実験室用ガス液化器について(下)

(液化器の補足及び低温液体関係)

北 川 浩*・石 井 寿 一*

(昭和35年11月28日受理)

Gas Liquefiers for Laboratory (Supplement) and the Handling of Liquefied Gases

Hiroshi KITAGAWA and Juichi ISII

(Nippon Rika Kogyo Co., Ltd.)

先の号で実験室用の液化器について解説したが、今回はその補足と、液化した液体を扱おうとする場合に起って来る問題について書いてみた。

1. 液化器の解説の補足

(1) 断熱法

既に前号で、各液化器の説明の際、個々のものの断熱法にも触れたし、真空断熱が多いので多くの説明を要しないと思うが、いずれも最低温部は室温と 200°C 以上の温度差があるので、何らかの断熱法が必要で、通常空気分離装置では、スラッグ・ウール(鉍滓綿)を用いている。フィリップスの液化器の displacer は僅か 10cm 程度の長さの両端に 200°C 以上の温度差が付くので、その断熱がポイントになるが、普通のウール状の断熱剤が用いられている。又同液化器附属の液体窒素採取用精溜塔にはサントセルを用いている。液体空気温度以下の液体 H_2 , He 温度では高度の断熱が必要なので、真空断熱が用いられているが、これに関しては各位の専門なので説明は省略する。この場合、常温壁よりの輻射熱がかなり重要な原因となるので、それを遮断する遮蔽板(radiation shield)が付けられ、液体窒素温度に冷却され、その温度以上の輻射熱をカットしている。

(2) 熱交換器

液化器の小型化のために、種々熱交換器が考案されているが、その目的上、伝熱面積が大で、しかもガス流動の抵抗が小さいものが要求され、既にコリンズの熱交換器の写真を前号に掲げた。カスケード液化器及びリンデ社 He 液化器に使用されている熱交換器はハンブソン型という、空気分離装置に従来より使用されている型

で、細い銅パイプをコイル状に幾層にも重ねて巻いたものである。

フィリップス液化器の熱交換器は、往復のガスが交互に同じ通路を通る再生式のもので、蓄冷器と称しているが、同液化器のものは新しい蓄熱体として、細い銅片の綿状のものをを用いている。

(3) 温度計

低温用の温度計としては、 -183°C までは国際温度目盛の標準として白金抵抗温度計が指定されているが、小型液化器用としては熱容量が大きい等のために不適当なので用いられない。カスケード液化器には、運転が難かしいためもあり、銅-コンスタンタン熱電対を12カ所に付け各部の温度を記録しているが、 H_2 , He 温度では熱電能が殆んど無くなってしまふ。しかし、実用上はそれ程支障はない。尚低温用の熱電対⁽¹⁾としては金、銀の合金で良いものがあるが、安定度及び素線の強度等実用に際しては問題がある。唯クロメル-コンスタンタンは H_2 , He 温度領域での温度低下に伴う起電力の落ち方が最も少ないので極低温用の熱電対としては、現在最良のものと思う。

コリンズの He クライオスタットには、ガスサーモメーターが一つ取付けてあるだけである。即ち底部液体ヘリウム溜にヘリウムガスのバルブが付けてあり、細いリードでパネルのダイヤル指示計に接続されている。

リンデ社のヘリウム液化器にも、サーモエレメントが付いているが、種類等の詳細は分らない。フィリップスの液化器には温度計はない。

(4) ガスの精製

フィリップス液化器で空気を液化する場合の不純物は、水分と炭酸ガスである。冷却された多孔板上へ凝結させ除去することは既に述べた。

* 日本理化工業KK設計部

第1図 ガス精製器（ガスケー
ド液化器附属）

冷却された活性炭の層を通過し、そこで空気成分が吸着除去される。同液化器には油封式のガスホルダーが付属しているが、長期間放置すると空気成分の混入が甚だしいため、液化器運転前にガスをサイクルさせ精製を行なう。ガス純度の分析は塩化第一銅のアンモニア溶液によりガス中の酸素成分を比色分析しているが、通常酸素濃度 0.01~0.02% になる迄精製する。

コリンズのヘリウムクライオスタットには、ネオプレンでシールした低圧のホールダーと加圧式の乾式ホールダーが付属しているので、ガスの汚れは少ないが、それでも小型の活性炭精製器が付属している。

