

技術ノート

ヘリウム液化システムへの水素除去装置の導入

極低温科学センター

木村憲彰 (kimura@mail.clts.tohoku.ac.jp)

菊地将史

森山弘章

吹上菜穂

1. はじめに

本稿は本誌 14 号技術ノート「液体ヘリウムへの水素混入問題とその対策」(以下、前技術ノートと記す) [1] の続編である。前技術ノートは極低温科学センターにある 2 つの液化機のうち片平地区における液化機の問題であったが、もう一つの青葉山地区の液化機でも全く同じ問題が、片平地区に少し遅れて顕現化していた。それぞれの液化機の導入時期は片平地区で平成 21 年、青葉山地区で平成 24 年なので、時間差が生じたというわけである。青葉山地区では、平成 24 年 10 月から現在の液化機 (Linde 社製 L280) で運用を開始したが、翌年 2 月には共同利用機器の SQUID 磁

化測定装置のインピーダンス閉塞トラブルに見舞われた。この時すでに片平地区で同型装置の閉塞トラブルが頻発しており、その経験から閉塞の原因が固体水素であると推定された。そこで、片平地区での対応策を参考にしながら抜本的な解決策を模索し、平成 26 年に水素除去装置を導入した。結果は目覚ましく、現在では水素混入によるトラブルはほぼ解消したと考えている。本稿では水素除去装置の導入を中心として、我々が施した水素混入対策について紹介したい。

