

高純度水素酸素発生装置の高圧化

(その1)

Development of "Pressure type HHOG" which can give high pressure to generated gases onself



技術開発本部 研究開発部
安井 信一
Shinichi Yasui
森岡 輝行
Teruyuki Morioka
小林 宏子
Hiroko Kobayashi
平井 清司
Kiyoshi Hirai

Hydrogen and oxygen gas are used for various industries as well as semiconductor manufacturing process as essential materials.

Generally, as these gases are supplied to users in cylinders in either high-pressure gaseous or liquefied condition, there are many problems in terms of safety from various disasters, onerous and dangerous work for transportation and so on.

The on-site gas generation system "HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen gas Generator)" has been developed to provide a solution to these problems.

This system directly electrolyses deionized water and generates high-purity hydrogen gas (>99.9999%) and oxygen gas (>99.9%), but it is impossible to generate high-pressure gas without a compressor.

A new type of HHOG which can generate high-purity and high-pressure gases and can supply them to the site of use without a compressor has recently been developed.

This type, which is called "Pressure Type HHOG", has a modified electrochemical cell based on electrolysis, which generates gas constantly regardless of pressure.

It has been confirmed that this advanced gas generator, "Pressure Type HHOG", is superior to conventional storage systems such as a cylinder in point of safety, compactness, expenditure and so on, and is most suited as a source of gas supply in all kinds of facilities.

まえがき

高純度水素ガスあるいは酸素ガスは、半導体製造業からファインセラミクス産業、火力/原子力発電所に至る様々な分野において必要不可欠なユーティリティのひとつとしてその需要が増大している。一方、近年CO₂排出による地球の温暖化をはじめとするグローバルな環境の悪化が問題として取り上げられているが、その防止策の一環として化石燃料に替わるクリーンな“水素エネルギー”が重要な役割を担うことが期待されている。

当社はこれまで二度にわたる開発報告の中で固体高分子電解質膜を利用することによって超純水を直接的に電気分解し高純度水素ガス(99.9999%),高純度酸素ガス(99.9%)を発生させる高純度水素酸素発生装置(HHOG:High-purity Hydrogen Oxygen Generator)は、従来のオンサイト型発生装置の主流を占めるアルカリ水電解法に比べて遙かに効率よく純度の高いガスを発生させることが出来、かつ装置の操作性やメンテナンス性においても優れていることを明らかにした。またその特長から半導体工場におけるプロセスガスや原子力発電所での冷却管の腐食防止用注入ガスに至る幅広い応用への可能性を示唆してきた。

しかしながらHHOGの開発開始より約3年経過した現在、固体高分子電解質を利用した水素ガス/酸素ガス発生

装置に限らず様々な化学プロセスやメカニズムを利用したオンサイト型発生装置が混在している業界市場で、将来の需要に向けてより一層の競合他社との差別化ならびに競争力の強化を図る必要性が生じてきた。

今回我々は、供給圧力の高い発生装置への社会的ニーズの拡がりに応えるべく高圧ガスを発生する新型機種開発の第一ステップとして高圧ガス取締法で規制されない1.0 MPa未達の圧力で水素ガスならびに酸素ガスを供給する“中圧型”高純度水素酸素発生装置の開発を行った。

“中圧型”水素酸素発生装置は従来型のHHOGの持つ操作性、発生ガス純度等の特長を維持しつつ、電解セルの改良によって昇圧装置を使用せず水素ガスを0.9 MPa、酸素ガスを0.95 MPa(従来型はそれぞれ最大0.4 MPa)にて発生、ユースポイントへ安定供給出来ることが確認された。また、同時に電極構造をはじめとして様々な改良を加えることによって装置の大幅なコストダウンとコンパクト化を達成することが出来たのでここにそれらを紹介する。

1. 中圧型 HHOG の設計コンセプト

圧縮性流体である気体は、圧力負荷が大きいくほどその取扱いは困難となるが逆にそのメリットも大きくなる。我々はかねてからガスユーザーからのヒアリングによって高圧ガスの必要性を認識し、要求があれば他社と同様昇圧装置

