

# ヘリウムはガスボンベ 1 本で何リットル液化できるのか

宗本久弥

琉球大学 極低温センター

## 概要

7 m<sup>3</sup> のガスボンベ 1 本で何リットルの液体ヘリウムができるか、実測結果と計算で得た値を報告する。

## 1 背景

2012 年はヘリウムの調達に困難が生じた。ヘリウムの流通には地域性があり、このとき沖縄では液だと数か月待ちのところガスには余裕があった。但しカードルではなく 7 m<sup>3</sup> のバラ瓶である。当センターは普段ヘリウムを液で補充しているが、止むを得ない。幸い保守用に中圧タンク<sup>[註]</sup>へつながる 5 本分のボンベスタンドがあるので、何度ものボンベ交換は大変だが、純ガスを購入して液化することにした。純ガスは液化用圧縮機の吸入ラインへ直接ではなく、中圧ラインを経由しての供給となる。また純ガスを一旦ガスバッグへ流して精製運転する方法は、回収用圧縮機の動力など無駄が増えるので避けたい。

## 2 意外な液化結果

これまでは液とガスの体積比をよくいわれる 700 倍と単純に考え、ボンベのガス 7 m<sup>3</sup> = 7,000 L で液 10 L と思っていた。しかし 7 m<sup>3</sup> のボンベから実際に液化してみると、思ったほど液が貯まらなかった。汲み出しや回収ガスの液化も同時に行ったので正確なところは判らないが、10 L/本よりはずっと少ないようだった。

そこで純ガスの液化運転だけをしてみたところ、24 本のボンベで 176 L しかできなかった(7.3 L/本)。配管接続時のページガスや、中圧タンクに入らない 1 MPa 以下の残ガスは回収ラインへ流しているの、ボンベ内のヘリウムを全て液化したわけではないのだが、それでも少な過ぎると思われた。

どこか漏れていてヘリウムを損失しているのではないかと心配になったが、問題は発見できなかった。そして次に「ボンベ 1 本で 10 L」というのは正しいのか、しっかり計算してみることにした。

## 3 ボンベ内のヘリウム

### 正確な内容積

7 m<sup>3</sup> と呼んでいるボンベの内容積は約 47 L である。規格上は 46.7 L で<sup>[1][2]</sup>、+5% -0% (46.7~49.0 L)の精度で製造されている。新たに 20 本のガスを購入したのでボンベの刻印を見てみると、V (容器則<sup>[3]</sup>第 8 条第 1 項第 6 号)の値は 47.1~48.0 に散らばっており、合計で 948.1 L、平均 47.4 L だった。但し V は開放時の値で、ボンベは内圧がかかると若干膨れる。過去所有していたボンベの耐圧検査記録を見ると、充填時は 0.1~0.2 L 程度膨張するようである。

7 m<sup>3</sup> というのは大気圧換算した貯蔵能力のことで、現在は一般則<sup>[4]</sup>第 2 条第 1 項第 9 号イの式

$$Q = (10P + 1)V \quad (1)$$

で計算される。(ここでは V の添え字を省略する。一般則では他と区別するために V<sub>l</sub> となっている)

$$35^{\circ}\text{C} \text{での最高充填圧力 } P = 14.7 \text{ MPa (ゲージ圧)、内容積 } V = 0.0467 \text{ m}^3 \text{ より } Q = 6.9116 \text{ m}^3 \quad (2)$$

以前、圧力の単位に  $\text{kgf/cm}^2$  を用いていたころの一般則(高压ガス取締法 1951~1997 年)では、

$$Q = (P + 1) V, P = 150 \text{ kgf/cm}^2 (= 14.7 \text{ MPa}) \text{ より } Q = 7.0517 \text{ m}^3 \quad (3)$$

と現在より若干大きめの値になっていた。想像だが、元々は 150 気圧(150 atm)で  $7\text{m}^3$  になるように内容積を

$$V = 7,000 \text{ L} / 150 = 46.6 \text{ L} \quad (4)$$

としたと思われる。圧縮瓦斯及液化瓦斯取締法施行令(1923~1951 年)では圧縮瓦斯の定義が「10 気圧以上」というように、初期は圧力の単位が「気圧」だった。<sup>[5][6]</sup>

