

極低温冷媒の取扱いに関する安全講習

平成22年10月29日

超伝導低温工学センター
田中賢一

目次

- 極低温冷媒（液体窒素、液体ヘリウム）の物性と危険性
- 極低温冷媒に関する機器の取扱い
- 高圧による事故例
- まとめ

極低温冷媒の物性と危険性

極低温実験において最もよく用いられる冷媒である「液体窒素」と「液体ヘリウム」について、その性質を見てみましょう。

まずは、沸点、融点、気化潜熱、蒸発ガスの室温までの顕熱です。

窒素は気化潜熱が大きいいため、短い距離ならば断熱の無い普通のパイプで流すことが出来ます。また、シーベル(小型の開放容器)等では、ビンから水を注ぐように、シーベルを傾けて液体窒素を注ぐことも出来ます。

| 物質 | 沸点 [K] | 融点 [K] | 気化潜熱(B.P) [kJ/L] | 顕熱(B.P->R.T) [kJ/L] |
|------|--------|--------|------------------|---------------------|
| 窒素 | 77.3 | 63.2 | 160.47 | 189.12 |
| ヘリウム | 4.2 | --- | 2.59 | 192.88 |
| 酸素 | 90.2 | 54.4 | 243.1 | 220.3 |

極低温冷媒の物性と危険性



シーベルから液体窒素を注ぐ写真

極低温冷媒の物性と危険性

このように、液体窒素は一見とても扱いやすい様に見える冷媒ですが、この大きな気化潜熱は、凍傷の危険が大きいことをも意味します。

皆さんの中には、液体窒素に触った事のある方がいらっしゃるかも知れません。触れている時間がほんの一瞬なら、チクリという刺激を感じた程度で、凍傷にはならなかったことでしょう。これは、蒸発した窒素ガスが皮膚と液体窒素の間に膜を作り、液が直接皮膚に触れるのを防いでいるためです。



極低温冷媒の物性と危険性

しかし、安心してはいけません。蒸発ガスも極低温である上に、膜が破れたが最後大きな気化熱が災いして確実に凍傷になります。さらに大変なのは、手袋や衣服などに液体窒素が染み込んだ場合です。これは、非常に危険です。保護手袋は液の染み込みやすい軍手などは避け、必ず乾いた革手袋を使用して下さい。また、液体窒素の飛沫から目を守るゴーグル、液が体にかかった場合すぐに脱げるように体の前面を覆えるエプロン等、を着用すれば、更に理想的です。

余談ですが、液体窒素で物を冷やす際にも同様のことが起こるため、顕熱を利用するようにじわじわ冷やすより、一点集中で冷却対象に低温部分を作り液が直接触れるようにした方が、大きな潜熱を十分利用でき、効率良く冷却できます。

極低温冷媒の物性と危険性

一方、ヘリウムは気化潜熱が非常に小さく、蒸発し易いことが分かります。このため、ヘリウム用トランスファチューブには、高い断熱性能が必要になります。通常は真空断熱された二重管を使用しますが、この真空が悪くなると送液効率が極端に悪くなり、最悪の場合液が全く送れなくなります。トランスファチューブの断熱性能の悪化は、チューブ表面の結露によって、ある程度判断できます。チューブ表面が結露・氷結するようなら、真空断熱部の真空引きを行ないます。これで改善しない場合は、どこかに真空漏れがありますので、修理が必要になります。

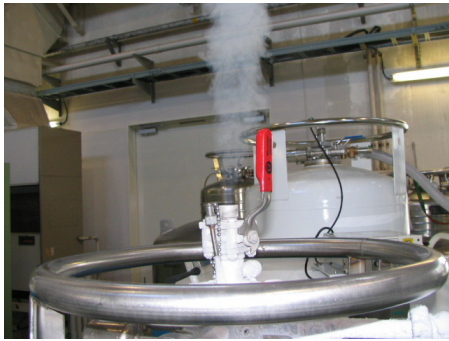
| 物質 | 沸点 [K] | 融点 [K] | 気化潜熱(B.P) [kJ/L] | 顕熱(B.P -> R.T) [kJ/L] |
|------|--------|--------|------------------|-----------------------|
| 窒素 | 77.3 | 63.2 | 160.47 | 189.12 |
| ヘリウム | 4.2 | --- | 2.59 | 192.88 |
| 酸素 | 90.2 | 54.4 | 243.1 | 220.3 |