を付加させることによって対応することを考えていた。しかしながら、昇圧装置の付設はシステム全体のコストアップや装置（制御）の複雑化、さらにはガス純度の低下等、デメリットを同時に生むため、高圧ガスを発生しダイレクトにユースポイントへ供給出来る新機種種の早急な開発が必要となった。また、開発に当たっては商品化を促進させるために従来型が抱えていた問題点を同時に課題として加えた。次に主なコンセプトを示す。

- 1) 1.0 MPa未満の圧力範囲で自在に水素ガスならびに酸素ガスを発生、供給可能なものとする。
- 2) 電気分解（電解）セルの製作コストの内約50%を占める電極板をはじめとして、セルそのものの構造を単純化し、製作ならびに組立にかかる負荷を大幅に削減する。
- 3) メンテナンス性を確保しつつより一層の装置規模のコンパクト化を図る。
- 4) 固体高分子電解質膜の単位面積当たりからのガス発生量を増加させるために高電流密度化に対応した構造とする。

2. 装置構成, フロー

写真1は装置の全景である。装置は大きく分けて電解槽(800^φ×1270^H:600 L)、水素ガス分離槽(600^φ×1130^H:300 L)、整流器(75 V×600 A)、制御盤より構成される。

第1図に電解槽の内部の概略図を第2図に装置のフローを示す。電解槽は、ガス発生原料となる超純水によって約7分目ほど満たされ、その底部中心に整流器より直流の電力供給を受けて水素ガスと酸素ガスを発生する装置の心

臓部である電解セルが設置されている。すなわち電解セルは超純水中に浸漬された形となっている。電解セル（陽極側）への超純水の供給はタンク外部に設置されたポンプによって行われる。この電解槽の大きさが240^φ(430 cm³)の有効面積を有する固体高分子電解質膜を80枚収納(40枚×2段)することが出来るため、600 A(電流密度1.4 A/cm²)で通電した際には陰極側より20 N m³/hの水素ガス、陽極側より10 m³/hの酸素ガスが得られる。

電気分解時、電解セル陰極側において水素ガスの発生に伴い若干量の水分が発生するが電解セルより配管を通じて取り出された後、水素ガス分離槽において気液分離が行われる。一方、酸素ガスは陽極側へ供給された超純水の余剰分とともに電解槽内において放出され、ここで気液分離が行われる。

陽極側への超純水の供給量は数L/min・セルであるがそのうちガスへ変換される量は0.5%以下であり、残りは電解セル内部の冷却水としての機能を果たしている。消費された量については高圧ポンプにて電解槽内へ補給するようになっている。電解槽内の純水は、供給水の循環や電解セルの発熱によって昇温するが、電解に適切な温度に保つ為にコイル状に巻かれた冷却器によって調温している。冷媒には一般市水を利用している。

電解槽、水素分離槽ならびにこれらを接続する配管類はEP(電解研磨)処理を施したSUS316鋼もしくはSUS304鋼を使用し、さらに酸化雰囲気部位については特にGOLD-EP[®](酸化不動態化処理を行い鉄オキサイド層を形成した材料)を使用している。