各液化器とも液化器付属の精製器にて除去し切れない不純物は液化器中に液体窒素温度で活性炭の吸着器を置いて除去している。

尚ヘリウムガスは、我が国では輸入しているため高価であるので実験等に使用した後は回収しているが、空気等の不純物の混入がかなり多くなってしまったので、液化器附属の精製器では除去し切れず、別に回収用の精製システムを設けるのが普通である。コリンズクライオスタットにはガス精製用のシリンダーが付属していて、このシリンダーをクライオスタット中で、液体空気の固化点以下に冷却して置いて、不純ヘリウムガスを流し、空気等の不純物を固結除去させることが出来るようになってゐる。

(5) 液面計

通常の液面計と異なる点が二つほどある。一つは低温の液体は直接液面計で見る訳にいけないので、種々の方法が考えられるが、確実な方法として普通は液溜底部と

水素、ヘリウムの液化の場合は、空気成分も固化してガスの流路を閉塞するので除去する必要がある。通常液体窒素温度に冷却した活性炭の如き吸着剤で吸着除去する。液化器外に精製器を特別に設けて事前精製するのが普通である。一例として日本理化製カスケード液化器附属の精製器の構造を第1図に示すが、水素又はヘリウムガスは熱交換器で予冷された後、液体窒素で

頂部の差圧を取り出して測定する。通常は室温の液体のマノメーターで測るが、このマノメーターがオーバースケールしたとき、液体が差圧取出し配管に流れ込み低温部分に達すると凍結してパイプを詰めて了うので、これに対する対策が必要である。第二は、液体水素及び、液体ヘリウムの液密度は非常に小さく 0.1 g/c.c. のオーダーである（第1表参照）ので、室温の液体を用いたマノメーターでは密度の小さいものを選んでもヘッド差が出ない。そこで差圧を拡大する何等かの手段が必要である。傾斜管を用いてもよいが角度が小さくなると誤差が多いので、密度が僅かに異なる混合しない二種の液体を用いたマノメーターを使用するとよい。一例としてカスケード液化器に付属しているマノメーターを第2図に示す。水及び密度 0.9 g/c.c. (30°C) の拡散ポンプ油を用いているので、上部の太い液溜部分と下の細いU字管の管径を非常に違えておけば、界面の移動による液溜部分の液面の変動が無視出来て、液体水素の液面計として用いた場合を例にとれば、差圧は

$$\Delta p = (\rho_{H_2O} - \rho_{oil}) \Delta h = \rho_{H_2} h$$

で表わされ、水のみのU字管の10倍に拡大出来る筈である。ところが物性研究所で補正を行ったところ、上記ほど拡大出来ないことが分った。これは管径の細いための界面張力の影響ではないかと思われるが、真因は分らない。いずれにしても使用に当っては補正が必要と思う。

その他、断熱が非常に良いので、液溜底部の差圧管中に液が入って来ても蒸発しない場合も正しい液面は示されないで、底部差圧管は第2図の如く、カトリ線香状に水平に巻いてある。

液体水素、液体ヘリウムの液面計には上記の如く色々な問題が多いので、他の形式、例えば電気式等考えられるが、液体水素の場合には危険を伴うので難かしい。

コリンズクライオスタットは前号で述べた如く上部に

第2図 差圧マノメーター液面計（カスケード液
化器付属）

のぞき窓があるので液面計はない。液化率はホルダーの下がりから計算する。液面計のある場合にもこの計算でチェックする方がよい。

2. 液体容器と汲出し

室温との温度差が非常に大きいので相当良い断熱をしないと蒸発損失が大きい。普通は二重壁の魔法瓶を用いる。実験用にはガラスの場合が多いが、内部を観察出来るよう対称位置に銀鏡膜のないスリット部分をつけている。大量の又長時間の貯蔵用には金属魔法瓶を用いる。

液体窒素等は研究室用に良く用いられるので容器もありふれているが、特に低温研究を行うところでは大量寒剤が必要なので 100~200 l 程度の大型の金属魔法瓶が多くなっている。200 l 金属魔法瓶を第3図に示す。

