

高純度水素酸素発生装置 (HHOG) の実績紹介

High-purity hydrogen and Oxygen Generator (HHOG) for Chemical Industry



(環) 技術部 計画第3課
廣瀬 潤
Jun Hirose
去来川 辰彦
Tatsuhiko Isagawa

高純度水素酸素発生装置 (HHOG) は、純水を直接電気分解する事によって、オンサイトで高純度の水素・酸素を発生する装置です。ガスボンベやシリンダーを大量に貯蔵する必要が無く安全性に優れており、アルカリ水電解法やメタノール法などに比べ高純度のガス供給が可能となります。

本報告は、研究所にある実証実験機のシステム概要と、実証機を基に1996年7月に化学工業向けに納入しました、納入装置の開発に至る経緯を記したものです。

A high-purity Hydrogen and Oxygen Generator (HHOG), which directly electrolyzes deionized water and generates high-purity hydrogen and oxygen gases, has been developed for on-site gas generation system. The HHOG is superior in gas purity, safety and maintenance to other gas generators, such as alkaline water electrolyzer, or a gas storage system like a cylinder. The commercial unit of HHOG for chemical industry was introduced in July 1996. This paper describes the development of the commercial unit by using the demonstration unit.

Key Words :

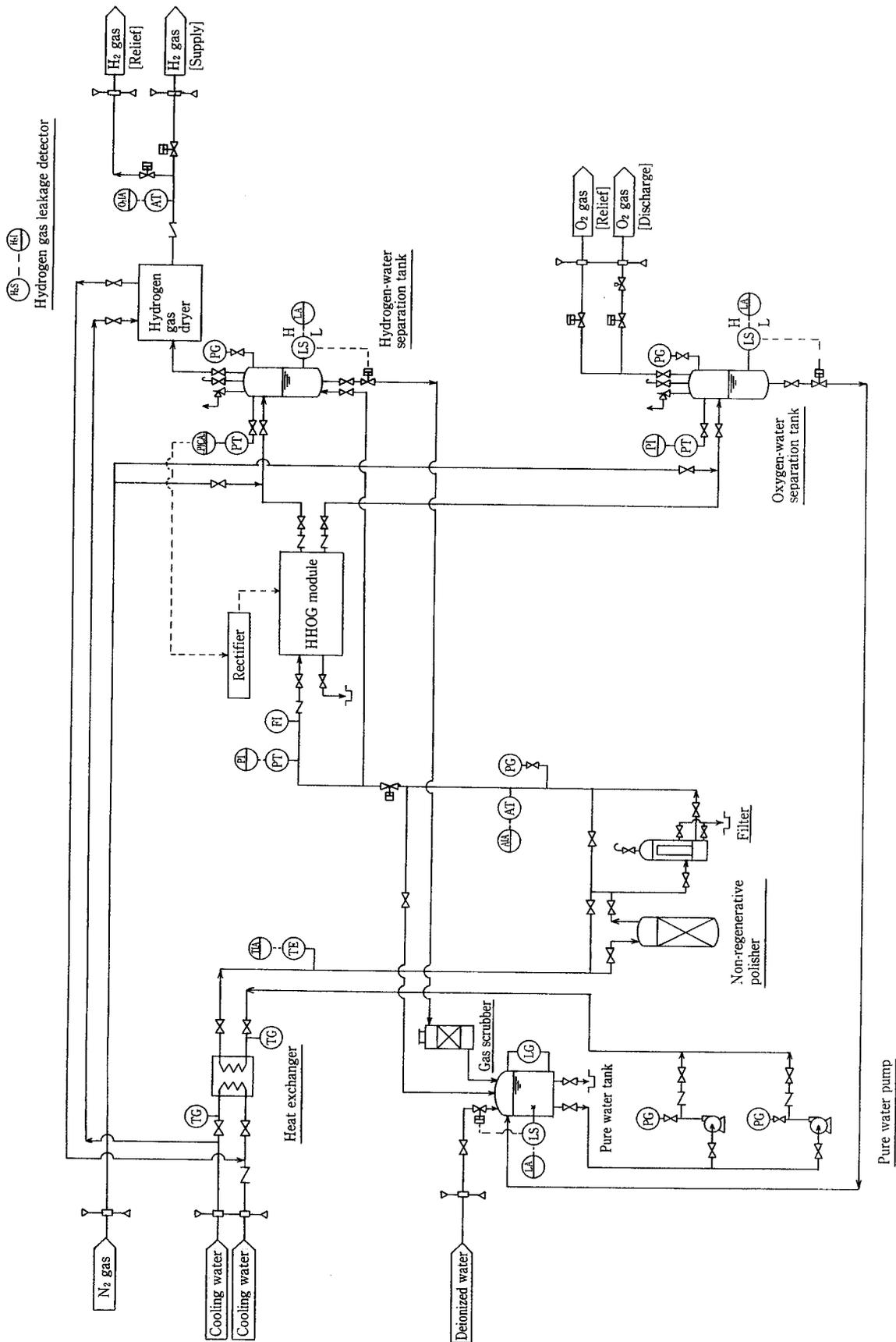
水	素	Hydrogen
酸	素	Oxygen
ガス発生装置		Gas generator
高純度		High-Purity
電気分解		Electrolysis
電気化学セル		Electrochemical cell
脱塩水 / 純水		Deionized water

