

水素の圧縮貯蔵

鈴木 譲

株式会社 鈴木商館 ガス機器開発部

350-0833 川越市芳野台2-8-52

Pressurized Hydrogen Storage

Hydrogen has been stored as a pressurized gas in high-pressure gas vessels since the beginning of the 20th century. The main reason for pressurizing hydrogen is that when it is pressurized its apparent volume becomes smaller, making storage and transportation more convenient. Recently lightweight composite vessels developed to meet the need for tank of compressed hydrogen gas to be used as fuel for motor vehicles. This paper is concerned with pressurization and storage of hydrogen. It covers matters trend of standardization and safety point for using composite vessels, technical developments affecting storage vessels, and actual examples of pressurized hydrogen storage.

Key words: Specific heat ratio, isopiestic specific heat, ideal gas, isovolumic specific heat, gas constant, compressibility factor, Boyle-Charles's law, composite vessels, gunfire test, bonfire test, hoop-wrapped vessel, fully-wrapped vessel

1. 水素の圧縮貯蔵

水素を圧縮貯蔵するためには大雑把に述べて次の4つの構成要素を必要とする。

水素発生源：石油、天然ガスなどの改質装置、水の電気分解装置など。

水素圧縮機：機械式圧縮機が普通であるが高圧型の水電解装置でも水素圧縮できる。

水素精製装置：不純物としての酸素、水の除去は必ず必要である。その他の不純物も除去した方が良い。

高圧容器：ガスシリンダー、貯槽など。

水素を圧縮貯蔵するという事は、圧縮時に機械エネルギーの仕事をする事でありエネルギーを貯蔵することでもある。この際に注意すべきはガスの種類によりエネルギー貯蔵効率が異なる点である。同一気圧まで圧縮する際に、比熱比 γ 、定圧比熱 C_p などにより圧縮に要するエネルギーは異なる。水素を理想気体として扱った場合、1moleの水素を断熱圧縮するのに要する仕事 W_{ad} は次のようにして求められる。

圧縮される前後における水素圧力、体積、温度をそれぞれ p_1, v_1, T_1 , および p_2, v_2, T_2 、水素の定圧比熱を C_p 、水

素の定積比熱を C_v とすればそれらの関係は以下のようになる。

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma, p_1 v_1 = RT_1, p_2 v_2 = RT_2, \gamma = C_p / C_v$$

$$W_{ad} = \int_{p_2}^{p_1} p dv = (p_1 v_1 - p_2 v_2) / (\gamma - 1) = R(T_1 - T_2) / (\gamma - 1)$$

ここで R は気体定数である。

実際には圧縮機などにも効率 η が存在するので水素圧縮に要する仕事は W_{ad} / η で表わされる。

水素を理想気体としてエネルギー貯蔵の説明をしたが、水素の圧縮には現実にはもう少し複雑な現象を理解しなければいけない。それは水素を実在気体として扱わなければならないということである。水素が理想気体であるならばたとえ、300気圧に圧縮された水素があつた場合理想気体ならば大気圧にすると300倍のボリュームの水素になるはずである。ところが実際には254倍あまりにしかならない。この理想気体からのずれを圧縮率 Z という概念で処理するのが一般的である。理想気体の場合のボイルシャルルの法則は、圧力、体積、水素のモル数、温度、気体定数をそれぞれ P, V, n, T, R とすると $PV = nRT$ で表わされる。

圧縮率 Z の概念を導入し水素を実在気体として扱った場合ボイルシャルルの式は $PV = nZRT$ と表わされる。

圧縮率の影響は水素の温度が低いほど、また、水素の圧力が高いほど大きくなる。

関しては歴史も古く規格、規制、試験方法等は確立されているといえる。そこで、ここでは最近自動車搭載用水素ガスタンクとして注目されているコンポジット容器に関する安全性に重点をおき述べる。圧縮水素を安全に取り扱うガイドラインは現在国ごとに定められており、米国では輸送上の安全確保という観点からDOTが高圧ガス容器などの基準を定めている。米国では、また安全な水素の取り扱いのガイドラインをDOE,NFPA, CGAなども示している。同様の基準やガイドラインは日本では通商産業省所管の高圧ガス保安法が示しており、この我が国の高圧ガス保安法は世界的にも有名である。日本においては水素のハンドリングについてガイドラインを示すものとして他に、労働省の労働安全衛生法、自治省の危険物等取り扱い基準などがある。ドイツではTUVが、圧縮水素容器やバルブ他の付属品の安全規格という立場でガイドラインを示している。