2. 水素混入問題

導入前の旧液化機(Linde 社製 TCF50)では、

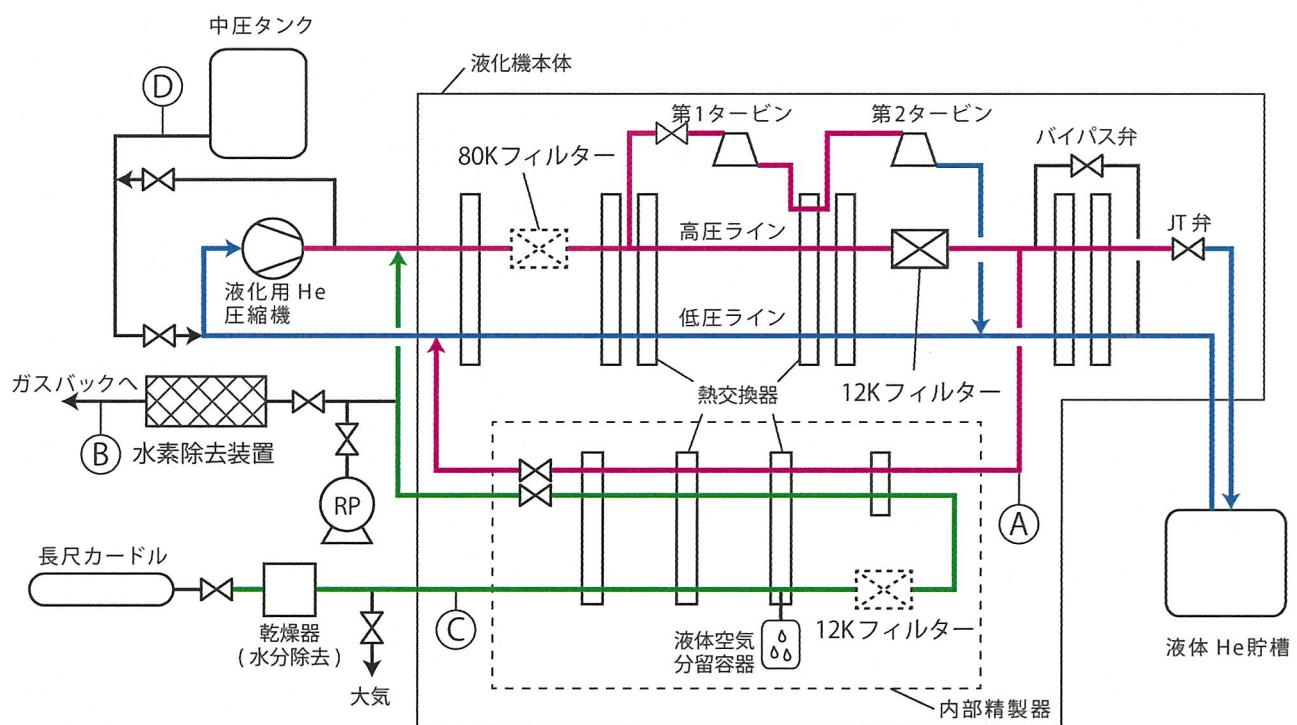


図 1 極低温物理学部（青葉山地区）の液化システムのガス回路図

液化するヘリウムガスに混入した不純物ガスを取り除くためのフィルターが3か所に備わっていたが、新たに導入した液化機では JT 弁手前の 12K フィルター（前技術ノートでは 20K フィルターと記載）以外の 2 つのフィルターが省かれていた[2]（図 1）。そのため、不純物の水素は内部精製器で除去（排出）されず、この JT 弁手前の 12K フィルターでのみトラップされることになる。そのため、導入前の旧液化機に比べ不純物の除去能力は低下しており、すぐに水素ガスのトラップ許容量を超てしまい、貯槽側に水素が流れ込んでしまった可能性がある。また、運よく水素ガスが許容範囲内に収まったとしても、液化終了後もトラップのある空間は外部に接続（排出）されることはないと想定され、気化した水素は液化機内に蓄積され、最終的に貯槽側に入り込んでしまうことになる。いずれにしても、水素は固化してヘリウムの貯槽まで到達する。これがそのまま各研究室のクライオスタットに供給され、クライオスタットのインピーダンスの閉塞をもたらす、ということである[1]。なお、片平地区の液化機では、80K フィルターは省かれていなかったが、結局水素混入が起きてしまったことを考えると、内部精製器側の 12K フィルターを省いてしまったことが水素除去能力を低下させた主原因であると考えられる。

構造上、省かれてしまったフィルターを後からつけることはできず、また同等の機能をもつ装置を外部につけることも容易ではないことから、本質的な解決を図ることはできない。そこで、前技術ノートにあるような、金属焼結フィルターをトランスファーチューブに取り付けて水際で固体水素を取り除く方法、および小分け容器（ベッセル）のクリーニングなど、対症療法で対応しつつ、抜本的な対策を検討することにした。

3. 水素除去

3-1 水素除去装置導入前

前技術ノートにもあるように、抜本的な対策は、12K フィルターおよび高圧ラインにたまつた水素ガスをページすることである[1]。はじめ我々

が行ったのは、液化終了後 30 分間ほど経過した高圧ラインのガスを大気に放出し（液化終了直後は、12K フィルターがまだ十分冷えているとし、この間のガスは回収）、その後、液化機本体が一番温まっている液化直前に高圧ラインに残っているガスを、中圧タンクの純ガスを使って、低圧ライン - バイパス弁 - 高圧ライン（12K フィルター） - 内部精製器 - 乾燥器手前の大気放出弁の経路で 1 分間ページする。残念ながらこの方法では水素ガスを取り除くのには十分ではなく、トラブルの解消には至らなかった。そこで、純ガスによるページの代わりに、高圧ラインの真空引きをすることにした。この方法を繰り返していくうちに、水素閉塞の報告がなくなっていました。

この方法はたいへん効果的であることが分かったが、毎回液化終了後に大気へ放出している高圧ラインのヘリウムガス量が室温換算で約 6m^3 にもなり、希少な資源であるヘリウムの有効活用の観点からいってもベストな方法とは言えない。なんとか水素を含んだヘリウムガスから水素を取り除いてリサイクルしたい。そこで我々は、水素除去装置で不純物水素を取り除くことによって、ヘリウムを再利用することにした。

3-2 水素除去装置の導入[3]