### 正確な圧力

式(1)は法令上の値を決める近似式なので、現実の値とは異なる。

正確に計算してみると、大気圧を  $1 \text{ atm} = 0.101325 \text{ MPa}$ (絶対圧)として

$$14.7 \text{ MPa}(\text{ゲージ圧}) = 14.7 / 0.101325 + 1 = 146 \text{ atm} \quad (5)$$

がボンベ内圧である。

式(1)では内容積  $V$  の係数が  $10 P + 1 = 148$  になってしまうが、式(5)で得た値による大気圧換算では

$$Q = 146 V = 6.82 \text{ m}^3 \quad (6)$$

となる。しかし、この体積になるのは理想気体の場合である。(ボイルの法則)

### 実在気体

ヘリウムの実在気体としてのデータを調べてみる。ここでは NIST Chemistry WebBook<sup>[7]</sup> を参照した。絶対温度  $T$ 、圧力  $P$ 、体積  $V$ 、理想気体の物質質量  $n_{ideal}$ 、実在気体の物質質量  $n_{real}$ 、気体定数  $R$  とすれば

$$n_{ideal} = PV / RT \quad (7)$$

であり、一定容積内の物質質量は温度と圧力に応じて次のようになる。(  $t \text{ }^\circ\text{C} = TK - 273.15$  )

表 1.  $V = 1 \text{ L}$  のときのヘリウムの物質質量

$t \text{ }^\circ\text{C}$	$P \text{ MPa}$ (絶対圧)	$n_{ideal} \text{ mol}$	$n_{real} \text{ mol}$	$n_{real} / n_{ideal}$
0	0.101325	0.044615*	0.044593	0.99951
35	0.101325	0.039547	0.039531	0.99959
35	14.801	5.7770	5.4185	0.93794

\*  $1 \text{ L} / 0.044615 \text{ mol} = 22.4 \text{ L/mol}$  (標準状態)

これよりヘリウムは常温大気圧で理想気体と見なして差し支えないが(誤差 0.05%)、高压ボンベには理想気体の 93.8%しか充填できないことがわかる。

また 35°Cにて、大気圧と 14.7 MPa(ゲージ圧)との物質質量の比は

$$5.4185 \text{ mol} / 0.039531 \text{ mol} = 137 \quad (8)$$

となり、内容積  $V = 0.0467 \text{ m}^3$  のボンベには 14.7 MPa で

$$5.4185 \text{ mol/L} \times 46.7 \text{ L} = 253 \text{ mol} \quad (9)$$

のヘリウム原子が入っていて、大気圧での体積は

$$Q = 137 V = 6.40 \text{ m}^3 \quad (10)$$

となる。これは公称値  $7\text{m}^3$  の 91.4%である。

## ボンベ内の残ガス

ボンベからは通常、この式(9) (10)の 253 mol、6.40 m<sup>3</sup> を全て取り出せるわけではない。ボンベ内には少なくとも大気圧のヘリウムが残る。またガスを放出したボンベは冷たいので、残ガスの密度は 35°C のときよりも高い。これは理想気体として扱って式(7)より(但し圧力単位は atm) ボンベ内の温度が 12°C (285 K) のとき

$$n = 1 \times 46.7 / (0.082 \times 285) = 2.0 \text{ mol} \quad (11)$$

と丁度 2 mol で、充填量 253 mol の 0.8 % の残ガスが生じる。(35°C でも 1.85 mol)

ガス納入業者のボンベは口金に逆止弁が内蔵されているため、これよりさらに残圧が高くなる(一例として 0.3 MPa)<sup>[8]</sup>。容器弁の製造元として(株)ネリキに問い合わせたところ、内蔵している逆止弁の作動圧は個体差が大きく、0.11~0.39 MPa にばらついているという。仮にこれを 0.3 Mpa (残圧 4 atm) とすると

$$n = 4 \times 46.7 / (0.082 \times 285) = 8.0 \text{ mol} \quad (12)$$

の残ガスがあり、充填量の 3.2 % になる。

## 質量測定 (物質質量)

ボンベから取り出せるヘリウムの質量も実測してみた。ボンベには質量  $W$  も刻印されているが(容器則第 8 条第 7 号)、これは容器弁等の附属品を含まない値なので、ガスが空になったときの質量として扱うことはできない。精密な測定は難しいが、液体窒素供給用の台秤 (最小表示 0.1 kg) を用い、ボンベを 5 本一組で計量することにした。刻印  $V$  を見た前記ボンベ 20 本の総質量をガス消費の前後で比較したところ、差は 20.5 kg であった。

