

液体ヘリウム中の水素混入トラブル事例

○北原 直尚、 山口 映理子

東京大学 生産技術研究所

1. はじめに

当施設では 2001 年より、ヘリウムの液化・供給・回収・再液化を行うリサイクルシステムを運用している。近年の年間供給量は約 20,000～30,000 L、回収率は約 95 %、回収ガス純度は 99.5～99.9 %を維持してきた。2025 年 3 月頃、当施設から供給した液体ヘリウムを使用している複数研究室において、微細流路を有するヘリウム冷却型クライオスタットで閉塞が発生し、実験が長期間停止する事態となった。本報告では、トラブルの発生状況、原因推定の経緯、実施した対応、および再発防止策について報告する。

2. トラブル発生状況

閉塞は液体ヘリウム導入用キャピラリーを有する装置約 5 台で発生した。いずれも 4 K より下の温度域で流量低下または閉塞が確認された。複数研究室で同時期に発生したことから、本施設で供給した液体ヘリウムに起因する可能性が高いと判断した。

3. 原因推定の経緯

当初は固化空気成分の影響も疑われたが、発生温度帯および微細流路機器でのみ発生している点から、水素混入の可能性を検討した。今回の状況が再現できる水素チェッカーを用いた評価では、問題が発生した液体ヘリウム容器で水素による閉塞が確認された。一方、他部局の液体ヘリウムでは各実験装置においても閉塞は発生しなかった。よって、高い可能性で本研究所のヘリウム貯槽 (2,500L) と 100L 容器に許容範囲を超えて水素が混入しているという結論となった。

4. 混入要因の考察

本設備は 2001 年の運用開始以降、同一リサイクル系を継続使用している。回収ガスには空気成分が含まれるため、高圧ドライヤーで水分を除去し、内部精製器で空気成分を除去しているが、内部精製器は 35K までの冷却による精製器のため水素は除去できずシステム内に残留することになる。水素除去用の精製器は未設置であったため、水素は意図的に排出しない限り、長期間にわたりリサイクル運用を続

けた場合、蓄積し得る構造である。本来、液化機内部には水素の吸着が期待できるアブソーバーが 2 カ所設置されているが、本液化機 (2010 年度導入) の精製器にはアブソーバーが設置されていない仕様となっていた。そのため、1 カ所のみ設置されている JT 弁前の 20K アブソーバーに、より負荷がかかる構造となっている可能性があった。アブソーバーでトラップされた水素は、運転後温まって分離したタイミングで液化機から定期的には排出する必要がある。しかし、本来 1～2 ヶ月の間隔でこの排出作業を実施していたが、液化用圧縮機更新 (2024 年 3 月) 後、約 8 か月間 (運転時間約 400 時間) 液化機系内 (HP、LP) の真空引きを実施しておらず、この期間にアブソーバーが飽和し、経年でシステム内に溜まった水素が貯槽内に徐々に蓄積したことが主因と考えられる。

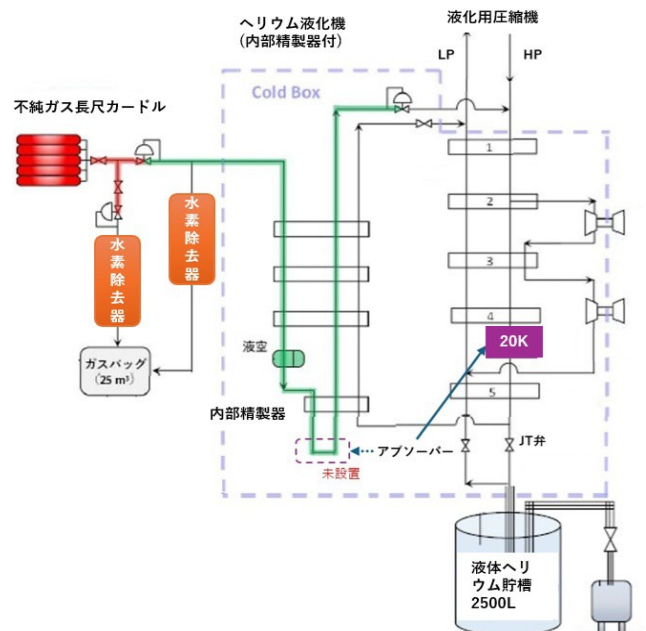


図 1 液化システムフロー略図

5. 初期対応

水素は液体ヘリウム雰囲気温度では固化するので、初期対応として 2 μ m 焼結金属のフィルターを通したが効果がなかった。容器内で固化した水素には効果があったかもしれないが、本件に関連する論