まえがき

一般に水素ガスは天然ガス、石油、石炭など化石燃料の熱分解あるいは水蒸気改質や石油化学工業の副生ガスを精製装置に通し、高純度化して製造されている。使用に際しては、これを高圧でボンベあるいはカードルやローダーに充填してサイトに輸送する必要があり、運転上の必要からサイトでの一定量の貯留が必要となる。大容量の輸送や貯留に当たって市街区域を通過することの危険性や地震、火災時の不測の災害に対する危険性がある。また、交換用の予備の貯槽を設置するための敷地が必要となるほか、取扱

いに関する各種法規制や有資格者が必要であるなどの問題がある。これらのことから、水素ガスユーザではオンサイトガス供給装置を設置したいという要望がある。

オンサイトガス供給装置としては、アルカリ水電解法、メタノール法などがあるが、いずれも発生したガスの純度や操作性、メンテナンス性に問題がある。例えば、アルカリ水電解法では、ガス中に混入したアルカリミストを除去するためのスクラバーが必要であり、その廃水を処理する設備が必要となる。ガス発生量も20%以下に制御できない。また、メタノール法は原料メタノールの輸送が必要で



第 1 図 納入装置のフローシート
Fig. 1 Flow diagram of commercial unit

あり、完全なオンサイト化にはならない。生成ガス純度も75%で、純度を上げるために純化器を必要とする。高温化学反応であるため昇温に時間が掛かり起動が遅いという欠点もある。

これに対して、高純度水素酸素発生装置 (HHOG: High-purity Hydrogen Oxygen Generator) は、高分子電解質膜を利用して超純水を直接電気分解し、高純度の水素ガスと酸素ガスを発生する装置である。薬品を一切使用しないため、発生ガスの純度が高く、廃水処理が不要である。また、電流のON/OFFコントロールで起動/停止/流量調整が瞬時に行えるなど、操作性及びメンテナンス性に優れているという特長を持っている。

今回、HHOGの前述の特長に対して客先の高い評価を得て実装置を納入することが出来た。本稿では、技術研究所における実証試験装置を使った開発過程と、納入装置製作への試験結果の反映について紹介する。

1. 装置概要

1.1 プロセスフロー

HHOGでは固体高分子電解質膜が電解質として働くため、アルカリ等の電解質を添加することなく、純水を直接電気分解して高純度の水素ガスと酸素ガスを発生することが出来る。

装置は、電解セルに純水を供給するための純水製造ユニットと、純水を電気分解して水素ガスと酸素ガスを発生する電解ユニット、発生したガス中の水分を除去する除湿ユニット (実証試験装置には含まれない) の3つのユニットから構成される。納入装置のフローシートを第1図に、外観を写真1に示す。なお、今回客先では酸素ガスを必要としないため、酸素ガスは大気放出とした。

電解セルに供給される純水は、電気分解による消費量と電気分解に伴う昇温を抑えるための冷却水を兼ねており、供給される純水のほとんどは純水タンクに戻されて循環供給される。このため、補給水量は電気分解による消費量のみのごく少量で充分である。

補給水と循環純水は一旦純水タンクに貯留され、純水ポンプにて熱交換器に送水される。熱交換器では電気分解に伴う発熱量が冷却され、水温が一定に保たれる。次に、非

再生ポリッシャーにて必要な水質 ($5\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上) に向上が図られ、ミクロンフィルターにて微細樹脂及び系内で発生する固形物が除去された後、電解セルに供給される。電気分解で消費されなかった残りの純水は再び純水タンクに戻り循環使用される。従って、補給水量は、電気分解により消費される純水を補充するだけで充分であり、脱塩容量も非常にコンパクトである。

電解セルの陽極側に供給された純水は、整流器から送られる電流によって一部が電気分解され、陽極側からは純水と酸素ガスが混合した状態、陰極側からは水素ガスと微量の純水が混合した状態で発生する。これらはそれぞれの気液分離タンクでガスと純水とに分離される。水素ガスの発生量は、水素ガス分離タンク内の水素ガス圧力を検知し、一定圧力 ($4\text{ kgf/cm}^2\text{ G}$) となるように、整流器から電解セルに供給される電流をPID制御することで自動的に調整される。すなわち、水素ガスの消費量が増加して分離タンク内の圧力が低下すると、電解電流が上昇してガス発生量が増加し、反対に水素ガスの使用量が減少して分離タンク内の圧力が上昇すると、電解電流が低下してガス発生量が減少する。

気液分離タンクで純水と分離されたガスは飽和状態の水分を含んでいるため、除湿ユニットにてガス中の水分が除去された後、ユースポイントに供給される。

1.2 実証試験装置

実証試験装置の主な仕様を第1表に示す。

実証試験装置の電解モジュールは、12の電解セルを1ブロックとして合計7ブロック (84セル) から構成されている。写真2に電解モジュールを示す。ガス発生量は水素ガスが $10\text{ Nm}^3/\text{h}$ 、酸素ガスが $5\text{ Nm}^3/\text{h}$ である。

気液分離タンクの水位コントロールは、タンク側面に取り付けられたチューブラー式液面計のHIGHレベルとLOWレベルの位置に屈折率感知式のセンサーを取り付けており、液面がHIGHレベルになると排水弁が開いて水を排出し、LOWレベルになると排水弁が閉まる。