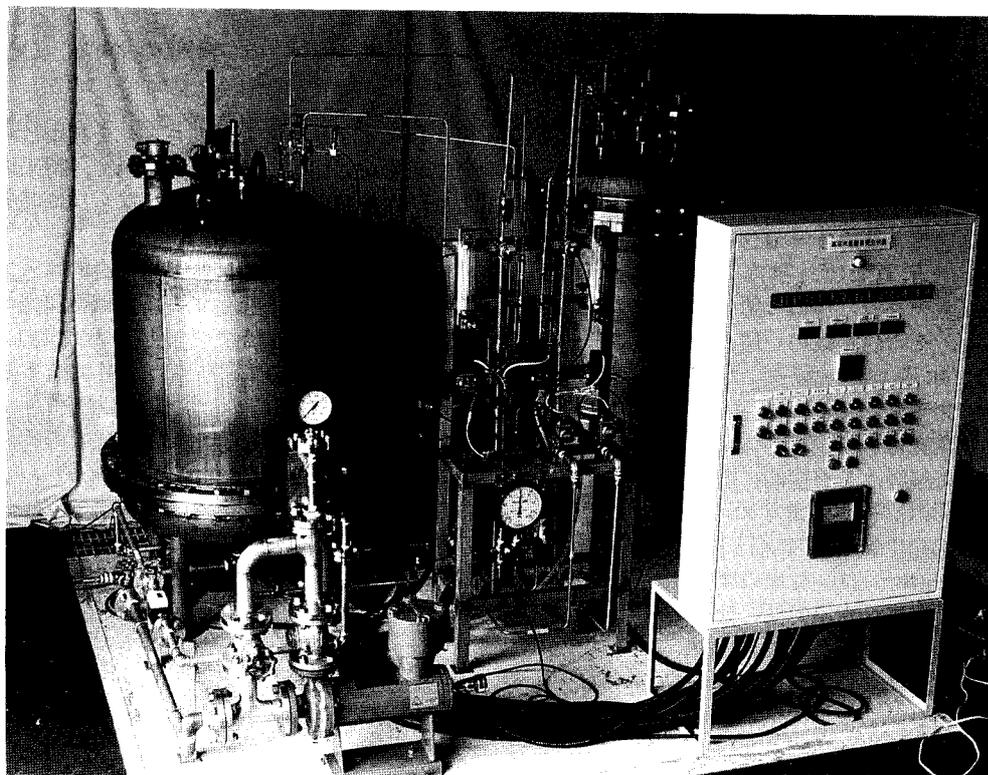


写真1 HHOG 全景写真
Photo.1 Complete View of HHOG System

3. 中圧型 HHOG の特長

3.1. 昇圧の原理

“中圧型” HHOG では、昇圧機器を付属させることなく 0~1.0 MPa の圧力範囲内で水素ガス、酸素ガスを発生供給出来ることを最大の特長としている。従来型の HHOG が最大供給圧力 0.4 MPa であったことから供給圧力のみについてみれば約 2 倍の能力を有したといえる。

そもそも HHOG の心臓部である電気分解セルは水処理で使用される平膜モジュールやプレート熱交と同様に電極、固体高分子電解質膜、パッキンならびにガスや供給水の通路となり電極からの電力を固体高分子電解質膜へ均等に給電するためのエキスパンドメタル（チタンメッシュ）給電体が平行に多段で積層された構造をとっているため（第 3 図 a）、電解セル内部の酸素圧力 P_{O_2} あるいは水素圧力 P_{H_2} と外部圧力 P_1 (=大気圧) の差 ΔP_0 (= $P_{O_2} - P_1$)、 ΔP_H (= $P_{H_2} - P_1$) はセルの円周状に配置されたボルトの締め付け力 F に受け持たせる必要がある。しかしながら固体高分子電解質膜の機械的強度やセル構成部材の材料特性によって締め付け力 F は制約されるため、このような構造体から得られた耐圧性は 0.4 MPa（ただし設計圧力 0.6 MPa）であった。

そこで我々は構造部材の材料や構造変更によって締め付け力 F を増加させ耐圧性を強化するのではなく、“漏れ”のドライビングフォースである ΔP_0 、 ΔP_H をミニマムにするように酸素圧力 P_{O_2} あるいは水素圧力 P_{H_2} と外部圧力 P_1 をバランスさせることによって耐圧性強化を図っている（第 3 図 b）。その際、外部圧力 P_1 として発生した酸素ガスの圧力を利用した。すなわちこのような構造をとれば、水素ガスの発生圧力と電解セルを包む圧力容器内の酸素ガスの圧力とをバランスさせるだけで、圧力容器の耐圧強度までそれぞれのガス圧力を上げることが可能になる。

