「周辺機器」(He ガス中の不純物)

安 藤 道 弘

日本酸素株式会社東京製作所 東京都大田区下丸子2丁目12番15号
(47年7月3日受理)

“Impurities in Helium Gas”

by Michihiro ANDO

Tokyo Factory, Nippon Sanso Co., Ltd.
15-12, 2-Chome, Shimomaruko, Ōta-ku, Tokyo
(Received July 3, 1972)

Synopsis :

In the United States of America the natural gas which contains about 0.4% up helium content is used as main material for producing the helium gas. The equipment recently developed in France separates and rectifies 0.05% of helium gas to produce high purity of helium gas. This will serve as a good reference to how to go on with developing the helium resources in Japan.

The long and continuous operation of helium liquefier and refrigerator depends upon settling a problem that the impurities in helium gas is accumulated in the heat exchanger, as well as the good performance of compressor and turbine. We explain the present condition regarding the adsorbing method mainly adopted for purifying the helium gas. We have described so far the measuring principle and accuracy of the various analyzers, like those for trace oxygen, nitrogen, moisture, methane and carbon dioxide gas, as those closely related to the impurities in helium gas. Further we have discussed the comparison of various methods in case of purging the air in the air-tight vessels by using the helium gas, and the course of impurities entraining into the helium equipment having been examined.

冷凍液化技術における周辺機器といえきわめて漠然とした表題であり、また考え方によれば冷凍液化装置のどのような型式にも必ず付随しておくる重要な問題として、ここでは He ガス中の不純物に焦点を絞り、これに関連する事項の概要を説明しよう。

§1 He ガスの生産

年間約15%の使用量の増加が期待され、希有ガスより工業ガスの分野に脱皮しつつある He ガスは、御承知の如く天然ガス中に含まれる微量の He が深冷分離法により抽出され、その殆んどが米国で生産されている。米国では天然ガス中の He の含有量 0.4% 以上のものが主としてその対照になっていて、0.4%~0.6%

の He ガス含有量の天然ガスは多量にあり、2%程度までのものも若干あるがこれ以上の含有量になると極めて希れとなり、現在の最大含有量は9%である。これ等の総計の He 埋蔵量は 56.6 億 m^3 (1966年推定)とされていて、従来米鉱山局のみで生産していたものを1960年代に民間企業にも生産を許可し、相ついで各社が生産を始めた。Table 1¹⁾ は、米国における民間の He 工場を示す。現在の民間の He 需要量 1,190 万 m^3 と見込んでも約2倍の生産能力がある。

一方欧州における He ガスの生産の一例をあげると、オランダの Groningen の井戸から噴気する天然ガスから、パリーの南東 Alfortville²⁾ にある深冷分離装置にて、 N_2 と He の抽出を行なっている。この

装置は Table 2 に示すように、原料ガス 65,000 Nm³/hr より、25atm の中圧メタンガス 40,950 m³/hr と、1.1 atm の低圧メタンガス 15,899 m³/hr および窒素ガス 8,112 m³/hr を産出物として生産しているものであるが、この装置の副産物として原料ガス中に含まれている 0.05% の He ガスを精製し、N₂ が 5ppm 以下の高純 He ガスを生産している。Fig. 1 に装置の系統図を示す。原料の天然ガスは 42 atm に圧縮され、活性アルミナの充填された乾燥器中にてベ

ンゼンのような重質性分の炭化水素系を吸着し、さらにアルミニウム製のプレート熱交換器中にて戻りガスにより 175°K まで冷却されて炭酸ガス筒に入る。この筒内で頂部より CO₂ を含有しないガスと、底部より CO₂ の 2% 以下のガスに分離して、作動圧力 26 atm の中圧筒内に導入される。この筒の缶出物は熱交換後常温になり、中圧メタンガスとして装置外に取り出され、また中圧筒の留出物として CH₄, 1% 以下 He, 10% の混合ガスに精留されて引抜かれる。さら

Table 1 米国における民間 He 工場
(1969年 現在)

会 社 名	工 場 所 在 地	操業開始	年 間 能 力 (一万m ³)	
			Crade A (99.995%) He ガス	LHe (ガス換算)
Kerr-McGee Corp.	Narajo, Ariz.	1961	198	65
Kansas Refined Helium Co.	Otis, Kans.	1965	510	510
Alams. Chemical Co.	Elkhart, Kans.	1966	396	396
U. C. C. Limde Division	Amarills, Texas.	1968	170	170
Air Reduction Co.	Teec Nos Pos, Ariz.	1968	57	0
Air Reduction Co.	Shiprock, N. Mex.	1968	272	0
Cities Service Cryogenic	Ulysses, Kans.	1968	566	467
Arizona Helium Co.	Navajo, Ariz.	1969	34	0
合 計			2,203	1,608