ドライヤーは中空糸膜式の除湿ユニットを使用した。水素ガス分離タンクを出た水素ガスを中空糸膜の内側を通し、ドライヤーを中空膜の外側を通すことによって、水素ガ

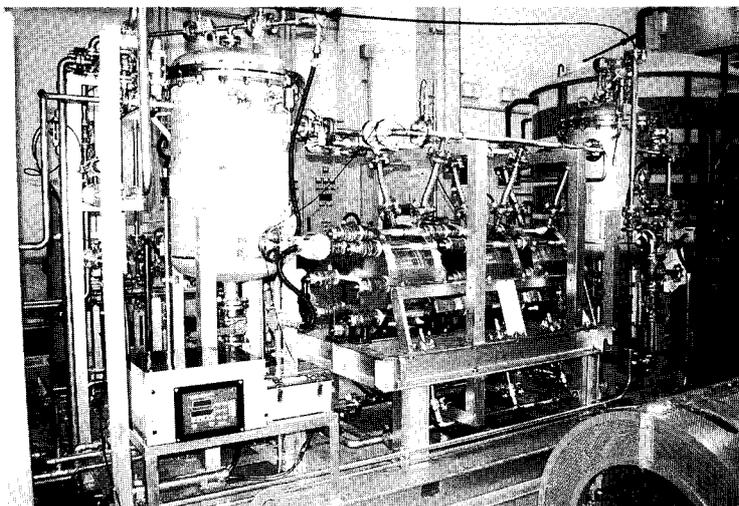


写真1 納入装置
Photo.1 Commercial unit

ス中の水分のみが膜を透過してエアとともに排出される。中空糸膜式ドライヤー（旭硝子製：SUNSEP-W）の模式図を第2図に示す。

安全対策としては、拡散型の水素漏洩探知器を電解モジュールの上方に取り付け、水素ガスが検知されると警報を発令し、自動的に装置の電源が切れてガスの発生が止まるようになっている。

2. 実証試験結果

2.1 運転制御

水素ガスの出口側でガス供給弁の開度を変えてガス供給量を定格の10%から一気に90%まで増加させた時の応答特性を第3図に示す。ガス供給量の変化が気液分離タンクの圧力変動として検知され、直ちに電解セルの通電量がPID制御されて、数秒内にガス圧力が設定圧力に保たれることが確認された。これにより、ユースポイントでのガス使用量の変化に対しても常に一定の圧力でガスが供給できることが確認できた。

気液分離タンクの水位はHIGHレベルとLOWレベルの間でON/OFF制御されるが、気液分離タンク内のガスは飽和の水蒸気を含んだ状態であるため、チューブラーの気相部でガス中の水分が凝縮し、屈折率感知式センサーが誤動作する可能性があることが明らかになった。このため、実装置ではセンサーの形式を再検討することにした。

水素漏洩検知器は、模擬的に水素ガスをセンサー近傍に流すことにより、0.04%以上の水素ガスを検知すると同時に警報を発令し、装置の電源が切れて安全に自動停止することを確認した。

2.2 性能

2.2.1 ガス純度

実証試験装置で発生した水素ガス及び酸素ガスの成分分析結果を第2表に示す。測定はガスクロマトグラフ質量分析計（島津製：QP-300）及びガスクロマトグラフ（FID）島津製：GC-14A、柳本製：G3810で行った。表が示すように、水素ガス純度は99.999%以上（5 NINE）であることが確認できた。従来の方法によって半導体工場等にボンベで供給されている一般的な水素の純度が99.99%程度（4 NINE）であることと比較して、より高純度の

第1表 実証試験装置の仕様

Table 1 Specific feature of demonstration unit

Gas	Hydrogen	0~10 N ^m /h
Volume	Oxygen	0~5 N ^m /h
Gas pressure		Max. 4 kgf/cm ² G
Number of electrochemical cell		84 cells(12 cells×7 blocks)
Current density		0.7 A/cm ²
DC supply(design)		300 A×210 V
Electrolyzed deionized water		0.01 m ³ /h
Deionized water feed		2.5 m ³ /h
Dimension(approx)		3 900 W×6 900 L×2 500 H