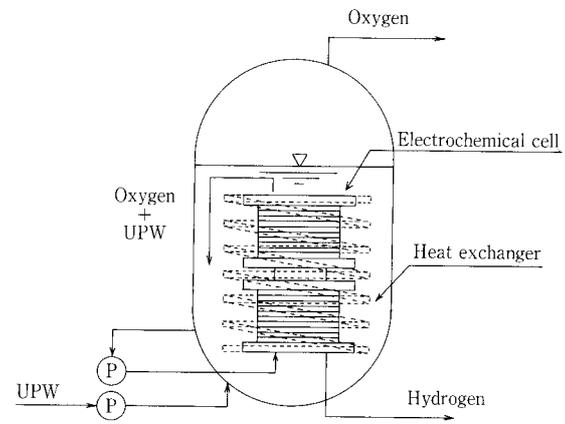
3.2 電極

“中圧型” HHOG では、前述のほか細部にわたり様々な改良が加えられている。その代表的なものが電解セルを構成するチタン電極板である。

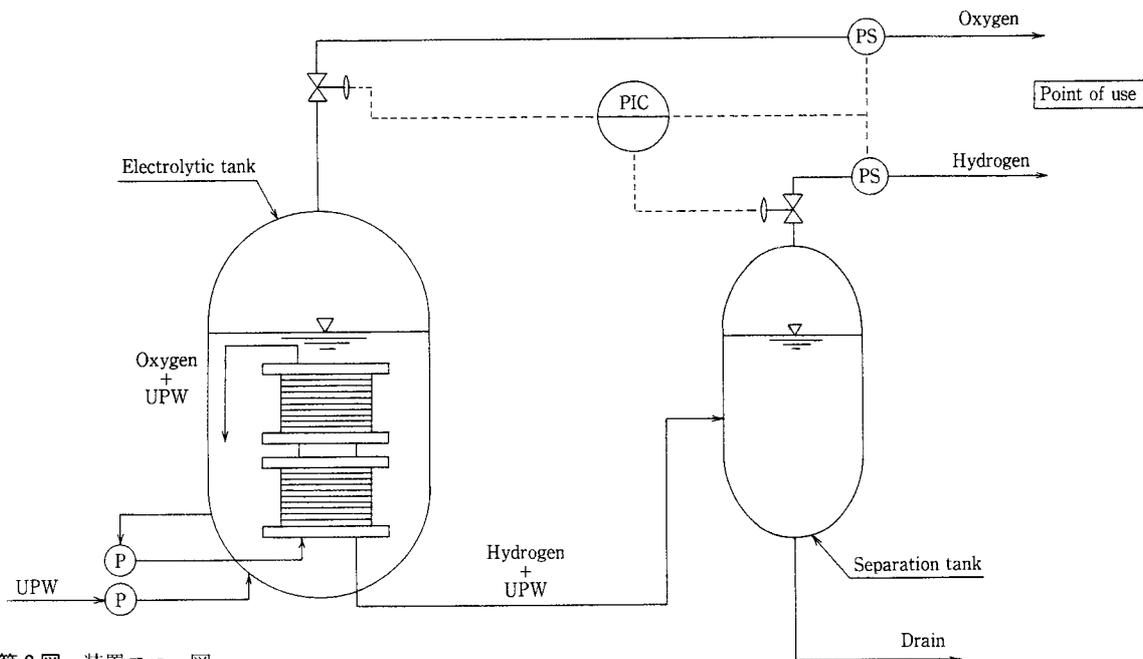
HHOG では超純水の供給ならびに陰極、陽極で発生した水素ガス、酸素ガスの取り出しを均等かつ集中的に行うために電解セルを積層方向に貫いたマニホールドの形成が必要となる。