ここでヘリウムの原子量を 4.00 とすると、取り出したヘリウムの物質質量は

$$20.5 \text{ kg} / 4.00 \text{ g mol}^{-1} = 5,125 \text{ mol} \quad (13)$$

となる。20 本の全容積は前述の 948.1 L で、充填時の各ボンベの膨張を 0.2 L と仮定すると、規格値 46.7 L のボンベ(この仮想ボンベは膨張しないとす)の 1 本あたりの物質質量に換算すれば

$$5,125 \text{ mol} \times 46.7 \text{ L} / (948.1 \text{ L} + 0.2 \text{ L} \times 20) = 251 \text{ mol} \quad (14)$$

これに残ガスの式(11)の 2 mol を加えると、実在気体として計算した式(9)の 253 mol とよく一致する。しかし、これでは逆止弁を考慮した式(12)には少しだが合わない。

そこで物質質量についての実測値と計算値の誤差要因を、思いつくことからいくつか挙げてみる。

1. 逆止弁の作動圧力がそれほど大きくなかったのかもしれない。
2. ボンベによっては刻印  $V$  からもっと大きく膨張しているのかもしれない。
3. 台秤は購入後 20 年近く一度も較正していないため、指示値が狂っているかもしれない。
4. 大気圧が低め。当地は標高 120m 程度で、当日の気圧はおおよそ 1,001 hPa (0.988 atm)であった。<sup>[9][10]</sup>
5. ボンベが多めに充填されていたのかもしれない。ガス会社では温度と圧力、あるいは質量で充填量を管理している。未使用のボンベを 1 本だけ確認したが、ボンベ表面温度 23°C のとき 14.2MPa だった。ヘリウム(実在気体)の温度と圧力の関係によると、35°C で 14.7MPa のヘリウムは、23°C で 14.13MPa、24.5°C で 14.20MPa なので、充填量は概ね規定どおりである。若干多めだったかもしれないが、当方の温度や圧力の測定にも誤差があるため、判然としない。
6. 実在気体の計算に用いている、NIST Chemistry WebBook から得たデータの確度

なお、残念ながらこの 20 本は純ガスだけの液化データを取ることができなかった。

## 4 液化貯槽内のヘリウム

次いで低温のヘリウムについて検討する。なお、貯槽は米 Cryofab 社の CMSH-500 型である。

### 液相

NIST Chemistry WebBook によると、液体ヘリウムは大気圧(1 atm)において沸点 4.230 K、密度 124.73 g/L、比体積 0.032089 L/mol である(低温工学ハンドブック<sup>[11]</sup>では 4.22 K、124.8 g/L)。一般に貯槽内圧は大気圧より高く、例えば 30 kPa (0.03 MPa、ゲージ圧)では沸点 4.52 K、密度 118.34 g/L、比体積 0.033823 L/mol となり、

$$0.033823 \text{ L mol}^{-1} / 0.032089 \text{ L mol}^{-1} = 1.0540 \text{ 倍} \quad (15)$$

に膨張する。(5.4%増)

しかしここでは簡単のため、大気圧下(1 atm)で検討を進めることとし、ポンベ 1 本から得られる物質質量も有効数値を 2 桁に下げて 250 mol ( $2.5 \times 10^2$  mol)として扱う。250 mol/本すべてが液になれば、その体積は

$$0.032 \text{ L/mol} \times 250 \text{ mol/本} = 8.0 \text{ L/本} \quad (16)$$

である。

### 気相

ところで貯槽内の液相が 1 L 増えたとき、気相は 1 L 減っている。液化サイクルにおいてこの減った 1 L 分のガスは、三重管で液化機へ戻り、やがて液化される。つまり増えた液の全てがポンベから供給されたヘリウムというわけではなく、しかも沸点の低いヘリウムではこの点が無視できない。