文で『液体ヘリウム中に微量に含まれる水素は、低温領域（特に 3 K 付近以下）で溶解度が著しく低下し、固体として析出することで微細流路閉塞を引き起こす可能性が示されている』^[1]とあったのでこちらの要因が高いと考える。10K 領域の実験では問題は発生していない。

6. 本格的な対応

急ぎ、水素が一番蓄積していると思われるヘリウム貯槽の昇温を行うこととなった。しかし液体ヘリウム価格高騰を踏まえ、液体を廃棄せず退避させる方針とした。当施設では約 6,000 m³のヘリウムを保有しており、当時の市場価格（7,500～9,500 円/m³）を考慮すると、全量廃棄は大きな損失となるためである。ヘリウム貯槽を昇温させる作業が 1 か月程度となる見込みから、その間の貯槽の液や長尺カードルのガスを本システム外へ保管する必要があった。そこで多種多様なヘリウム容器を各所から借りて再生し、貯槽の液を容器へ移す作業を行った。その他ヘリウムを充填した容器を他部局へ預ける作業などを行い、前準備に 3 か月ほど費やしてようやく昇温作業をスタートした。



図 2 ヘリウム貯槽昇温時の様子
(手前の袋は真空層に充填する用の窒素ガス)

貯槽の昇温作業は、メーカーに依頼をかけ共同作業で実施した。液体ヘリウムを汲出しして貯槽内を空にした後、真空層に窒素ガスを充填し真空をブレ

イク、液層を室温まで昇温させた。その後、10 日間の真空引きを行い、液層は 3 回の真空置換を実施した。再液化時の時間短縮と安定運転のため、800L 分の液体ヘリウムを外部から購入し、貯槽へ逆トランスファーを行った。貯槽に溜まった液量は当日の計測で 235L であった。翌日、液化運転を行い問題なく液化出来ていることを確認した。

7. 復帰後の容器の検証

2 種類の容器を用意して復帰後の液体ヘリウムを研究室に使用してもらった。1 つは水素を含んだ液体がまだ容器内に少し残ったまま充填したものと、もう 1 つは昇温させた容器に新しく復帰後の液体だけを充填したものである。前者はまた同様の詰まりが発生し、後者は問題ないとの報告を受けた。前者の容器に滞留している水素の量に関係すると思うが、これは以前の液体ヘリウムの状態が非常に悪かったことを示しており、小分け容器すべてを昇温させることが望ましいという結論となった。

8. 再発防止策

再発防止策として、水素除去器を設置した。(図 3) 吸着材として Ag400 B3 (Silver Zeolite) を約 1.8Kg 充填した。



図 3 水素除去器

設置場所は、不純ガスカードル～ガスバック間と内部精製器～ガスバック間の 2 カ所 (図 1) に設置できるように配管を作成したが、通常時は内部精製器の方に設置することにした。理由としては、液化運転終了後にアブソーバーから分離した水素を含ん

だガスが通るためである。実際にそれぞれ場所で水素ガス分析を行った結果、不純ガスカードルでは 1ppm 未満であったが、HP ガスは 200ppm を超えていた（不純ガスは 1ppm 未満でも水素問題が発生し得ると考えている）。また、現在は週 1 回の液化機系内の真空引きを実施しており、折を見て再度ガス分析を行う予定である。

9. まとめ

液体ヘリウム貯槽昇温後、5 か月経過したが微細流路の詰まりが再発することなく運用できている。問題のあった液体ヘリウムを全量廃棄することなく復帰できたことにひとまず安堵している。回収純度が良いと言っても、ヘリウムの長期リサイクル運用においては、水素濃度の定期的な分析が重要だと感じた。その上で計画的な水素排出作業を確実にしながら、今後の液化業務および液体ヘリウムの安定供給を行っていきたい。

10. 謝辞

今回のトラブル対応時には大変多くの方にご協力をいただきました。心より御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] M. Gabal et al., Hydrogen-Free Liquid-Helium Recovery Plants: The Solution for Low-Temperature Flow Impedance Blocking, PHYSICAL REVIEW APPLIED 6, 024017, (2016).
- [2] 野島勉、液体ヘリウムへの水素混入問題とその対策、センターだより、No14 p.11
- [3] 木村憲彰 他、ヘリウム液化システムへの水素除去装置の導入、センターだより、No.17 p.17