いくつかのメーカーに 10ppm オーダーの不純物水素を 1/100 程度にまで除去できる方法を問い合わせたところ、主にゲッターに触媒を組み合わせた（以後単に吸着剤と書く）方法が用いられていることが分かった。ただし、水素の捕捉原理や吸着剤の材質はメーカーによって異なるようである。また除去装置には、交換式と再生式の二つがあることも分かった。交換式では水素をため込み続けるようになっていて、ある程度まで水素をため込むと性能が落ちるため、吸着剤を交換する必要がある。一方、再生式は水素除去後に再生ガスを流したり、加熱したりすることによって吸着した水素を脱離させる方法で、吸着剤を交換する必要がない。ランニングコストからみれば後者が良いが、構造が単純で簡便（故障のリスクが少

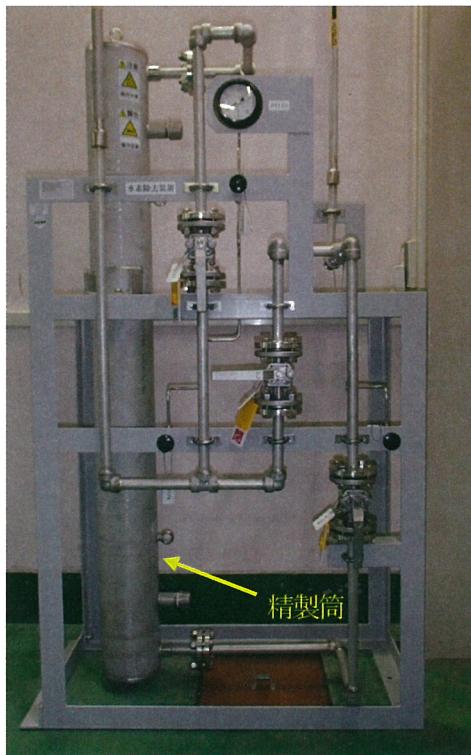


図2 水素除去装置の概観

ない)、イニシャルコストが低いという点では前者のほうが優れている。必要な仕様(最大10ppmの水素不純物濃度を0.1ppm以下にする)を策定し、検討・入札を行った結果、吸着剤として銀ゼオライト(IONEX® type Ag 400)を用いた交換式の水素除去装置を導入することに決定した。これは、銀が触媒となって、水素がゼオライトを構成している酸素と結合し、水となってゼオライトの格子中に捕捉される仕組みになっている[4]。

水素除去装置は、図2に示すように吸着剤が充填された精製筒のみで構成される単純なものである。精製筒の大きさは直径140mm(呼び径125A)、長さ1430mmで、16.7kg吸着剤が充填されている。この量で10ppmの水素の入ったヘリウムガス10,000m³が処理できる計算になっている。これは大体1,000回分の液化に相当する。水素の除去が定常的に行われていれば、徐々に水素濃度は減少するため実際には毎回10ppmの水素濃度というわけではないであろうから、少なく見積もっても10年くらいは交換する必要はない予想している。なお、ここで注意が必要なのは、水素以外の不純物の影響である。高圧ラインにた

まつたヘリウムガスには水素以外に内部精製器で取り切れなかった窒素や酸素などが不純物として混入している可能性がある。これらが水素の代わりに吸着されることによって肝心の水素の吸着容量が減ってしまう可能性がある。この点をメーカーに問い合わせたところ、窒素などの吸着はあっても水素吸着容量は変わらないだろうとのことであった。この点については交換する際に吸着されたガスを分析して確認してみたい。

我々はこの水素除去装置を液化機とガスバックをつなぐ経路の途中に設置した。不純物ガスを効率的に取り除く観点からいえば、例えば高圧ラインに直接接続したほうが良いと思われるが、液化システムの変更が大掛かりになるなど、様々な点で制約がある。我々は既存のシステムへの影響を最小限に抑えることを重視して、この経路を選択した。液化終了後、高圧ラインに残ったヘリウムガスを、水素除去装置を通してガスバックに回収する。高圧ラインとガスバックの間には圧力差があることから、バルブの開閉だけで精製筒にガスを流すことができる。差圧がなくなったら、高圧ラインに残ったガスを真空引きする。この分のヘリウムガスは残念ながら捨てことになるが、この方法によりほとんどのヘリウムガスを回収することができるようになった。なお、この方法による水素除去にかかる時間はおよそ15時間である。バルブの開閉だけで後は一晩放置していればよいので、手間もかからない。