Table 2 Alfortville 装置の設計諸元

Fraction	Natural gas after drier		MP-fraction Medium Pressure		LP-fraction Low Pressure		Nitrogen	
Flow Nm ³ /h	65,000		40,950		15,899		8,112	
Mscfd	58,188		36,658		14,233		7,262	
Pressure atm	42		25		1.1		1.1	
psia	595		355		16		16	
	Nm ³ /h	mole %	Nm ³ /h	mole %	Nm ³ /h	mole %	Nm ³ /h	mole %
Components								
N ₂	9,295	14.30	885	2.16	318	2.00	8,086	99.68
CH ₄	52,747	81.15	37,140	90.70	15,581	98.00	26	0.32
C ₂ H ₆	1,885	2.90	1,885	4.60				
C ₃ H ₈	260	0.40	260	0.63				
C ₄	195	0.30	195	0.48				
CO ₂	585	0.90	585	1.43				
He	33	0.05

Fig. 1 Schematic flow diagram of Alfortville plant

に He 凝縮器内にて N_2 および CH_4 を凝縮分離して 86~90% の He ガスとなる。このガスはダイアフラム圧縮機にて 200 atm に昇圧され液体窒素で冷却した後モレキュラーシーブ中にて不純物を完全に除去し窒素 5 ppm 以下の高純度 He が製造されている。

ここで特にフランスの He ガス製造装置の例を述べたのは天然ガス 65,000 N m³/hr の中にわずかに He ガス 33m³/hr、即ち、濃度 0.05% に相当する微量ガスを複雑な深冷分離操作を行なって抽出していることである。前述したごとく米国では He 0.4% 以上を含有する天然ガスよりも He の抽出を行なっているのに比較してこの場合は一桁低い含有量の天然ガスより He を抽出している。この事実は、近い将来わが国が天然ガスを多量に利用しようという気運にあり、いずれは資源を求めて開発に取り組むことになるだろうが、この場合、フランスにおけるように極めて低含有量の He まで抽出して He 資源を確保している姿は、大いに参考になると思う。

§2 He ガス中の不純物の除去

He 液化機および冷凍機において、長期連続運転を継続するのに障害となるものは先ず回転機の信頼性であり、次に He ガス中の不純物による熱交換器の閉塞および熱交換量の低下である。現在冷凍液化装置に利用されている不純物の除去方式として、切替式熱交換器に代表される凍結方式、分縮器に代表される凝縮方式、炭酸ガスの苛性ソーダ溶液による吸収に代表される化学反応方式、蓄冷器、可逆熱交換器に代表される過負荷量方式、およびモレキュラーシーブ、活性炭

ミナに代表される吸着方式等が利用されている。この中で He の冷凍液化機に利用されるのは、現在では吸着方式に限定されているので、主として低温における吸着方式について述べる。

高純度の He を精製する場合、液体窒素の温度で極く微量の N_2 または炭化水素を物理吸着により処理する方法が一般装置に使用されているが、 N_2 および炭化水素の低温における吸着剤の平衡吸着量、吸着体中を流れる場合の He 中の不純物の動的吸着の設計資料に役立つ報文は殆んどない。

しかし、次のような A. J. Kidnay 等の仕事がある。彼等は吸着体²⁾ (Caconut Shell charcoal) として 8~10メッシュ、代表径 0.193 cm、 N_2 ガスでの B. E. T 表面積 904 m²/gr の活性炭を使用し、再生は実験毎に 200°C で 12~18 時間加熱した後純 He ガスで冷却をしたものを使用した。また実験装置は吸着層の長さ 6.4 cm、吸着層の直径 1.91 cm、のものを用いて、等温吸着平衡および動的吸着の実験を行なった。

Fig. 2 は He ガス中へ N_2 ガス 1,070 ppm を添加し液体窒素の温度で等温吸着をした場合を示し、Fig. 3 は He ガス中へ CH_4 を 480 ppm 加えた場合の等温吸着を示したもので、圧力の増加と共に吸着量も増加する傾向を示すが、 H_2 ガス⁴⁾ 中では圧力の増加と共に N_2 および CH_4 の吸着量は減少する傾向にあるのと対蹠的である。