極低温冷媒の物性と危険性

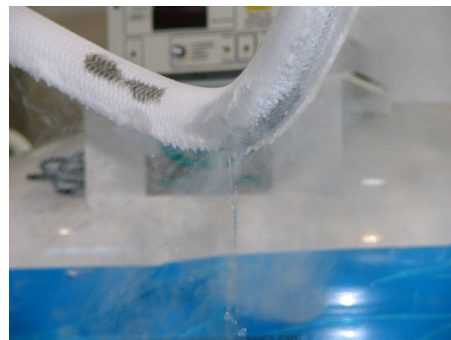
液体ヘリウムは、液体窒素と違って室温の空気中ではすぐに蒸発してしまうため、直接液に触れることは殆ど無いでしょう。しかし、蒸発ガスの顕熱は窒素と同等です。トランスファチューブの抜き差しの際など、デュワーやクライオスタットから吹き出す極低温の蒸発ガスに触れないよう、また、蒸発ガスによって冷やされた配管等に直接触れないよう、作業時には乾いた革手袋を着用して下さい。さらに、大量の極低温ガスが流れている配管表面では、空気が液化して滴る場合があります、注意が必要です。

| 物質 | 沸点 [K] | 融点 [K] | 気化潜熱(B.P) [kJ/L] | 顕熱(B.P -> R.T) [kJ/L] |
|------|--------|--------|------------------|-----------------------|
| 窒素 | 77.3 | 63.2 | 160.47 | 189.12 |
| ヘリウム | 4.2 | --- | 2.59 | 192.88 |
| 酸素 | 90.2 | 54.4 | 243.1 | 220.3 |

極低温冷媒の物性と危険性



Wilsonシールからガスを吹き上げるデュワー



霜のついた回収配管と配管から滴る液体空気

極低温冷媒の物性と危険性

次に、液体、気体の密度と体積変化について見てみましょう。

窒素は、気化によって密度が著しく小さくなります。下の表を見ると、沸点の液に対して沸点のガスは175倍の体積になることが分かります。たとえ冷えた状態でも、液体窒素の入った容器を密閉するのは、非常に危険です。

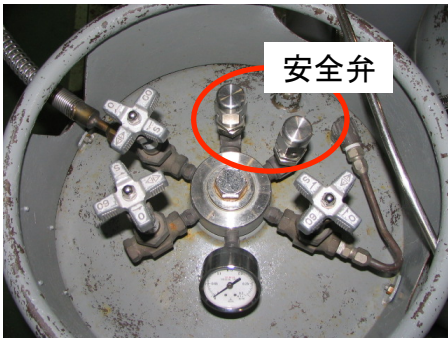
通常、密閉可能な容器には、逆止弁を付けます。これは、電気回路のダイオードのような働きのもので、放出方向には殆ど抵抗なしにガスを通しますが、逆方向にはガスを通さない物です。容器を加圧する必要がある場合には、逆止弁の代わりに安全弁を付けます。

| 物質 | 液密度(B.P) [kg/m ³] | ガス密度(B.P) [kg/m ³] | ガス密度(R.T) [kg/m ³] | 気化体積比 (B.P) | 熱膨張体積比 (B.P -> R.T) |
|------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|------------------------|
| 窒素 | 806.8 | 4.624 | 1.138 | 174.5 | 4.06 |
| ヘリウム | 125 | 16.85 | 0.1625 | 7.42 | 103.7 |
| 酸素 | 1141 | 4.467 | 1.301 | 255.4 | 3.43 |

極低温冷媒の物性と危険性



液体窒素100L容器とシーベル



極低温冷媒の物性と危険性

ヘリウムは、気化による体積変化は7倍強で、窒素に比べると小さい変化になります。しかし、それでも7倍以上の体積になるのですから侮ってはいけません。容器には必ず逆止弁または安全弁を取付けて下さい。

ヘリウムの特徴は、温度上昇によるガスの体積膨張が大きいことです。下の表を見ると、沸点のガスが室温になるまでに100倍以上の体積に膨張することが分かります。この影響は、トランスファチューブや回収ガス配管など、温度の上がりやすい箇所で顕著になります。今一度実験室の配管を点検し、流体が液かガスかに拘らず、バルブ等の閉止構造を通らずに逆止弁または安全弁にたどり着けることを確認して下さい。

| 物質 | 液密度(B.P) [kg/m ³] | ガス密度(B.P) [kg/m ³] | ガス密度(R.T) [kg/m ³] | 気化体積比 (B.P) | 熱膨張体積比 (B.P -> R.T) |
|------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|------------------------|
| 窒素 | 806.8 | 4.624 | 1.138 | 174.5 | 4.06 |
| ヘリウム | 125 | 16.85 | 0.1625 | 7.42 | 103.7 |
| 酸素 | 1141 | 4.467 | 1.301 | 255.4 | 3.43 |