一方、電極表面のミクロンオーダーの平坦度が電解特性やシール性を大きく左右し、電極材料としては酸性に対する耐食性が要求されることが過去の実験で確認されている。

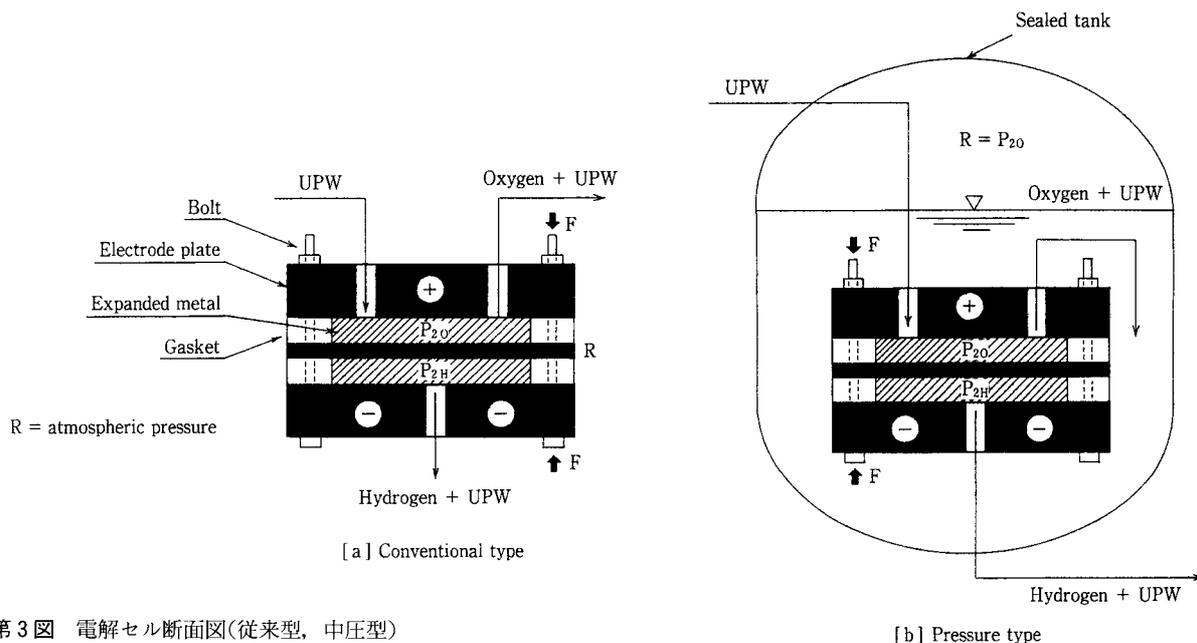
従って、これらの要件を満たすために“加工性の悪い”チタン材料に複雑で繊細な加工を施す手段が当初選択された。事実、従来型の HHOG で使用している電極板は、マ



第 1 図 電解槽断面図
Fig. 1 Section of Electrolytic Tank.



第 2 図 装置フロー図
Fig. 2 Flow diagram of Pressure Type HHOG.



第3図 電解セル断面図(従来型, 中圧型)
Fig. 3 Principle of Self Compression.

ニホルドの加工と平坦な面の形成の為に、数十ミリのチタン板に複数回の機械加工ならびに研磨、さらには特殊な溶接技術を駆使することによってはじめて製作が可能となった。

結果として、この電極によれば満足いく電解特性やシールが得られたが、用いられる加工方法が汎用的でないため非常に高価な電極を生み出すこととなり、またセルの積層枚数が増えた場合、その形状から電解セルの規模が大きくなり取り扱いが困難となる、さらにコンパクト化を進めていく中で構造上の制約を受けやすい等の問題点も生じた為、新しい電極構造の開発が望まれた。

写真2は“中圧型”HHOGに使用している電極（電解セル）である。このタイプの電極は、汎用のチタン板に熱処理ならびにレーザーないしはウォータージェットによる簡単な加工を行い、樹脂部品を組み合わせることによって製作している。従って、非常に単純で加工点数の少ない工程によって得られる為、この改良によって電解セルのコストの内約50%を占める電極の製作コストを約1/3に下げることが可能となった他、重量については約1/4、外形寸法についても約10%縮小したため電解セルの軽量化、コンパクト化を同時に達成した。