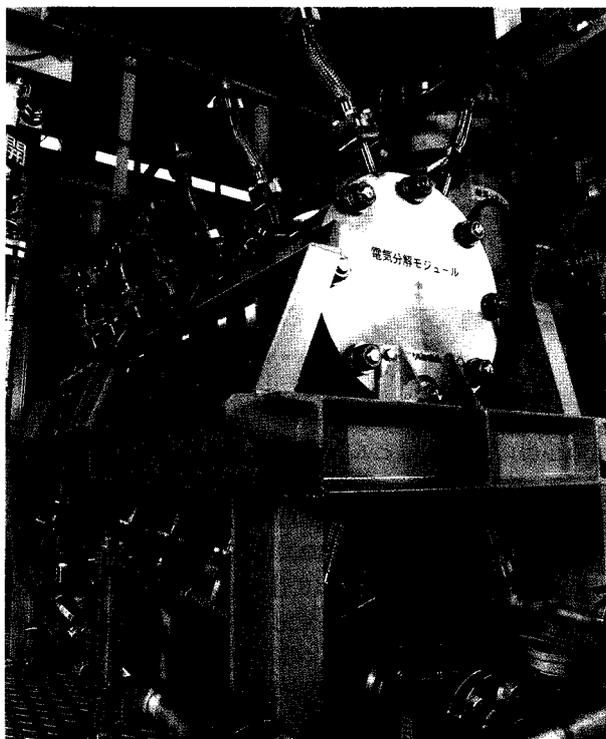
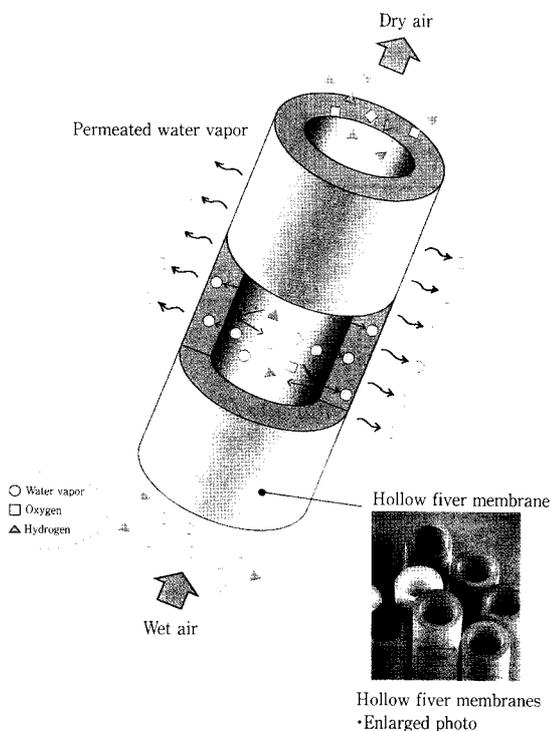
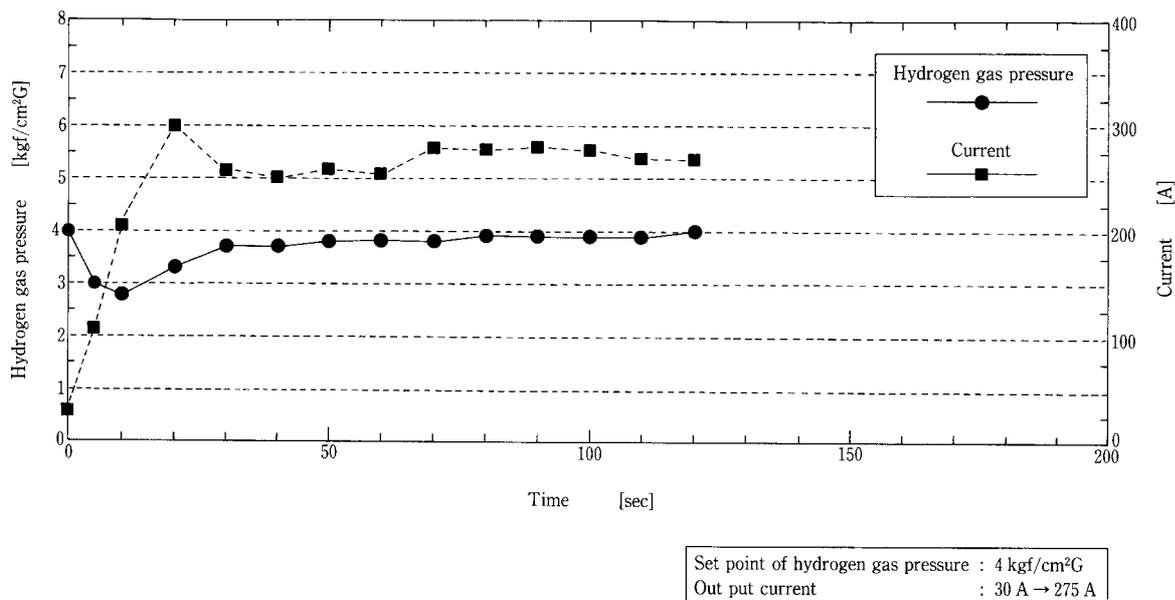


写真2 電解モジュール
Photo.2 Electrolysis module



第2図 中空糸膜式ドライヤー
Fig. 2 Membrane type gas dryer



第 3 図 ガス圧力の応答特性
Fig. 3 Gas pressure response

第 2 表 ガス純度分析結果 (実証試験装置)

Table 2 Impurities in hydrogen and oxygen gases generated by demonstration unit

	Impurity [ppm]							Purity (%)
	N ₂	CnHm	CO ₂	CO	Ar	H ₂	O ₂	
Hydrogen	0.73	≤0.01	0.25	≤0.01	—	—	0.02	99.9998
Oxygen	1689.4	0.02	1.80	0.14	23.92	960.0	—	99.7

第 3 表 循環純水の水質分析結果

Table 3 Circulating water analysis

unit: ppt (=ng/L)

	Na	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Mg	Ti	Zn	Mo	Pt	Pb
Circulating water	<20	<20	<20	<20	<40	<40	<30	<70	<50	<10	<10	<10

水素ガスが供給出来ることが分かった。不純物としては、わずかな酸素、窒素及び二酸化炭素が検出されているが、これらは循環供給される純水中に混入した空気が原因と考えられる。循環純水を外気と遮断することでさらに高純度の水素ガスを供給できると考えられるため、実装置においては純水タンク液面をシールする等の対策を講じることにした。

2. 2. 2 循環純水水質

実証試験装置の電解モジュールへの供給水量 (循環水量) は 2.5 m³/h で、電気分解により消費される純水量 (補給水量) は定格運転時 (10 Nm³/h: H₂) において 0.008 m³/h である。補給水は技術研究所の超純水 (18.2 MΩ · cm) を使用した。電解モジュール入口での循環純水の水質分析結果を第 3 表に示す。元素は全て定量限界以下であった。