ここで気相の状態を知る必要があるが、これが非常に難しかった。実測を試みるも上手くデータが得られず、これだけで一つのテーマとなってしまいそうなので今回は見送った。また、あるデュワーでのデータ(温度や密度の分布) が型の違うデュワーに当てはまるかどうかともわからず、さらに加圧下ともなればお手上げである。参考に比体積の文献値を示す。(NIST Chemistry WebBook より)

表 2. 大気圧下(1 atm)でのヘリウムの膨張

相	温度 K	比体積 L/mol	備考
液	4.23	0.0321	沸点
	4.23	0.239	沸点 液の 7.4 倍
気	4.88	0.321	液の 10 倍
	6.43	0.478	沸点(気)の 2 倍
	273	22.4	液の 699 倍
	308	25.3	液の 788 倍

ヘリウムのガス密度は、沸点 4.23 K で 16.8 g/L とかなり大きく、液密度の 13.4%もある。しかし、わずかな温度上昇で急激に膨張し、6.5K では沸点ガス密度の半分の 8.3 g/L、室温では 1/100 の 0.16 g/L 程度となる。また冒頭で述べた液とガスとの体積比が 700 倍になるのは、ほぼ 0°Cであった。

(参考に窒素の場合、沸点 77 K でガス密度は液密度の 0.6%しかなく、体積が 700 倍となるのは 23°Cだが、液の比体積は 0.0348 L/mol でヘリウムとあまり変わらない)

仮に貯槽内のガス密度が液密度の 1/10 で均一とすると、液が 1 L 増えたときに 0.1 L 分の原料は元々貯槽内にあった 1 L のガスで、0.9L 分がポンベからのガスである。つまりポンベで供給したヘリウムの 10/9 倍の液ができる。したがってポンベ 1 本分のヘリウムを液化すると、貯槽には

$$8.0 \text{ L/本} \times 10/9 = 8.9 \text{ L/本} \quad (17)$$

の液が貯まることになる。

## 実際の液化

しかし実際の純ガス運転ではボンベ接続時のページガスや中圧ラインへ入らない残ガス(第3章で検討したボンベ内から取り出せない残ガスとは異なる、念のため)があり、その分は液化できない。ページと残ガスを合わせて 10 気圧分と仮定すると、その物質量は式(11)を利用して

$$n = 10 \times 46.7 / (0.082 \times 285) = 20 \text{ mol} \quad (18)$$

したがって純ガス運転でできる液は、式(16)(17)に手を加えて

$$0.032\text{L/mol} \times (250 - 20) \text{ mol/本} \times 10/9 = 8.2 \text{ L/本} \quad (19)$$

また、液化機の運転前後で中圧タンクの圧力を比べてみると 22 kPa ほど増えていた。気温は大きく変わらず 15°C 程度(288 K)、タンク内容積は 5 m<sup>3</sup> なので、理想気体として式(7)より(但し圧力単位は Pa)