3. 3. その他（運転操作, 安全対策）

従来型のHHOGではガスの発生圧力を0.4 MPaとしていたが、“中圧型”ではmax 0.95 MPaとしているため新しい動作が必要とされた。例えば、水素ガスと酸素ガスの隔膜としての機能を持つ固体高分子電解質膜は機械的強度が低いため、破損を防ぐために常時水素ガスと酸素ガスの圧力バランスをとる必要がある。“中圧型”HHOGではこれら発生ガスの圧力を感知し電気信号によって駆動する圧力調整弁を電解槽、水素ガス分離槽にそれぞれ配置し固体高分子電解質膜に0.2 MPa以上の負荷（差圧）がかからな

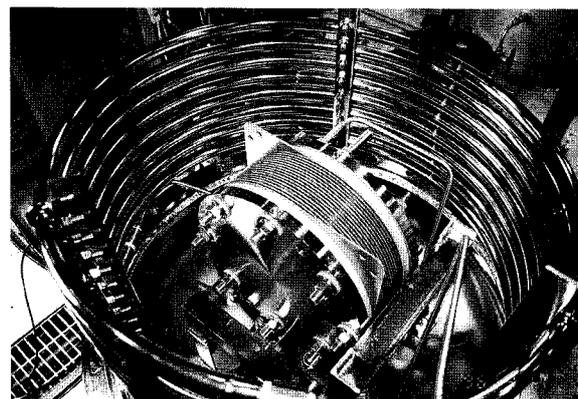


写真2 電極(電解セル)
Photo. 2 Appearance of Improved Electrochemical Cell

ような構造をとっている。

また、従来型のHHOGでは電解セルが大気に解放されるように設置されていたが、一方中圧型では前記したように電解セルが圧力容器内に超純水と陽極側より発生した酸素ガスとともに封入されるスタイルをとっている。

すなわち、万一水素ガスがパッキンを通して電解セル外へ漏洩した場合、従来型であれば漏洩した水素ガスは電解セル上方に設置されたリークセンサーに即座にキャッチされ、シャットダウンによって爆発性のある混合ガスが生成されるまでもなく微量の水素が大気中に拡散されるにとどまるが、“中圧型”では、圧力容器内に爆発性のある混合ガスが高濃度で生成されることになる。当然ながら運転中、酸素ガス中の水素濃度が爆発限界を上回らないようにガス純度を常時モニタリングしているが、タンク内のガスの滞

留時間、水素ガスと酸素ガスの比重差を考えた場合、漏洩が検知されるまでのラグタイムが存在し危険な状態が発生する可能性がある。従って、“中圧型”HHOGではこのような危険な状態が生じないように前記の差圧制御と同時に絶えず水素ガスの圧力が酸素ガスの圧力を上回らないような圧力制御も同時に行っている。

さらに、注意すべきはタンク内に発生する静電気であるが、特に高純度の酸素ガスが高压で充填されている電解槽内での静電気の存在は着火源となり非常に危険である。HHOGが電気分解に使用する超純水は比抵抗値が高く（5 MΩ・cm以上）絶縁物としての特性を示すためタンク内を流動する際、静電気を発生していることが十分に考えられる。また、この静電気は、導電性材料（SUS等）によって製作されたタンクを使用しさらにアースを設置した場合においても、そのタンク中央部において残留する可能性があることが知られている。

従って、“中圧型”HHOGでは電解槽内を冷却するために設置したコイル状の冷却管（前記）に静電気除去機能を併せ持たせることによってタンク中央部に発生する静電気除去を行っている。

4. 運転結果

4.1. 運転

運転は水素ガス供給を目的として行った。すなわち、整流器の出力を水素ガス供給量に基づいてコントロールした。従って、この運転においては酸素ガスは副次的に発生するガスとして供給圧力のみをコントロールしているにすぎないが、本装置では逆に酸素ガス供給を目的とした運転もまた若干の制御系の調整を行うことによって可能である。