3-3 水素除去装置導入後の水素濃度

水素除去装置の導入によってどの程度ヘリウムが純化されたかを確認するために、水素をはじめとする不純物ガスの濃度を分析した。水素除去装置を通す前のガスをA、通した後のガスをB、内部精製器を通る前のガス(つまり、回収ガスを圧縮した不純ガス、乾燥器により水分除去済み)をC、内部精製器および12Kフィルターを通った高純度ヘリウムガスをDとして、それぞれ図1に示す場所からガスを抽出して分析を行った。水素(H₂)のほかにネオン(Ne)、酸素(O₂)、窒

表1 液化システム内のヘリウムガスの不純物濃度

	H ₂ [ppm]	Ne [ppm]	O ₂ [ppm]	N ₂ [ppm]
A (水素除去前)	2.01	< 0.05	< 0.05	3.23
B (除去後)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.09
C (不純ガス)	< 0.05	< 0.05	294	0.13 [%]
D (高純度ガス)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.13

素 (N₂) の分析もあわせて行った。ネオンは沸点が 27K で、内部精製器で取り切れないことから、水素と同様液化を繰り返していくうちに濃縮されていく可能性があると考えリストに加えた。分析方法は四重極型質量分析法を用い、水素についてはさらに微量還元ガス検出法も併用した。表1 にそれぞれのガスの測定結果を示す。

A と B を比べてみると、水素除去装置を通過することによって水素はきちんと除去されていることがわかる。また、A を見ると、窒素も少なからずあり、内部精製器で取り切れなかつた窒素が高圧ラインに到達していることがわかる。この窒素も水素除去装置によって取り除かれている。C をみると、水素の濃度は検出限界以下である。つまり不純ガスの状態ですでに水素濃度は十分に低いことがわかる。分析に用いたガスは、水素除去装置を導入してからかなりの日数がたった時点でサンプリングしたものなので、すでに使用しているヘリウムガス全体の水素濃度は十分低くなっていたものと推測される。それにもかかわらず、A から 2ppm もの水素が検出されていることを考慮すると、たとえ微量でも高圧ラインには水素が蓄積されていくことがわかる。また、D をみると水素は検出限界以下なので、現在の原料ガスを用いていれば、1 回の液化で 12K フィルターの能力を超えるほどの水素はないことがわかる。なお、ネオンはすべての場所において検出限界以下であった。ネオンは水素ほどには気にしなくてもよいかもしない。

4. まとめ

本稿では、液体ヘリウムの水素混入問題の抜

本的な対策として、高圧ラインに残ったヘリウムガスを、水素除去装置を通して再利用する方法について紹介した。今のところ、水素除去装置は我々の期待通りの性能を示しており、固体水素による閉塞トラブルを解消したうえで、ヘリウムのリサイクル率の向上を果たすことができたと考えている。今後はどれだけ吸着剤の性能が維持できるかが問題となるであろう。不純物の定期的な分析を行うなど、これからも検証を続けていきたい。

謝辞

不純物水素の閉塞問題の対応にあたっては、多くのユーザーの協力が不可欠だった。また、問題解決の方策については、低温科学部における経験および情報が大いに役に立った。ここにユーザー、並びに野島勉氏をはじめとする低温科学部のスタッフの方々に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 野島勉, 極低温科学センターだより vol. 14 (2013) p11.
- [2] 80K フィルターは液化機の購入時にオプションで取り付けることができる。
- [3] 吹上菜穂, 平成27年度東北地区国立大学法人等技術職員研修.
- [4] 大陽日酸株式会社, 水素除去装置, 特許第 5074433 号, 2012-08-31.