$$n = 22,000 \times 5 / (8.31 \times 288) = 46 \text{ mol} \quad (20)$$

のヘリウムがボンベから中圧タンクへ補充されていた。これが液化されていればさらに

$$0.032\text{L/mol} \times 46 \text{ mol} \times 10/9 = 2 \text{ L} \quad (21)$$

の液が貯まっていたはずである。したがって、これを当初の 176 L に加えれば

$$(176 \text{ L} + 2 \text{ L}) / 24 \text{ 本} = 7.4 \text{ L/本} \quad (22)$$

が実測値となるべきであった。

液化量は式(22)の実測値 7.4 L/本と式(19)の計算値 8.2 L/本で 1 割違う。ここで再び誤差要因を考えてみる。

1. 何か見落とししている要素や誤りがあるのかもしれない。
2. やはりどこかガス漏れがあり、しかし見つけられずにヘリウムを損失しているのかもしれない。
3. 貯槽内の気相密度は仮定した 1/10 よりもっと小さいのかもしれない。
4. ボンベ 1 本から 250mol のヘリウムが得られなかったのか? 液化量を実測したときのボンベは刻印  $V$  を見ていなかったが、計算に用いた規格値 46.7L よりは大きかったはずである(液は増えるはず)。充填量、逆止弁の作動圧、それに気温、気圧などは、質量を実測したボンベと異なるかもしれない。
5. 貯槽から回収しているガス量の影響(蒸発率 5 L/日)
6. 貯槽内圧の影響(大気圧下での計算値より液は増えるはずだが?)
7. 液面計の指示値は正しいか? 超伝導式を用いており、気柱振動式で較正してあるが、液面の換算表は正しいのか。デュワーに貼られた表と説明書の表で違ったり、inch と cm で食い違う表を見たこともある。またデュワー各個体も寸法に製造上のばらつきがある。

## 5 まとめ

7 m<sup>3</sup> ボンベの中身は大気圧 35°C で 7 m<sup>3</sup> のはずが、実在気体ではそれよりずっと少なく 6.4 m<sup>3</sup> しかなかった。また液体ヘリウムとガスの体積比 700 倍というのは、0°C での値だった。これらを組み合わせてボンベ 1 本で液 10L と思っていたのは大間違いで、実際は 8L 程度にしかない。

ヘリウムは液密度が低い上に冷ガスの密度が高く(臨界点が大気圧に近い 2.2 atm)、質量から液量を求めづらい物質である(そのため差圧式液面計は不正確なようだ)。ボンベから得られるヘリウムの物質量は実測値と計算値が近かったが、液化量は実測値と計算値で 1 割も違ってしまった。台秤や液面計および文献値の確度、デュワー内の気相状態、未知の漏れの有無、見落とし事項など、不確定な要素がある。質量を実測したボンベも液化量を実測したものとは別だった。もっとデータを取る必要があるが、なかなか機会がなく難しい。