第3図 200 l 金属魔法瓶

壁に付着したり液中に浮遊したりするのでキャップを付け空気を遮断し、蒸発ガス用の細い導管をつけておく。極低温の研究ではサンプルを液温度に冷却する 경우가多いが、この場合サンプルはキャップより吊す等で魔法瓶中に仕組んでおき、これに液体を汲み出す。このような魔法瓶もクライオスタットと呼んでいる。汲出した液体を減圧すれば更に低温のクライオスタットに出来る。一例として筆者が物性研究所にて水素のオルソ、パラの研究に用いたクライオスタットを第4図に示す。液体水素温度で吸着剤にガスを吸着させた後、ヒーターにて脱着させるクライオスタットである。

汲出しの場合には外側の魔法瓶 (outer dewar) に液体窒素を入れることは勿論であるが、内側魔法瓶 (inner dewar) の内壁及び内容物も液体窒素で予冷する。予冷後、液体窒素を汲出してから内部を減圧する等で、窒素、空気を追い出して汲出す液のガスで置換してから

液体水素、ヘリウムの容器は液と室温との温度差が大きいので、液体窒素の中へ入れて置く。即ち二重魔法瓶 (壁の数は4重) である。貯蔵用には金属二重魔法瓶も作られているが、実験用には内容物が見えるようにガラスの魔法瓶が用いられる。そして液温度が低いので口を開放しておくと、空気が

どんどん固化して壁に付着したり液中に浮遊したりするのでキャップを付け空気を遮断し、蒸発ガス用の細い導管をつけておく。極低温の研究ではサンプルを液温度に冷却する 경우가多いが、この場合サンプルはキャップより吊す等で魔法瓶中に仕組んでおき、これに液体を汲み出す。このような魔法瓶もクライオスタットと呼んでいる。汲出した液体を減圧すれば更に低温のクライオスタットに出来る。一例として筆者が物性研究所にて水素のオルソ、パラの研究に用いたクライオスタットを第4図に示す。液体水素温度で吸着剤にガスを吸着させた後、ヒーターにて脱着させるクライオスタットである。

第4図 オルソ水素濃縮用クライオスタット (極低温液体汲出し容器の一例)

汲出す。これは残留空気成分が固化して壁に付着し、内部観察用のスリットを曇らせることを避けるためと、液体水素の場合は危険防止のためである。ガラスの魔法瓶の場合は上記の如くキャップを付けるので、内外の魔法瓶のスリットを合せて反対側からライトで照らして液面を観察しつつ所要量だけ汲出す。特に液体ヘリウムの場合は沸点が極めて低く、又蒸発潜熱が非常に小さい (第1表参照) ために極く僅かの熱の流入で蒸発して丁うので汲出しは難しい。又汲出す際泡立ちが甚だしく正しい液面が分らず、汲み終わって泡立ちがおさまると意外に液が少ないことが往々ある。又この場合に少し時間を経過してから汲足そうとすると溜っていた液も蒸発してしまい却って少なくなることが多い。これは液体 He の蒸発潜熱が小さいため、汲足そうとすると始めは汲出し管が冷えていないので液が出て来ず、暖かい蒸発ガスが噴き出すので、溜っていた液も蒸発してしまうのである。

液の貯蔵用には金属二重魔法瓶が用いられるが、この場合の汲出しは液面が見えないので液化器の液面計で汲出し量をみるほかない。

貯蔵容器から他の容器へ液を移す場合はトランスファー・チューブでサイフォン式に貯蔵容器を加圧して行う。液体窒素の場合はただのパイプ若しくは簡単に保冷したものを用いるが、液体水素およびヘリウムの場合は、真空断熱したトランスファー・チューブを用いないと液の移動は出来ない。ガラス又は金属製の二重管の間を真空にして封じ切るが、液の粘度が小さいので内管は細くてよい。金属材料の場合は熱伝導の悪いステンレス

等を選ぶ。二重管の間の一端に活性炭を入れておき、冷却されたとき残留ガスを吸着させ真空度を上げる等が特異な点である。

貯蔵容器も真空の問題に関係あるので他に詳しい報告があると思うが、金属の場合は殆んど球形で両球の向い合った面はパフ磨きし輻射を防ぐ、やはり活性炭を入れて真空度を上げる等が要点である。

3. 危険防止対策

最も危険なものは空気と爆発性混合物をつくる水素であるので後に詳述するが、その前に一般的に低温の液体を扱う場合の注意を二三記すことにする。

極めて低沸点なので皮膚に触れると凍傷を起す危険があるが、実際には液そのものを手などにかけても少時ならば平気である。これは接触した瞬間に液が蒸発しガスフィルムが出来て保護するためである。むしろ液温度に冷却したものに触れる方が危険が多いので手袋なども場合に依じて使用すべきである。