ここで、米国DOTのコンポジット容器の基準を例として示す。ここでは1987年2月に改訂されたDOT FRP-1 STANDARDを例として示す。コンポジット容器に関

2.安全上の規制および注意点

水素を圧縮貯蔵する鋼製の容器に関する安全性にして使用するアルミライナー、フィラメントおよび含浸樹脂など事細かに材質、強度などの仕様が定められている。また、フィラメントの巻き方はヘリカルか輪状と規定される。バルブ取り付けねじは規定で定められたストレートねじ以外は認められない。試験に関しては水圧で常用圧力の5/3倍の耐圧試験、200本ロットにつき1本の0~設計圧力での壊れるまでのサイクル試験や破壊試験などが必要とされる。試験においては、容積の恒久増加が耐圧試験時圧力による容積増加の5%を越えないことやサイクル試験では耐圧圧力試験後に常用圧力で10000回は破壊しないこと、破壊試験圧力は最低常用圧力の3倍であることなど定められている。さらに、仕様型式毎にガンファイアー（容器への銃弾打ち込み試験）およびボンファイヤー（周囲加熱試験）が必要となっている。〔1〕

ここで、700 barの水素を貯蔵するアルミライナーコンポジット容器に関し安全上興味あるフランスの研究を紹介する。容器は試験のために製作したもので、内容積9Lでアルミライナーにエポキシ樹脂を含浸させたカーボンファイバーを巻いた構造のものである。安

表1. 70barアルミニウムライナーコンポジット容器の衝撃試験

試験番号	内容物圧力 (bar)	衝撃のタイプ	衝撃の主な内容	試験結果
1	水素—700	熱	火炎放射	最初の3分内圧上昇はゆっくりであったが、容器破壊時は15の破片となり水素は着火
2	水素—700	熱	ガソリン等の火炎中暴露	可熔栓作動、噴出ガスに着火ジェット火炎となるも容器破裂せずに8分で収束
3	水素—700	機械	爆薬コードによる破裂	二つの破片となり破裂、破片飛散初期速度100m/s、空気圧力波形成し火球となり燃焼
4	水素—600	機械	銃弾打ち込み(ガンファイアー)	2つの穴があいたが破裂も着火もせず。2つの穴より水素がジェットとなり噴出
5	水を半分—大気圧	機械	高さ14mより落下	試験後破壊試験実施、通常1750barが1000barで破壊
6	窒素—700	機械	コンクリートブロックに取り付け65km/hで車をぶつける	試験後破壊試験実施、通常と遜色ない結果

全装置として内圧40barの時水素流量が0.23g/secとなるフローリミッター、80℃作動の可熔栓、遮断弁を設けている。高圧部分の接続配管が破裂した場合の水素放出による爆発燃焼組成ガス生成の測定解析なども行っているが興味あるのは次の表1. の試験である。

[2]

3. 圧縮ガス貯蔵容器

もともと圧縮水素を貯蔵する鋼製高圧ガス容器は、圧縮水素専用の特別な容器ではなく酸素、窒素などの他多くのガスを圧縮貯蔵する目的で開発されたいわば汎用品高圧ガス容器である。内容積が1000リットル以下ぐらいまではシームレス容器が主流で、それを越える大型のものは溶接により製作される。このシームレス容器の製造技術は20世紀初頭にドイツで開発された、Erhardt式とMannesmann式が現在でも用いられている。Erhardt式による容器の製造方法ではピレットと呼ばれる鋼塊を材料に用いる。ピレットを加熱し大型のプレス機でシームレス管体と底部を一体整形し、超音波肉厚測定試験、頭部整形、熱処理、バルブ取付ネジ加工、容器表面処理、表面磁気探傷検査、