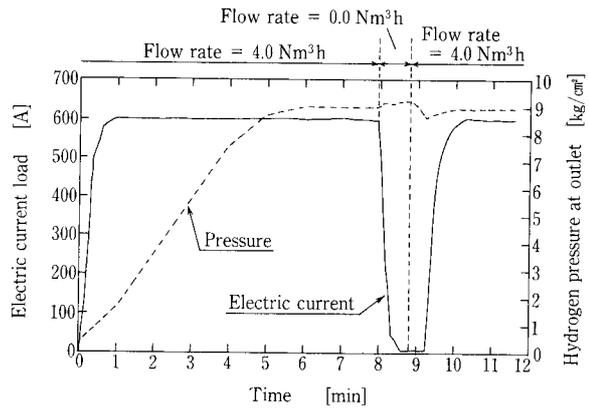
4.2. 応答性

HHOGはポンペに替わるオンサイト型ガス発生装置として開発された。従って、ポンペの元バルブを開けてガスを供給するような素早い立ち上がり特性とレギュレーターを介したような供給圧力の安定性が必要となる。当然のことながらどのような流量に対してもこれらの条件が満たされねばならない。また、流動変動に対するクイックレスポンスは他方式のオンサイト型装置に比較して大きな利点となることは言うまでもない。

第4図は“中圧型”HHOGの運転特性を示している。運転を開始してから約5分で0.9 MPaの水素ガスを安定供給出来ることを示している。また、運転中ユースポイントのバルブの開閉に対しても大きな圧力変動を伴わず供給可能であることからポンペに近い運転特性を示すことが判る。本装置の各構成機器はテスト用としてガス発生量20 N m³/hで設計されたものであるが、今回運転に際しては発生量max 5 N m³/h用の電解セルを使用しているため槽容量は発生量に対してオーバーサイズとなっている。従って、規定の20 N m³/hの電解セルを組み込めばさらに迅速なレスポンスが得られる。

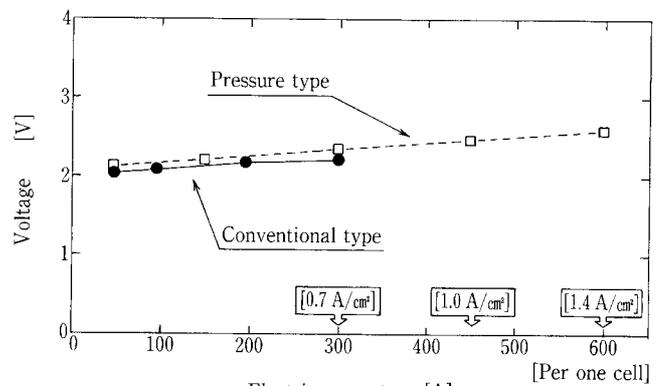
4.3. 電流電圧特性

HHOGは電気分解でガスを発生する装置であるため、ランニングコストに直接関わってくる電流電圧特性は重要な因子のひとつである。第5図は“中圧型”ならびに従来型の電解セルの電流電圧特性を示している。図より同一電流値に対して“中圧型”は従来型に比べて若干高い電



第4図 立ち上がり特性

Fig. 4 Characteristics of Initial Operation.



第5図 電圧電流特性 Electric current [A]

Fig. 5 Property of Electrochemical Cell.