次に汲出し容器であるが、実験用としては大抵ガラスの魔法瓶を用いるがしばしば割れることがあるので注意を要する。ガラスは硬質の良いものを使うべきである。特に一度使用すると器壁に水分が凝結して丁い、使用後に水が残る。水を捨てないで低温液体を汲出すと、氷結の際の膨脹によりガラスが壊れるので汲出す前には魔法瓶の底に水がないことを確かめるべきである。又液体水素温度以下の容器で、液体窒素で予冷する場合もサイフォンで汲出した後に大量の液体窒素が残らないよう注意してみることが必要である。汲出しの始めに蒸発ガスの寒冷を利用するため、汲出し管の先を容器の底の近くまで届かせるため延長管を付けるが、ガラス管や金属管の場合外れて底に落ち、ガラス容器を壊す場合がある。

次に液体窒素は不活性であると言う理由で最も良く用いられているのであるから、特に危険はないが、低温液体共通の注意として、大量の室温以上の暖かい物体に触れると蒸発してガスになるので体積が増える（約200～650倍）。この蒸発が急激に起ると部分的に異常に高い圧力を生じて容器を破壊する等の危険がある。

液体ヘリウムも沸点が低いだけで不活性であると言う点は窒素と同じである。液体酸素は水素に劣らず危険である。と言うのは可燃性の物質があればいつでも燃焼乃至爆発の可能性があるからである。それ故液体酸素の容器中や蒸発酸素ガスの中に有機物を置くことは非常に危険である。特に油分の付着したものは絶対に近付けてはならない。又蒸発ガスは比重が大きいので地上を這って拡がる。容器が割れたりして大量の液体酸素が放出されたような場合可燃性雰囲気になるので注意を要する。特に酸素ガスが衣服に滲み込んで充満している場合に着火したりすると火だるまになり燃焼するおそれもある。このような時には、衣服を脱いだり消そうとしたりせず地上を転げ廻るとよいといわれる。液体空気も空気より酸素濃度が高いので助燃性が強い。特に液体空気の大部分が蒸発した場合残り液中の酸素濃度は極めて高くなり、液体酸素と変らなくなる。

水素を扱う場合は勿論最も注意が必要である。いくら注意しても数十年に1回ぐらいは爆発事故が起るものであると言う人もいるくらいである。カスケード液化器を例にとって、危険対策を述べると、初めて水素系統へ水素を入れようとするときは、先づ窒素ガスにて全系統中の空気を置換して、次に水素で窒素を置換するようにする。運転中は配管の接続部などからの漏洩に注意し、漏洩しても爆発性混合物を作らないように通風を良くし、ベンチュレーターで定期的に換気してやるとよい。

又、液化器室は火気厳禁は言う迄もないが、火花を発生するようなものも極力使わないようにし、コンクリートの厚い壁で囲い、天井はスレート等の飛びやすいものにすることが望ましい。

フリッツプス液化器にサイクルガスとして水素を使用する場合も同様な注意が必要である。

液体水素の減圧用及び汲出しの際容器中を減圧するポンプは不燃性の油を使用することはもちろん、液化器室外に置くことが必要と思う。液体水素を汲出して、実験する場所若しくは貯蔵容器の置き場所の近くには屋外までの放出配管を設け、容器からビニールチューブ等で蒸発ガスを放出配管へ導き屋外へ放出する。

第1表 低沸点液体の諸値

Liquid	Boiling point at 760 mmHg ab.	Density of boiling liquid at 760mmHg saturation	Heat of vaporization		Sensible heat of gas (Satd. → 0°C)	
			Kcal/l	Kcal/Nm³gas	Kcal/liq.l	Kcal/Nm³gas
O₂	90.2° K(−183.0°C)	1.14 g/c. c.	57.0	71.5	46	58
N₂	77.4 (−195.8)	0.81	38.5	58.5	40	62
H₂	20.4 (−252.8)	0.071	7.4	9.5	53	68
He I	4.2 (−269.0)	0.125	0.60	0.86	42	60

第2表 各物質の Debye constant

物質	Al	Graphite	Si	Cr	α -Fe	γ -Fe	Ni	Pt	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	Tl	Ti	Zr	MgO	KBr	CaF ₂
θ (°K)	390	1500	625	440	430	320	375	225	310	220	180	240	165	95	96	350	280	800	180	475