耐圧試験、容器内部処理、規格製造番号などの刻印、塗装と言う工程で製造される。一方Mannesmann式の場合はシームレス鋼管を材料に用いる。端面を加熱したシームレス鋼管を、スピニングマシンというもので丸めていき封じた後底部整形する。あとは頭部整形、熱処理、バルブ取付ネジ加工、容器表面処理、表面磁気探傷検査、耐圧気密試験、容器内部処理、規格製造番号などの刻印、塗装を経て完成する。表2. および表3. に圧縮水素容器に用いられる主な鋼、アルミニウム合金の化学成分を示す。

表4. に日本国内でよく利用されている鋼製水素容器の規格を示す。この種の鋼製容器の水素最高充填圧力は19.6Mpaのものが現在主流となっている。

圧縮ガス容器が開発されて100年あまりの歴史の中で、量産化の技術や加工精度の向上は言うまでもないことであるが、ごく最近まで材質が高張力鋼になったりアルミニウム合金になって容器の軽量化がはかれるようになるなどのほか大きな技術革新はこの分野では起こらなかった。しかし、1990年代に入り地球環境の問題などから特に自動車の低公害化が必要不可欠な問題との認識が世界共通のものとなった。自動車に天然ガスを圧縮した(CNG)ものを燃料として搭

表2. 圧縮水素容器鋼材の化学成分 [3]

材 質	化 学 成 分 (%)							
	C	Si	Fe	Mn	P	S	Cr	Mo
鋼	<0.28	—	Balance	<0.65	<0.04	<0.05	—	—
	<0.45	—	Balance	<0.80	<0.04	<0.05	—	—
	<0.55	—	Balance	<1.10	<0.04	<0.05	—	—
	<0.45	0.15～ 0.35	Balance	1.20～ 1.70	<0.04	<0.04	—	—
	0.25～ 0.35	0.15～ 0.35	Balance	0.40～ 0.90	<0.04	<0.04	0.80～ 1.20	0.15～ 0.35

表3. 圧縮水素容器アルミニウム合金材料の化学成分 [4]

材 質	化 学 成 分 (%)							
	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr
アルミニウム合金	Balance	3.5～ 4.5	<0.8	<0.7	0.40～ 1.0	0.20～ 0.8	<0.25	<0.10
	Balance	<0.10	<0.30	<0.40	0.05～ 0.20	4.5～ 5.6	<0.10	0.05～ 0.20

表4. 日本国内の水素容器規格 [5]

水素充填圧力 (Mpa)	内容積 (l)	ガス容量 (m3)	材質	寸法(mm)			重量 (kg)	製造 法
				外径(D)	肉厚(T)	長さ(L)		
14.7	40.2	6	Mn 鋼	232	6.0	1190	46	E
14.7	46.7	7	Mn 鋼	232	6.0	1365	52	E
14.7	400	60	Mn 鋼	318.5	10.5	6140	495	M
14.7	501	75	Mn 鋼	355.6	11.5	6135	600	M
14.7	650	97.5	Mn 鋼	355.6	11.5	7850	770	M
19.6	40	8	Cr-Mo	232	6.8	1200	53	E
19.6	50	10	Cr-Mo	232	6.8	1470	63	E
19.6	501	100	Cr-Mo	355.6	10.6	6065	550	M
19.6	655	131	Cr-Mo	355.6	10.6	7850	710	M
19.6	700	140	Cr-Mo	365	10.2	7900	708	M

*製造法のEはエルハルト式、Mはマンネスマン式

載する必要から開発された軽量容器が圧縮水素でも利用されるようになってきている。この軽量化容器は元々は1940年代後半頃米国で宇宙航空機器開発の中から生まれたもので、1966年NASAがCode CR-72124を1976年DOTが特別認可を与えている。その後、自動車搭載用高圧ガス容器として法的に効力のある規格は1995年DOT NHTSAにて作られたFMVSS304が世界で最初である。また、1996年ANSIの天然ガス自動車の規格にNGV2改訂規格としてCNG容器規格も含まれている。この種の軽量化容器は大きく分けて以下の3通りの構造のものが主流を占めている。

