイプラインに比較してエネルギーとしての輸送能力は8割程度である。

したがって、同一熱量を供給するためにはその方策を検討する必要がある。

8. 水素パイプライン用付属装置

限られた工業需要家だけを対象にした既存の水素パイプラインの稼働実績からは特に問題が指摘されていないが、より広域でかつ多数の需要家を対象にする場合には、現在の天然ガスパイプラインで用いている

種々の供給装置が必要となり、状況が異なってくるものと考えられる。

前記のように水素は比重が小さく漏洩しやすいので、ライン遮断バルブに特殊な工夫を必要とするということが指摘されているが、すでに前記のドイツやフランスのパイプラインで実績があり技術的には対応可能であると判断される。

また天然ガスでは、ガバナーで減圧する際にジュールトムソン効果でガス温度が摂氏0度以下になり、ガバナー出口のパイプの周囲の土壌を凍上させるのを防ぐため、予め温水ヒーターで暖めているが、水素ガスの場合はジュールトムソン効果が逆になる為むしろ冷却する必要が出てくる可能性が高い。このため、装置の材料にも検討が必要となると考えられる。

また、操業中のパイプラインの工事の際に必ず必要となるパイプ内ガスの放散の際には、直接大気に行くと着火エネルギーが小さいため、自然着火する恐れがあり、不活性ガスをを介して行うようなアクティブな放散機構が必要であると指摘されているが、詳細な放散装置の構造は不明である⁹⁾。

また、パイプラインで大量のガスを遠距離輸送する場合は、途中で圧力を上昇させるためのコンプレッサーステーションが必要であり、諸外国の天然ガスの遠距離輸送では一般的に用いられている。水素が輸送ガスの場合は、比重が軽いことからリコンプレッション比が天然ガスの4分の1となる。したがって、遠心コンプレッサーの場合は、遠心効果が小さく、また、比重が小さいため水素は常に入り口に近い方へ移動する傾向があり、効率の低下の原因となる。

前記のドイツの Huls 社では配管系への圧入はレンプロ式コンプレッサーを使用している。

原理的にはレンプロ方式の法が有利と考えられ、天然ガス用を基本的には適用可能であるが、その俣では容量が小さすぎ、またターボコンプレッサーにおいては水素ガスの密度が小さいため天然ガス仕様のものは使用できない。これらは水素用として最適設計が必要である。従って、コストの試算を行う場合には、今後かなり詳細な検討をしなければならないであろう。

9. 水素パイプラインの可能性について

1983年、当時のEECがフランスガス会社(GDF)に研究委託して、GDFの既設の高圧天然ガスパイプラインを水素化した場合の問題点を調査した。

使用されている実際のパイプを切り出して、10000

時間弾性限界まで加圧した実験を行い、一般的にパイプライン用として使用されている低炭素鋼の材料)と溶接方法を用いることにより、99.5%の純度の水素に影響されないという結果を得ている¹⁰⁾。

さらに追加実験で、これらの材料は水素雰囲気下での繰り返し応力によって比較的容易に脆くなりやすいという結果を得たが、これらの問題は応力速度を抑えることおよびより低硫黄材料の使用や標準化された熱処理の採用等の処置で軽減可能であるということであった。

水素脆化について、現時点での最新情報を調査した結果でも、API規格のハイグレード鋼管(5LXシリーズ)を用いることには否定的ではない。しかしながら、本当に安全なパイプラインの仕様を定めるにあたっては、前述に指摘したように、水素雰囲気下の割れ進展限界応力の実験等、未確認の状態である。

エネルギー輸送効率は天然ガスの80%程度であるので、口径を大きくすることによってある程度対応できよう。

実際の水素パイプライン建設コストという点については、現在の天然ガスパイプラインのような操業条件下でも、低硫黄材料の採用や熱処理の制御でコストが増加し、また現場での溶接では、溶接部近傍の母材の硬度上昇を防ぐため高エネルギープロセスの物を用いる方が良く、このことも建設費用を増加させる方向に寄与することであった。これらを総合して水素パイプラインの総費用として、天然ガスパイプラインの50%増加程度と考えておけば良いものと考えられる。

供給装置については、コンプレッサーやガバナ等に課題があるが、いずれも必要性があれば克服可能で

あろう。

10. まとめ

以上のように、実施に当たっては数多くの課題はあるが、いずれも現時点の技術の延長線上で解決のつく問題と考えられ、水素ガスのパイプラインによる大量輸送はわが国における特殊事情はあるにせよ充分可能性のあるものと考えられる。

参考文献

- 1) ガスレビュー, 184, 20 (1989)
- 2) 化学便覧ほか
- 3) 秋葉悦男; 水素の輸送・貯蔵技術開発の動向
燃料協会誌 70巻, 6号 (1991) 497~502.
- 4) Storage Transmission and Distribution of Hydrogen
1979年6月 JPL バサデナ
- 5) 太田時男編: 「水素エネルギーシステムの開発」
(1974), 290~303 フジ・インターナショナル社
- 6) 横川清志; サンシャインジャーナル 9巻, 1号 (1988)
9~13.
- 7) Osery I A E; A Nuclear-electric-hydrogen energy,
Energy, Vol. 9, No. 8, (1984) 709~711.
- 8) Gas Distribution Equipment in Hydrogen Service
(Institute Gas Technology) シカゴ 1979.7.
- 9) Mohitpour M, Pierce C, Hooper R. (Novacorp International Consulting Inc.);
The design and engineering of Crosscountry Hydrogen Pipelines.,
Trans ASME J Energy Re sour
Technol, Vol, 110, No. 4, (1988) 203~207.
- 10) J. Pottier, E. Blondin, A. Garat; Large Scale Storage and Transmission of Gaseous Hydrogen Gaz de France
Direction des Etudes et Techniques Nouvelles.