これより、電解モジュールに供給される純水中には系内の金属の溶出の影響はほとんどないことが分かった。

2. 2. 3 電流効率

発生ガス量はファラデーの法則に従い、電解電流によって決定される。実証試験装置の固体高分子電解質膜 1 セルの面積は 430 [cm²]、電流密度は 0.7 [A/cm²] であり、電流効率が 100 % のとき水素ガスの発生量は 1 セル当たり 0.126 Nm³/h である。従って、理論上の水素発生量は 10.6 Nm³/h、同様に酸素ガス発生量は 5.3 Nm³/h となる。実証試験装置で得られた電流効率は、約 96 % と高い値が得られた。残り 4 % は電極の発熱に消費されていると考えられる。

2. 2. 4 ガス露点

中空膜式ドライヤーで処理された水素ガスの露点は入口

の水素ガス露点+15℃ (at 4 kgf/cm²G) に対して、約-30℃ (at 大気圧) が得られた。このときのパージェアーは、コンプレッサーで圧縮された空気を同じ中空膜を通して露点約-16℃のドライエアーとして供給した。中空膜式ドライヤーは駆動部分が無く、構成が非常にシンプルであるため、特に低い露点が要求されない場合に適したシステムであると考えられる。

3. 納入装置

3.1 納入装置の仕様

1996年7月に四国の某化学会社に水素ガス発生量7.5 Nm³/hの装置を納入した。主な仕様を第4表に示す。

3.2 実証試験装置からの改良点

この装置には、実証試験装置の試験結果から得られた知見をもとに、次に示す改良を施した。

3.2.1 制御画面

制御盤タッチパネルのデザインを一新して、第4図に示すように装置のフローを画面にグラフィック表示し、各機器、自動弁の稼働状態を反転表示するようにした。また、ガス圧力や水位レベルなどの各測定値に加え、水素ガス圧力の経時変化をグラフ化してフロー画面右上に合わせて表示し、運転状況が一目で確認できるようにした。また、手動運転を行う場合は、手動モードに切り替えてフロー画面上の機器シンボルをタッチすることで機器毎のON/OFF操作が可能である。各制御設定値、警報設定値、タイマー設定値は、それぞれの設定値画面を呼び出して画面上から直接入力が可能である。さらに警報画面を設け、警報の発

生時刻と復帰時刻を記録表示する。

自動運転は、自動運転モードをタッチパネルから選択し、スタートボタンを押すと自動的に立ち上がり、水素ガスの仕様量の変化に応じて全自動で水素ガス発生量がコントロールされる。