## 註

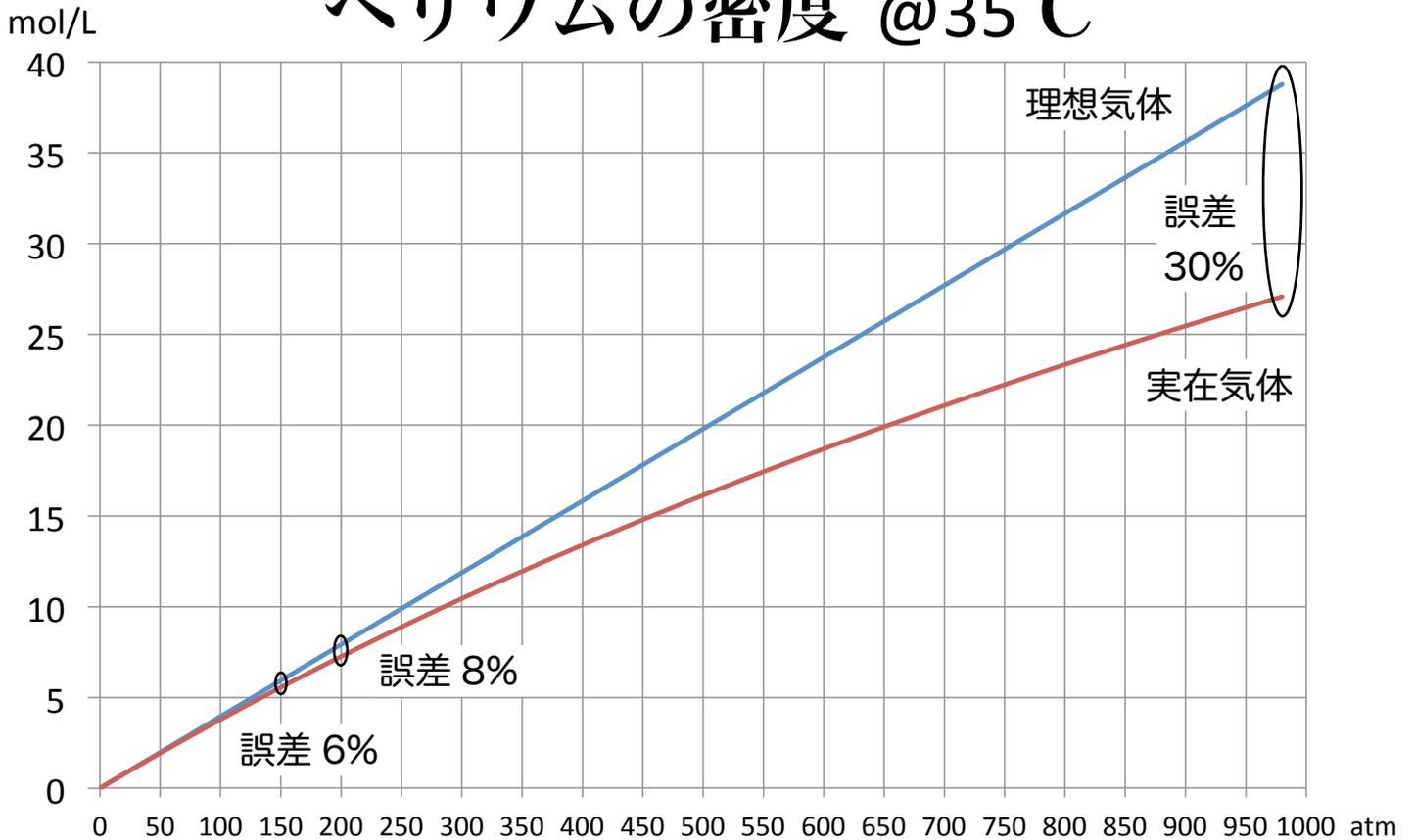
中圧とは、液化用圧縮機の吸入圧力と吐出圧力の中間という意味である。中圧タンクは、供給されるヘリウムガス(不純物を含み、液化機内部で精製される)の精製量と、液化されて減るガスの量とのアンバランスを吸収するバッファである。精製されたガスが過剰のときは圧縮機吐出から中圧タンクへ充填され、不足のときは中圧タンクから圧縮機吸入へ補給される。こうして通常は実験室等から回収したガスを精製しながら液化しており(精製運転)、当液化機では中圧タンクを 0.4~0.6 MPa で運用している。中圧タンクの役目は他にもあるが、ともかくこの圧力範囲を大きく外れるとトリップする。なお、液化機は Linde L70 型である。

一方、純ガス運転は業者から購入した精製不要のガスを液化する。現設備ではポンペを中圧ラインにしか接続できないため、ポンペ内圧が中圧に近づくとそれ以上供給できず、残ガスが生じてしまう。またポンペは圧力に余裕を持って交換しないと、中圧タンクのガスが消費されて中圧低下でトリップしてしまう。