活性炭の層中を微量な N_2 および CH_4 を不純物として含有した He ガスが通過する場合の吸着行程として、①吸着体の表面へ He ガス相中の不純物の拡散速度と②吸着体の内部での He ガス相中の不純物の拡散

速度とが考えられる。Fig. 4 は 2 成分系の破過状態を示す。横軸にガスを層内に流し始めてよりの時間を取り、縦軸に C/C_0 =ガス出口の不純物の濃度/ガス入口の不純物の濃度を取った。この場合①および②が極めて敏速な拡散速度を常時維持するとすれば破過点に到達すると段階的に $C/C_0=1$ の値へ上昇するが、実際に拡散速度の何れかが遅れるため破過状態は S 型になる。He ガス中に 1,070 ppm の N_2 ガスを不純物として含有し流速 $G=61 \text{ g/hr-cm}^2$ にて流した場合と He ガス中に 480 ppm の CH_4 ガスを不純物として含有し流速 132 g/hr-cm^2 の時の液体窒素温度にて吸着を行なった場合の破過状態を示す。Fig. 5 は三成分系として He ガス中の不純物として CH_4 690 ppm と N_2 1,460 ppm の混合ガスを流速 50 g/hr-cm^2 にて液体窒素の温度にて動吸着を行なった時の破過点以後の状態を示す。この図では先ず 40 分後に N_2 が破過点に到達し急激に C/C_0 の値が増加して 1.0 以上になる。一方 CH_4 は 100 分後に破過点に到達し

Fig. 2 Adsorption of a nitrogen-helium mixture.

Fig. 3 Adsorption of a methane-helium mixture.

以後 S 型を示して徐々に C/C_0 が 1.0 に到達する。この現象は CH_4 が N_2 より吸着力が強く一度吸着されていた N_2 を追出して C/C_0 の値が 1.0 より大きくなると推定されている。このように吸着体はその挙動が複雑であり、破過点を推定するための物質移動係数を定量的に解析することが困難なため、設計上の資料として化学工学的な取扱いのでき得る段階にまでの解析方法が確立されていなく、He ガス中の微量不純物を除去する場合の有力な方法である吸着方式の解析は低温工学者の手によって今後さらに開発されるものと期待している。

3§ He 中に含まれる微量不純物のプロセス用分析計

a) 微量酸素……ガルバニック電池法は電解液中に試料ガス中の O_2 を溶解させそれを電気化学的に測定する。このガルバニック電池は不活性陽極の O_2 による復極作用によって、溶解した O_2 量によって比例す

Fig. 4 Typical breakthrough curves for binary mixtures.

Fig. 5 Typical breakthrough curve for ternary mixture.

る電流を発生する。測定範囲は 0~100 ppm でその精度は全目盛の±5%程度が標準である。

触媒反応法は O_2 と反応するに充分な H_2 とを白金パラジウム触媒により反応させ、その際に発生する熱量による温度上昇から O_2 量を測定する測定範囲 0~200 ppm その精度は±2%程度である。

黄燐発光法は黄燐蒸気中に微量の O_2 を含むガスを吹きこめば黄燐と O_2 が反応し光を発生する。その発光エネルギーは O_2 の量に比例しその光を測定して O_2 を求める。測定範囲は 0~50 ppm 精度は±2%である。

濃淡電池法は O_2 分圧の高い極で O_2 が電子を得て O_2 イオンとなりセラミック内を移動し一方の極で O_2 ガスに戻る。このさい Nernst の式による起電力を生ずる。測定範囲 0.1~1.0% で精度は±2%である。

b) 微量窒素……紫外線スペクトル法は希ガスに高電圧を作用させて自熱放電を起させると N_2 は励起されて 3,371 Å の紫外線光を発生する。この紫外線スペクトルの強さは N_2 の濃度に比例する。測定範囲 0~100 ppm 精度は±2%。

c) 微量水分……電気化学的方法はガス中の水分をロジウム電極の間に支えられた P_2O_5 のうすい皮膜に吸収させ、電極に直流電圧をかけて吸収した H_2O を H_2 と O_2 に電解する。この電解の際に Faraday の法則に従って、試料中の水分量に比例した電流が得られる。測定範囲 0~1,000 ppm で精度は±5%。