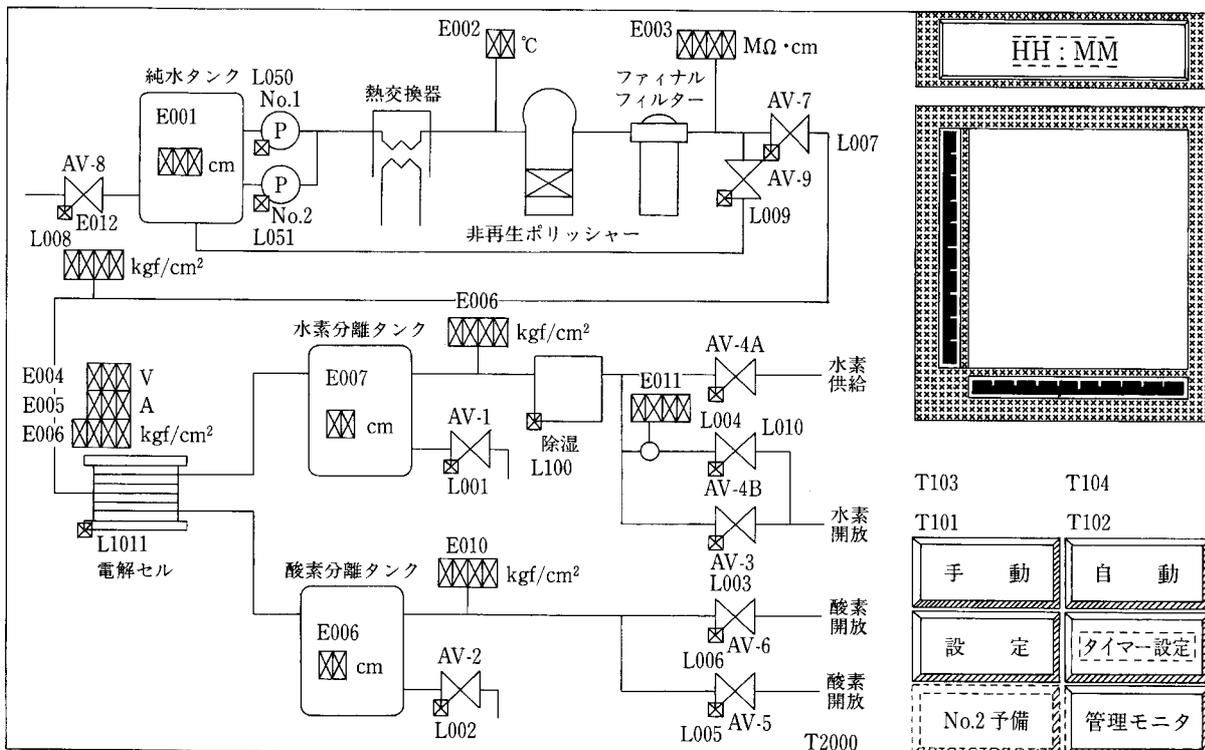
3.2.2 水位レベル計

実証試験装置において赤外線センサーの誤動作が問題となったため、差圧式のレベル計を採用した。これにより、タッチパネル上でのcm単位での細かい設定が可能となった。

第4表 納入装置の仕様

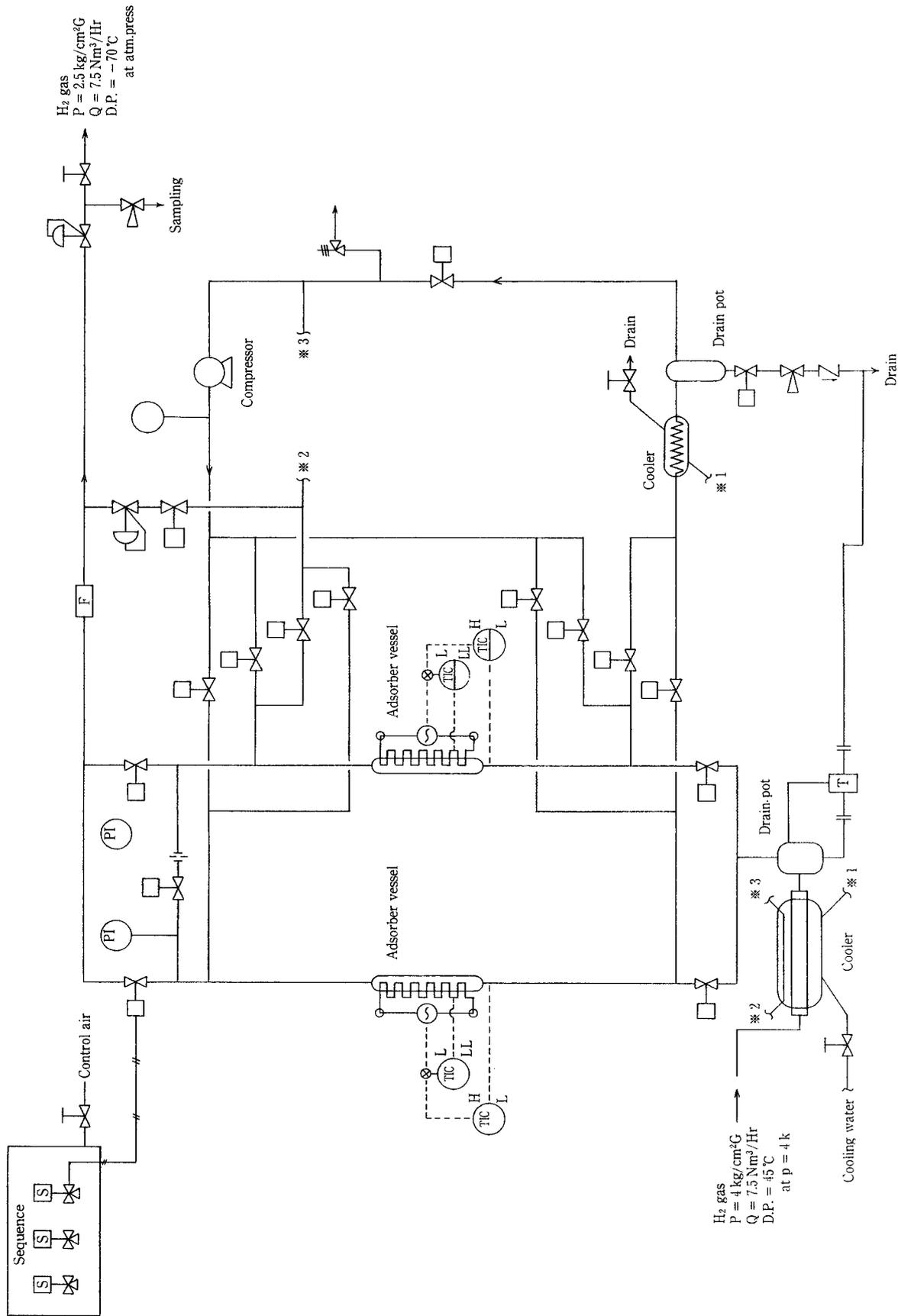
Table 4 Specific feature of commercial unit

Hydrogen gas volume	0~7.5 Nm ³ /h
Gas pressure	Max. 4 kgf/cm ² G
Dew point of hydrogen gas	-70℃
Number of electrochemical cell	45 cells (15 cells×3 blocks)
Current density	1.0 A/cm ²
DC supply (design)	450 A×150 V
Electrolyzed deionized water	0.01 m ³ /h
Deionized water feed	2.4 m ³ /h
Dimension	3 000 W×5 540 L×2 050 H