## 参考文献

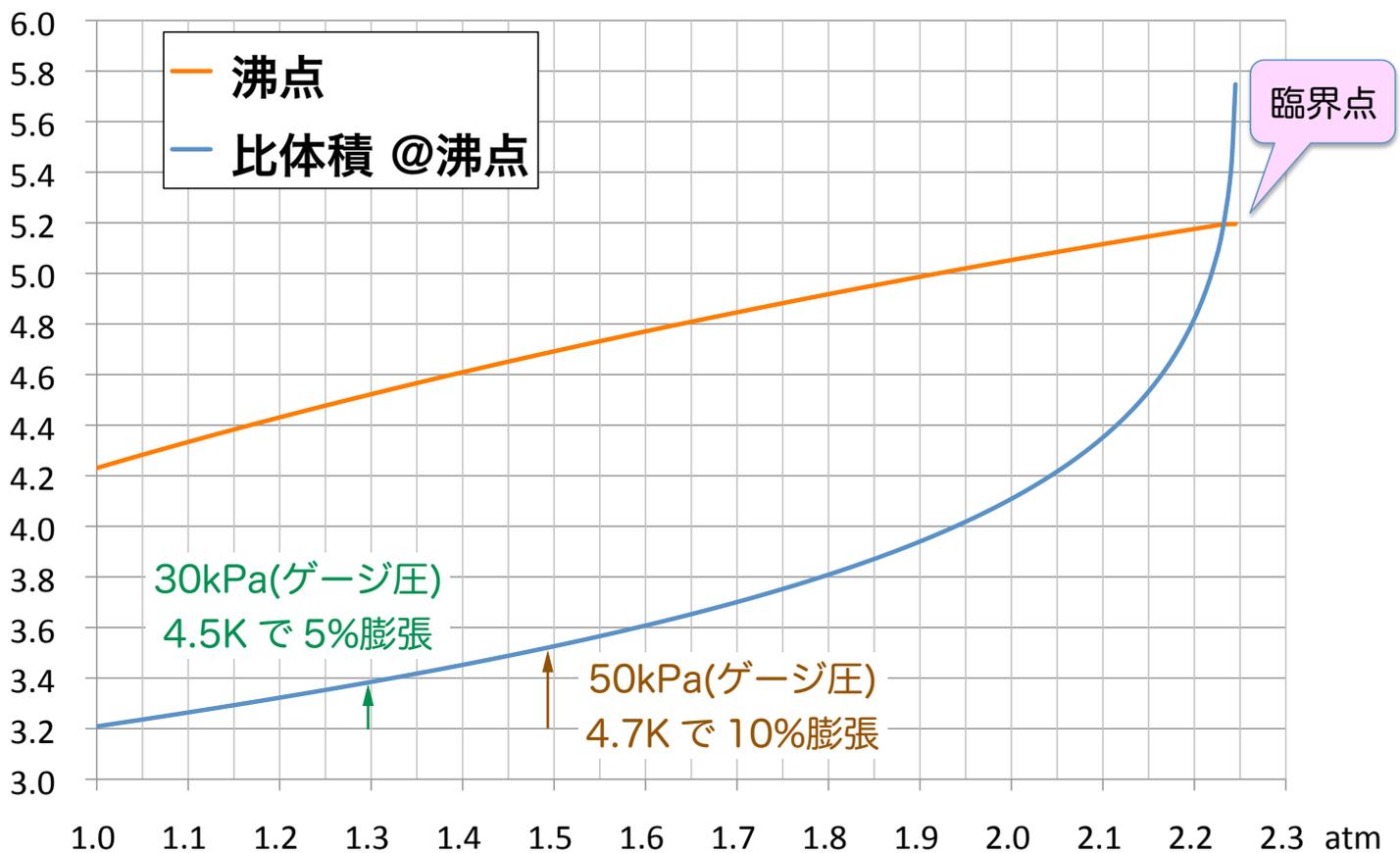
- [1] 日鉄住金機工株式会社 製品紹介  
<http://www.nsskikoh.nssmc.com/cyl/cyl03.html>
- [2] 高圧昭和ポンベ株式会社 製品ガイド  
<http://www.koatsu-showa.co.jp/sub/sprod111.htm>
- [3] 容器保安規則  
<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S41/S41F03801000050.html>
- [4] 一般高圧ガス保安規則  
<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S41/S41F03801000053.html>
- [5] 「高圧ガス」の定義・・・そもそもは？  
LP ガス保安技術者向け Web サイト：知って得する豆知識  
<http://www.lpgpro.go.jp/guest/knowledge/2006.html>
- [6] なぜ 1MPa 以上の圧縮ガスが高圧ガスか？  
[http://e-learning.jimga.or.jp/jimga\\_g/01/01.htm](http://e-learning.jimga.or.jp/jimga_g/01/01.htm)  
(一般社団法人日本産業・医療ガス協会 e-ラーニング 高圧ガスの安全知識  
<http://www.jimga.or.jp/front/bin/cglist.phtml?Category=7228>)
- [7] Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Chemistry WebBook  
米 The National Institute of Standards and Technology  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [8] どうやってガスを容器に詰めるの？逆止解除アダプター  
函館酸素株式会社  
<http://hakosan.com/column/h190601.htm>
- [9] 気象庁 過去の気象データ検索  
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- [10] keisan サービス 標高から気圧を計算  
<http://keisan.casio.jp/exec/system/1203469826>
- [11] 低温工学ハンドブック  
訳・編 低温工学・関西支部 発行 内田老鶴圃新社 1982 年