電気容量法はアルミニウムの表面に多孔質の酸化アルミニウムの薄膜を形成せしめたものを陽極とし、これに蒸着した金の薄膜とが、蓄電池を構成している。水蒸気はその圧力に比例して薄膜内に拡散し吸着される。その多孔壁に吸着された H_2O 分子の量に比例して両電極間の電気容量が変化する。測定範囲は露点-110~+10°C で精度は±1%である。

d) 微量メタン、炭酸ガス……水素炎法は炭素原子を含んだ試料ガスを水素炎中を通すとイオン化がおこる。このイオン流から微量炭化水素の量が測定できる。ppm~% order まで精度は±1%である。

赤外法は試料ガス中の 2 原子分子が特定波長の赤外線吸収することを利用して特定成分の濃度を測定する。測定範囲は ppm~100% まで精度は±1%である。

ガスクロマトグラフ法は試料の一定量をキャリアガスと共に分離カラムに導入して各成分に分離し、熱伝導セルその他の検出器で測定する。測定範囲は ppm~

100% である。

§4 パージの方式

気密容器内の空気を He ガスでパージする場合の一般に使用される方法は、混合放出、真空とガス注入の併用、加圧放出による方法がある。

a) 混合放出による方法……これは気密容器内に He ガスを高速度で噴射させ、内部の空気を He と混合して放出するという最も簡単なパージ法である。この方法でパージした時の気密容器内の雰囲気中に含まれる空気濃度 (A%) は次式で求められる。

$$A = 100e^{-Ft/V}$$

ここで F は He ガスの流量 (m^3/hr)、t は時間 (hr)、V は気密容器内の容積 (m^3) である。この式は、すべての時間において空気と He ガスが完全に混合するものと仮定して求めているので、実際にはこれらの計算量よりやや多量の He ガスが必要となる。一例として雰囲気中の空気濃度を 10 ppm に低減するのに計算値の約10倍量の He ガスを要した。この混合放出方式はパージの効率も悪く、また不確実な結果を生じやすいものである。

b) 真空と He ガス注入の併用方式……この方法は気密容器内の空気を真空引きしたのち、He ガスを充たす方法で、a) の場合に比較して He の消費量は少ない。気密容器中の空気濃度を A% は次式で求めることができる。

$$A = 100/R^n$$

ここで A は気密気中の空気濃度 (%), n は真空ーガス注入の操作回数, R は大気圧/真空時の気密器内の圧力を示す。

しかし、この方法では真空系統の装置が必要であり、気密容器もまた真空に耐え得る構造であることが必要条件で、その費用を見込まねばならぬ。

c) 加圧放出による方法……この方法は気密容器内に数気圧になるまで不活性ガスを充てんし、充てんの各回毎にガスを大気圧になるまで放出する操作を繰返して空気をパージする。その排気ごとに空気は不活性ガスと共に除去される。加圧した時の容気内のガス圧力/大気圧 = R とすれば、前述の b 項の式がこの場合にも適用することができる。

§5 不純物の混入経路

He の冷凍液化化において He 中へ不純物の混入する可能性の比較的強いと思われる点を列挙すれば下記の

通りである。

a) 駆動部分の軸封部としてピストンロッドパッキング部および弁のパッキン部がある

b) 局部的に負圧になる場所、例えば圧縮機の吸入配管

c) 圧縮機停止時に軸封部への供气の中断により、再起動時に空気を吸い込むため、でき得れば軸封部への供气は圧縮機の停止時も継続するよう工夫が必要である

d) 圧力計、弁等のデッドスペースに残留するガス

e) 合成樹脂の透過および吸着ガス分子の脱着によるガス

f) 配管の小さな孔よりの逆拡散

g) 油と He ガスとの接触がある場合油中に溶解しているガスのストリップングによる場合

等が考えられる。He ガス中への不純物の混入は

ppm の数値でも熱交換器の閉塞を起す原因になるため、特に大型の冷凍液化装置では問題として大きくクローズアップされてくる。

以上 He ガス中の不純物に関連する範囲に絞って纏めたが、冷凍液化装置の運転に携わる技術者諸賢に多少とも参考になる点があれば幸甚である。

参 考 文 献

- 1) 門奈五兵：「米国におけるヘリウムの全貌」未発表
- 2) Matin Streich : Hydrocarbon Processing, April (1970) 86~88.
- 3) A. J. Kidnay and M. J. Hiza : AIChE Journal Vol. 16, No. 6 (1970) 949~954
- 4) A. J. Kidnay, M. J. Hiza and P. F. Dickson : "Advances in Cryogenic Engineering" Vol. 13 (1968) 397~408.