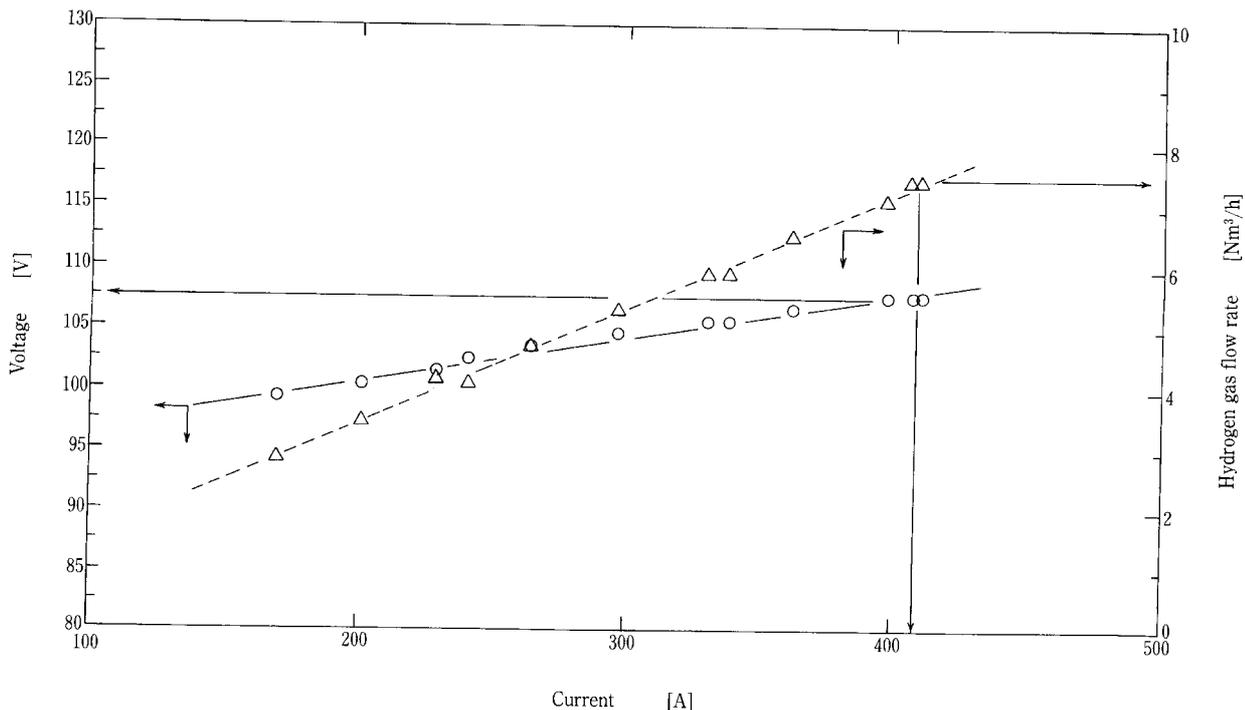


第4図 納入装置のタッチパネルデザイン

Fig. 4 Example of graphic display



第 5 図 水素ガス除湿ユニットのフローシート
 Fig. 5 Flow diagram of hydrogen gas dryer



第 6 図 納入装置の電流電圧特性
Fig. 6 Relationship between current and voltage

3. 2. 3 純水の外気遮断

循環供給される純水中に空気中の酸素や窒素、二酸化炭素がとけ込むのを防止するために、純水タンクにエアタイトシールを浮かべ、純水は全て純水タンクの下部から流入するようにして空気との接触を極力防止するようにした。また、ガススクラバーの水位を一定に維持してレベル変動による空気の巻き込みを防止するようにガススクラバーからの排水はオーバーフロー形式とした。

3. 2. 4 電解セルの固定

電解セルはエンドプレートで挟み込んでボルトとナットで締め付けて固定されているが、実証試験装置において、温度変化に伴う膨脹と収縮の繰り返しにより徐々に締め付けが緩んでくるのが確認された。このため、納入装置では締め付けボルトに皿バネを装着し、締め付け力を常に一定として緩みを防止するようにした。

3. 2. 5 安全対策

水素ガス供給ラインに酸素ガス濃度計を設置し、水素ガス中の酸素ガス濃度を常時監視することで、万が一電解セルが破損し水素ガスと酸素ガスの混合ガスの濃度が危険域に到ることを未然に防止して装置が自動的に緊急停止するようにした。

3. 2. 6 水素ガス除湿ユニット

水素ガスの露点として -70°C を必要としたため、吸着式のドライヤーを選定した。吸着式のドライヤーとしては、吸着剤の再生方式として圧力スウィング (PSA) によるものと温度スウィング (TSA) によるものがあるが、PSA は本プロセスの発生ガス圧力が $4\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ と低いと、再生効率が悪くなるという問題がある。このため TSA 方式を採用することとした。TSA は数百 Nm^3/h 程度の容量のものが主流で、数 Nm^3/h 程度の小容量のものはほとんど

製造されていない。そこで、今回は大同ほくさん(株)で新たに開発した TSA を採用することとした。この除湿器の特長は、自ガス循環再生式でガスのロスがほとんどないことである。水素ガス除湿ユニットのフローを第 5 図に示す。再生行程は次に示す通りである。

まず、プロセスガスの一部が循環再生ラインに分岐される。次にコンプレッサーで吸着剤に送られる。この時吸着剤はヒーターにより加熱されており、吸着していた水分がガスとともに持ち出される。そして冷却器で冷やされて持ち出された水分が凝縮してドレンとして排出された後、再び吸着剤へ送られる。再生が完了するまでこの操作が繰り返される。吸着塔は 12 時間毎に交互に吸着と再生が切り替えられ、一方が吸着中に他方が再生処理されることで、24 時間連続運転が可能となっている。また、自ガスにより再生するため、塔を切り替えた瞬間でもプロセスガスの純度低下及び圧力変動が起らない。