# ヘリウムの密度 @35°C

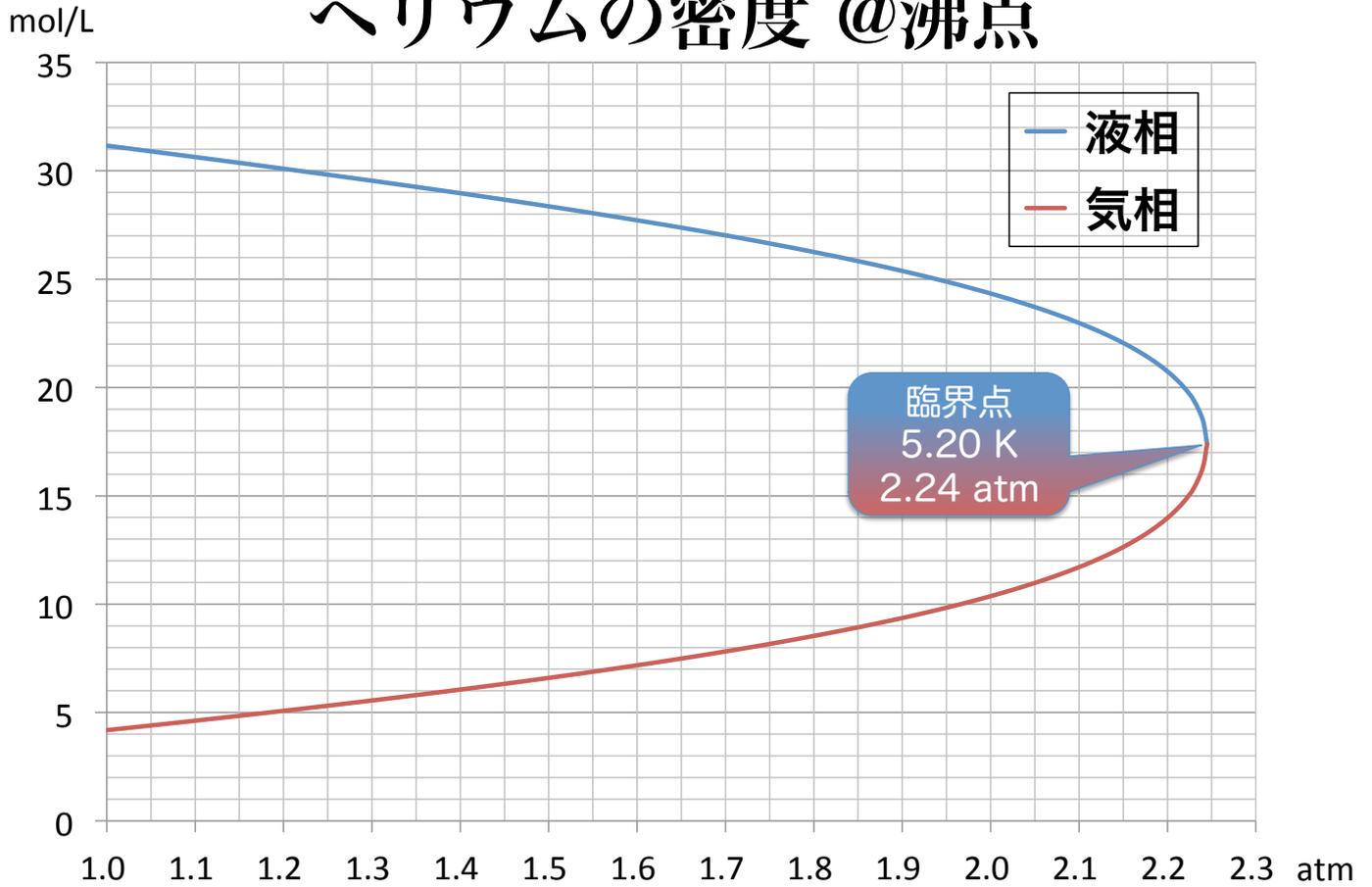


# 液体ヘリウムの圧力依存性

$\times 10^{-2}$  L/mol



# ヘリウムの密度 @沸点



# ヘリウムの比体積 @沸点