第3表 特撰した物質の比熱 C_p , cal/g—°K

温度 (°K)	Al	Cu	Ni	α -Mn	α -Fe	γ -Fe	Cr	18-8 ステン レス ^a	Monel ^b	Fused Silica	Pyrox ^c	Teflon
20 (H ₂ b. pt)	.0024	.0019	.0012	.0025	.0011	.0014	.0006	.0011	.0014	.006	.0055	.0183
50	.0337	.0236	.0164	.0211	.0129	.0218	.0090	.016	.0186	.0272	.0264	.0491
77 (N ₂ b. pt)	.0815	.0471	.0392	.0473	.0343	.0487	.0277	.038	.0417	.0470	.047	.0739
90 (O ₂ b. pt)	.102	.0554	.0488	.0574	.0441	.0604	.0381	.050	.0509	.0570	.0575	.0851
100	.116	.0607	.0555	.0641	.0516	.0684	.0459	.057	.0571	.0643	.065	.0931
150	.164	.0774	.0785	.0872	.0775	.0975	.0757	.085	.0782	.0982	.101	.132
200	.191	.0854	.0915	.1003	.0918	.1118	.0925	.099	.0897	.129	.132	.166
298	.215	.0924	.1060	.1146	.1070	.1251	.1073	.114	.1019	.177	.182	(.248at 280°K)

a. Calculated on basis 18 Cr 8Ni balance γ -Fe, then adjusted for agreement with experimental values near room temperature. b. Calculated c. Calculated from data for SiO₂ and B₂O₃

第5図 Debye の式による比熱カーブ

液体ヘリウムは危険はないがヘリウムガスが輸入によっているため高価なので蒸発ガスを回収する。

その他高圧を使用する液化器の場合には高圧一般の注意をすることは云うまでもない。

4. 物体を冷却する計算

最後に低温の実験を行なう場合に、液化器により得た液体を用いて、所望の装置なり資料なりを冷却しようとする場合の計算について記す⁽²⁾。

第1表に各液体 1l の蒸発潜熱及びそのガスが 0°C まで暖まったとき奪う熱量を記す。標準状態のガス 1m³ 当りの値も併記し、他の物性も掲げた。例えば 1l 液体酸素を注入して装置を冷却し、蒸発ガスは 0°C まで熱交換して出て来たとなれば 103 Kcal の寒冷が冷却に使われたことが分る訳である。

更にこれら液体を用いて冷す場合、冷される側の物質の熱容量を計算する必要がおこるが、これは低温になる

程比熱が小さくなるので簡単にはいかない。単結晶固体の比熱は Debye の関係式で表わされる。固体 g・mole 当りの比熱は

$$C_v = 9R(T/\theta)^3 \int_0^{(\theta/T)} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 3RD(\theta/T) \dots (1)$$

R はガス定数、 θ は物質についての固有の値で、温度の次元を持つのでデバイ温度と呼ばれる。 $D(\theta/T)$ はデバイ函数である。第5図に C_v と θ/T との関係をグラフに示す。 θ がわかれば大凡の C_v が求まる。第2表にデバイ温度を示す。この値は温度範囲によっては10%程度誤差がでる。通常は 100° から 300° K では良く一致する。尚、第3表に低温で良く用いられそうな物質の比熱の list を掲げて置く。

第5図又は第3表よりプロットした比熱カーブを用い、冷却しようとする温度と室温との間を積分すれば、冷却に必要な寒冷を正確に求めることが出来る。比熱が温度により余り変化しない範囲では、勿論平均値を採って計算することは差支えない。

尚極低温領域の比熱については、特異な値を示すことが多いのでその方面の書物を参照されたい。

以上最近の液化器関係について解説したが、甚だ纏りのない雑な解説であったことをお詫びする。これから低温を扱おうとする方々に幾らか参考になれば幸と思う。

〔文 献〕

- (1) 能瀬弘幸 (東理大)、実倉鍊 (物性研究所): 「低温度領域に於ける温度定点と二次温度計に関する研究」、私報、1960年3月。一部、大島、実倉、能瀬: 応物関係連合講演会 (1960年3月31日) に報告。
- (2) R. B. Scott "Cryogenic Engineering" 268~352