3. 3 装置性能

3. 3. 1 水素ガス発生量

電解モジュールの電流 vs. 電圧特性及び電流 vs. 水素ガス発生量の測定結果を第 6 図に示す。この図より、 410A 、 107.5V の時に定格流量 $7.5\text{ Nm}^3/\text{h}$ の水素ガスが発生することが分かる。この時の電流効率は約 97% と高い効率を示した。

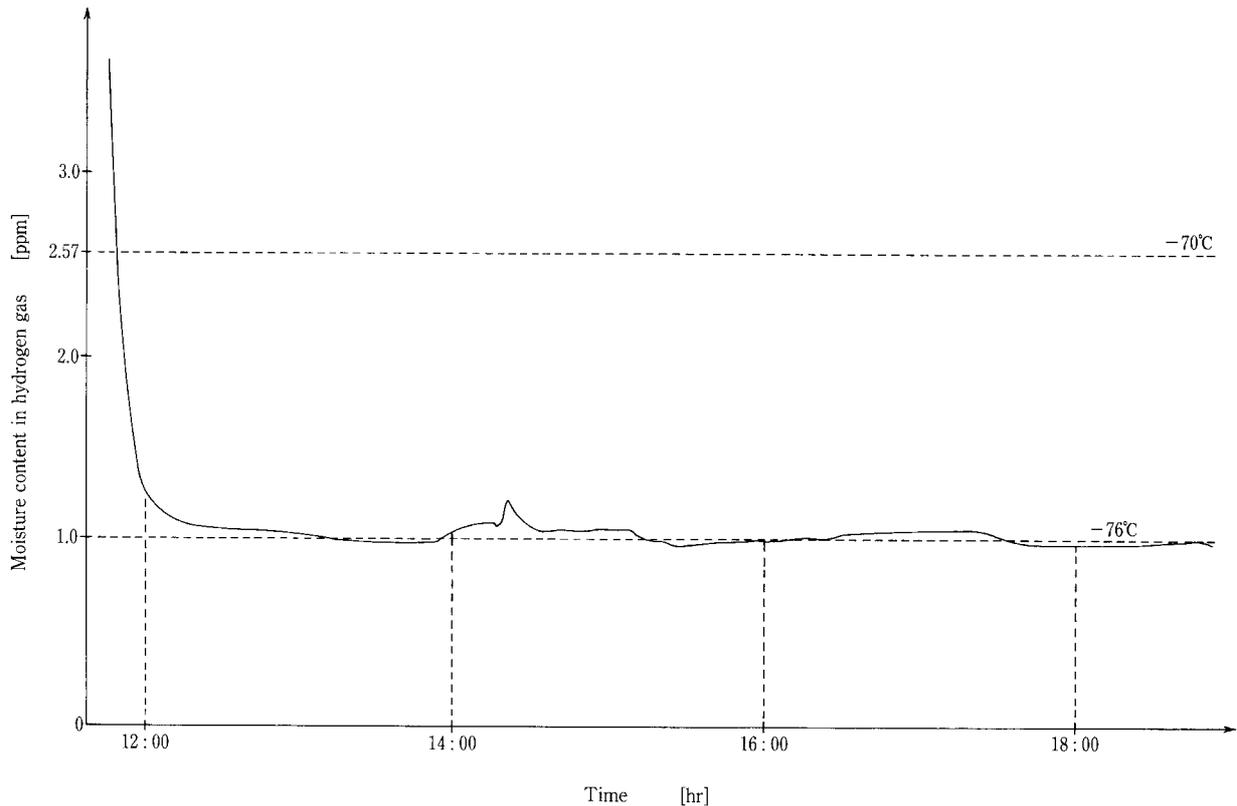
3. 3. 2 水素ガス純度

装置を長期間停止した後の再起動後の水素ガス純度を確認するために、2 日間装置を停止した後、装置を再起動し、立ち上がり 1 時間経過後と 2 時間経過後の水素ガスをサンプリングして分析した。結果を第 5 表に示す。いずれも 99.9999% (6 NINE) 以上の純度が確認された。これにより、本装置は起動後 1 時間以内に 99.9999% 以上の高純度の水

第 5 表 水素ガス純度分析結果 (納入装置)

Table 5 Impurities in hydrogen gas generated by commercial unit

	N ₂ ppm	CnHm ppm	CO ₂ ppm	CO ppm	O ₂ ppm	Ar ppm	Purity %
After 1 hr operation	0.36	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	0.02	99.999949
After 2 hr operation	0.57	<0.01	0.03	<0.01	0.01	0.02	99.999935



第 7 図 水素ガス露点

Fig. 7 Dew point of hydrogen gas

素ガスを発生できることを確認した。

除湿ユニット出口でのガス露点の計測結果を第 7 図に示す。ガス露点約 -80°C の水素ガスが安定して供給されており、保証値 -70°C を満足することを確認した。

む す び

オンサイト水素酸素発生装置として、従来の水素供給設

備と比べて安全で高純度なガスを供給できる HHOG は、今後半導体やファインセラミック分野をはじめ、水素冷却発電機や原子力発電所における原子炉水配管の応力腐食割れ防止対策用として需要が増大すると期待される。

今回の実装置の納入の経験を今後に生かし、更にユーザーの期待に沿った装置として完成度を高めていく所存である。

連 絡 先

UC事業室

TEL 078-992-6528

FAX 078-997-0550

E-mail y.nakashima@pantec.co.jp