- (1)鋼, ステンレスあるいはアルミニウム金属容器ライナーを強化材でフルラップした容器
- (2)鋼, ステンレスあるいはアルミニウム金属容器ライナーを強化材でフルラップした容器
- (3)非金属ライナーを強化材でフルラップした容器
強化材に利用されるものは、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維などである。

軽量化容器を圧縮水素貯蔵に利用するに当たって注意すべき点が2つある。まず、樹脂ライナーの容器の場合水素の透過が起こる可能性がある点注意を要する。次に第2項にDOTのファイバーコンポジット容器の標準例を示したが、この種の容器は開発され市場に出て間もないことから基準、規格が完全でないことである。そのため、日本などでは天然ガスをこの種の容器に圧縮貯蔵することは出来るが、水素を圧縮貯蔵す

ることは現時点ではまだ出来ない。しかし、鋼やアルミニウムおよびその合金を含む金属ライナーコンポジット容器は水素充填が出来る日がもうすぐにも訪れる。これら、金属ライナーコンポジット容器の用途は自動車に搭載する水素燃料タンクと考えられている。金属ライナーコンポジット容器は軽量で且つ70Mpaの超高压にも耐えられる強度のものが製作可能である。最近70Mpaの水素圧縮貯蔵が盛んに論議されている理由として、液体水素をガス化するとほぼ700倍の容積となることがある。また、水素液化の際のエネルギー効率よりもほぼ同等の貯蔵密度が得られる圧縮貯蔵の方がエネルギー効率が良い事ももう

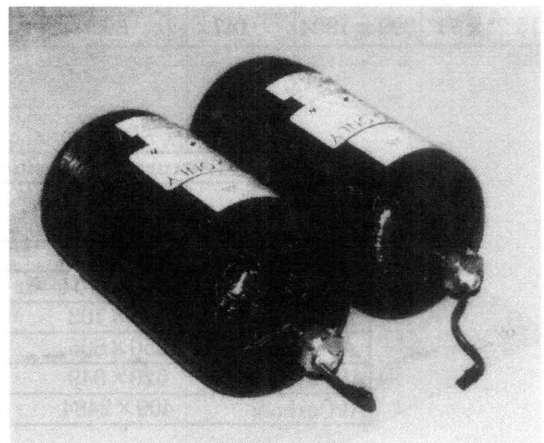


写真1 CNG用コンポジット容器

一つの理由である。

写真1. はCNG用コンポジット容器である。表5. はLincoln Composites 社 3000 PSI / 207 BAR CNG 容器規格表である。表6. はLincoln Composites 社 3600 PSI / 248 BAR CNG容器規格表である。表7. はStructural Composites Industries 社 CNG容器規格表である。表8. は 鋼管ドラム(株) CNG容器規格表である。

of HYFORUM 2000, 55-64(2000)

3. 高圧ガス保安協会編: 高圧ガス工業技術、共立出版(1976)
4. *ibid.*
5. J.Suzuki: 気体水素の貯蔵・輸送、水素エネルギー最先端技術、(1995)
6. Lincoln Composites: NGV Fuel Tanks, (1997-1998)
7. Lincoln Composites: NGV Fuel Tanks, (1997-1998)
8. 帝人(株): 天然ガス自動車用複合容器ウルトレッサ、(2000)
9. 鋼管ドラム(株): CNG自動車用ガス容器、(1998)

参考文献

1. DOT FRP - 1 STANDARD, Revision 2, (1987)
2. J.Chaineaux et al: BEHAVIOUR OF A HIGHLY PRESSURISED TANK OF GH2 SUBMITTED TO A THERMAL OR MECHANICAL IMPACT, Proceedings

表5. Lincoln Composites 社 3000 PSI / 207 BAR CNG 容器 [6]