圧値を示すことが判る。すなわち、ガス発生に関係のないところで電力が抵抗として発熱消費されているのである。電流電圧特性は、電解セルの構造に影響され、例えば、電極の表面平坦度や固体高分子電解質膜と給電体であるエキスパンドメタルとの接触圧力、さらには固体高分子電解質膜上の白金粒子の粒径や電極表面上に存在する酸化膜の厚みに至るまで様々である。

今回の電解セルの組立にあたっては、従来型の電解セルを組み立てた際に得られたパラメーターを経験的に修正し転用した。従って、これらのパラメーターを科学的に検証しながら調整を行えば、構造の大きな変更なく従来型と同等の電流電圧特性は得られると予測している。

一方、通産省工学技術院大阪工業技術研究所より技術指導を受け内製化するに至った固体高分子電解質膜は、実証テスト機の1年強の運転と多様な寿命テストを行うことによってその信頼性とさらに過酷な条件下での信頼性が確認されたので、従来型の電解セルでは成しえなかった電解電流密度を上げての運転を行った（第5図）。

従来型の電解セルの電流密度上限値0.7 A/cm²に対し、“中圧型”では2倍の1.4 A/cm²まで電力負荷を与えたが、図に示すとおり電流電圧特性に急激な変化は認められなかった。また、数十時間の連続運転テストにおいても変化は認められず0.95 (0.90) MPaの圧力下での高電流密度運転

第 1 表 ガス純度分析

Table 1 Analysis of Generated Gas

		Impurities (ppm)							Purity (%)
		O ₂	H ₂	CnHm	CO ₂	CO	N ₂	Ar	
Improved* ¹	Hydrogen	0.61	—	≤0.01	2.35	0.43	0.22	—	99.9996
	Oxygen	—	735.6	0.01	4.42	0.34	54.1	2.40	99.92
Conventional* ²	Hydrogen	0.02	—	≤0.01	0.25	≤0.01	0.73	—	99.9998
	Oxygen	—	960.0	0.01	1.80	0.14	1689.4	23.92	99.7

Remarks : *¹ after 5 hours from hot starting*² system type for power plant (capacity : 10 Nm³/h)

の可能性が示唆された。

高電流密度運転のメリットは装置規模が同じでより多量のガスを発生させることが出来るという点であり、単純に言うならば電流密度を2倍にするということは、電解セルにかかるコストを1/2に削減出来るということであって、HHOGにとって将来的にも欠かすことの出来ない重要な課題のひとつである。

4. 4. ガス純度

装置の名称が“高純度水素酸素発生装置”であるように、開発された装置はユーザーに認められる高純度の水素ガス、酸素ガスを発生しかつ所望の圧力で供給出来るものでなくてはならない。

これまでの経験で、発生ガスの原料となる超純水に脱気処理（溶存ガスの除去）を加えない場合においても、固体高分子電解質膜による電気分解によれば水素ガス>99.999%、酸素ガス>99.9%（脱気処理含む：>99.99%）の純度が確実に得られることが確認されている。この値はごく一部の半導体製造プロセスを除き、当社がターゲットとしている分野に対しては十分ユーザーの要求を満たす値である。

第1表に製作、運転開始10h後に測定したガス純度分析結果を示す。

運転開始10h後にもかかわらず高純度ガスを供給でき、施工から定常運転にはいるまでの調整期間が短くて済むことがわかる。

それぞれのガス中において若干CO₂が混入しているがこれはタンクや配管内面の分子レベルによる有機物汚染の影響であると考えられ、数十時間後において1 ppm以下になることが経験的に確認されているため特に問題はないと考える。

む す び

様々な分野における水素ガス、酸素ガスの幅広い要求に応えるべく高純度水素酸素発生装置の高圧化に取り組み、高圧型（供給圧力：>10 MPa）開発の第1ステップとして既の実証運転中である従来型（<0.4 MPa）を基本として改良を加えた“中圧型”（<1.0 MPa）の製作、運転を行い“中圧型”高純度水素酸素発生装置の商用化の目途とさらに高圧化を図るための数多くの貴重なデータを得た。

高純度水素ガスならびに酸素ガスは、半導体産業をはじめとする各種産業用プロセスガスとして、さらには近未来の水素タービン発電や水素自動車の動力源として将来を担うガスのひとつであり、開発を進める高純度水素酸素発生装置は、これらの用途に対して十分その能力を寄与出来るものであると確信している。