Size (O.D. x Length)		Weight		Water Volume		Gas Capacity	Gasoline Equivalent	
Inches	Millimeters	Lbs.	Kg.	Cu. In.	Liters	SCF**	Gallons***	Liters
13.7" x 35"	348 x 889	60	27.2	3362	55.5	504	4.1	15.5
13.7" x 40"	348 x 1016	68	30.9	3952	64.8	592	4.8	18.1
13.7" x 45"	348 x 1143	76	34.5	4542	74.4	681	5.5	20.8
13.7" x 55"	348 x 1397	93	42.2	5721	93.8	857	6.9	26.2
15.7" x 35"	399 x 889	73	33.1	4413	72.3	661	5.3	20.3
15.7" x 52"	399 x 1321	108	49	7089	116.2	1063	8.6	32.5
15.7" x 55"	399 x 1397	114	51.7	7562	123.9	1133	9.1	34.7
15.7" x 71"	399 x 1804	147	66.7	10081	165.2	1520	12.2	46.5

表7. Structural Composites Industries 社 CNG容器 [8]

材 質	サイズ ^o (外径mm x 全長mm)	最高充填圧力 (MPa)	内容積 (L)
Al/Glass	379 x 1875	20	146
Al/Glass	287 x 1704	20	76
Al/Glass	385 x 702	20	50
Al/Glass	250 x 805	20	26
Al/Carbon	520 x 949	24.8	136
Al/Carbon	409 x 2484	20	250

表6. Lincoln Composites 社 3600 PSI / 248 BAR CNG 容器 [7]

Size (O.D. x Length)		Weight		Water Volume		Gas Capacity	Gasoline Equivalent	
Inches	Millimeters	Lbs.	Kg.	Cu. In.	Liters	SCF**	Gallons***	Liters
9.2" x 35"	234 x 889	38	16.8	1431	23.4	244	2	7.5
9.2" x 40"	234 x 1016	43	19.1	1666	27.3	284	2.3	8.7
9.2" x 64.5"	234 x 1638	68	30.9	2821	46.2	482	3.9	14.7
13.9" x 35"	353 x 889	65	29.5	3362	55.5	574	4.6	17.5
13.9" x 40"	353 x 1016	75	33.6	3952	64.8	675	5.4	20.6
13.9" x 45"	353 x 1143	84	38.1	4542	74.4	775	6.2	23.7
13.9" x 55"	353 x 1397	102	46.3	5721	93.8	977	7.9	29.8
13.9" x 82.5"	353 x 2095	153	69.4	8964	146.9	1530	12.3	46.7
15.9" x 35"	404 x 889	80	36.3	4413	72.3	753	6.1	23
15.9" x 39.5"	404 x 1003	93	42.2	5203	85.3	888	7.2	27.3
15.9" x 49.9"	404 x 1267	111	50.3	6591	108	1147	9.3	35.2
15.9" x 52"	404 x 1321	118	53.5	7089	116.2	1210	9.8	37
15.9" x 55"	404 x 1397	125	56.7	7562	123.9	1291	10.4	39.4
15.9" x 62"	404 x 1575	141	64	8664	142	1479	11.9	45.1
15.9" x 71"	404 x 1803	161	73	10081	165.2	1721	13.9	52.5
* 15.9" x 120"	404 x 3048	235	106.5	17387	284.9	3023	24.4	88.6
18.4" x 49.7"	467 x 1262	149	67.7	9135	149.7	1559	12.6	47.7
18.4" x 78.5"	467 x 1994	235	106.5	15027	246.3	2613	20.8	78.7
* 18.4" x 100"	467 x 2540	308	139.6	19791	324.3	3379	27.3	103.3
* 18.4" x 120"	467 x 3048	350	158.8	23944	392.4	4096	33	124.9

表8. 鋼管ドラム(株) CNG 容器 [9]

材 質	外径(mm)	最高充填圧力(Mpa)	内容積(L)
FRP/Al合金	221	202.6	24
	221	202.6	32
	443	202.6	118
	443	202.6	151
	443	202.6	182
	443	202.6	220