極低温冷媒の物性と危険性

その他、極低温冷媒を使用する時には、不純物の凝縮、固着にも注意する必要があります。

例えば液体窒素を大気開放で使う場合、窒素と酸素の沸点の違いから、液体窒素中に空気中の酸素が取り込まれていきます。液体窒素を継ぎ足しつつ長期間連続で使用する場合は、底の方に液体酸素が溜まっている可能性があるため、可燃物や火気にも注意する必要があります。

また、液体ヘリウムで冷却した実験装置や容器に空気が侵入した場合、窒素や酸素が装置内(特に細い配管など)に固着し、冷却系を詰まらせてしまう可能性があります。実験装置を真空引きする際には、特に全体の気密確認が重要です。

| 物質 | 沸点 [K] | 融点 [K] | 液密度(B.P) [kg/m ³] |
|------|--------|--------|-------------------------------|
| 窒素 | 77.3 | 63.2 | 806.8 |
| ヘリウム | 4.2 | --- | 125 |
| 酸素 | 90.2 | 54.4 | 1141 |

極低温冷媒に関する機器の取扱い

ここでは、液体窒素および液体ヘリウムを使用する上で関係の深い機器として、主に「冷媒容器」と「トランスファチューブ」について見ていきます。

冷媒容器としては、KEKでは液体窒素用シーベル、液体窒素用自圧式容器、液体ヘリウム用デュワーが多く使われています。

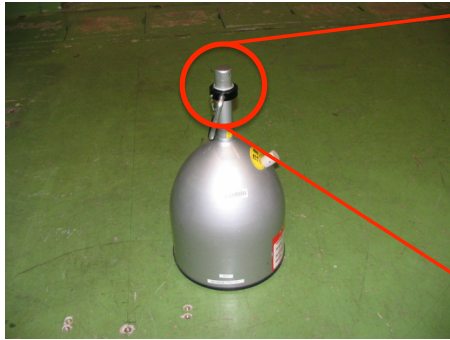
どれも魔法瓶のような真空断熱容器ですので、真空が破れると中の液が大量に気化して、容器が破裂する恐れがあります。取扱いは慎重に行ってください。



液体窒素用シーベル、液体窒素用自圧式容器、液体ヘリウム用デュワー

極低温冷媒に関する機器の取扱い

液体窒素用シーベルは開放容器で、大気に対して密閉できる機能を持っておらず、開口部に被せるゆるい蓋があるだけのものです。従って、逆止弁や安全弁も装備していません。数十リットル程度までの小型容器で取扱いも簡単ですが、空気や水分、異物が入る可能性が高く、継ぎ足しながらの長期連続使用は避けた方が良いでしょう。



10Lシーベル



シーベルの開口部と蓋

極低温冷媒に関する機器の取扱い

液体窒素用自圧式容器は、容器内の液を強制的に蒸発させ内部を加圧して液を取り出すための配管を持つ容器です。加圧するために密閉できる構造になっており、安全弁と圧力計が装備されています。

通常、「汲み出し弁」、「放圧弁」、「加圧弁」の3つのバルブがあります。この種の容器には、汲み出し弁の先に金属製のフレキシブルチューブが付いていますが、断熱されていないので、使用時には革手袋等の保護具を着ける必要があります。また、完全な密閉状態にするのは、厳禁です。必ず汲み出し弁を開けてから加圧して下さい。汲み出し終了時も、加圧弁を閉じ、放圧弁を開けてから汲み出し弁を閉じるようにして下さい。安全弁が付いていても、極力密閉しないのが基本です。



容器上部バルブ

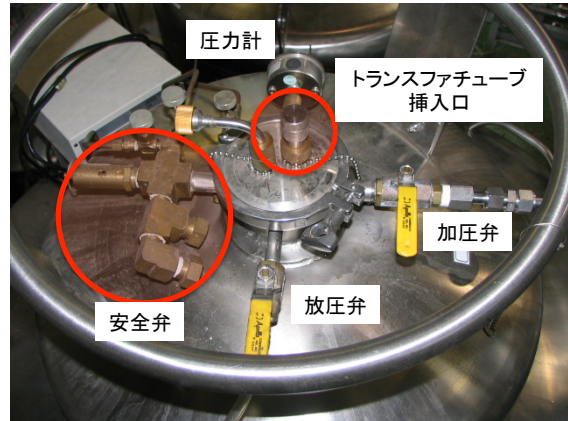


汲み出し中の様子

極低温冷媒に関する機器の取扱い

液体ヘリウムデュワー

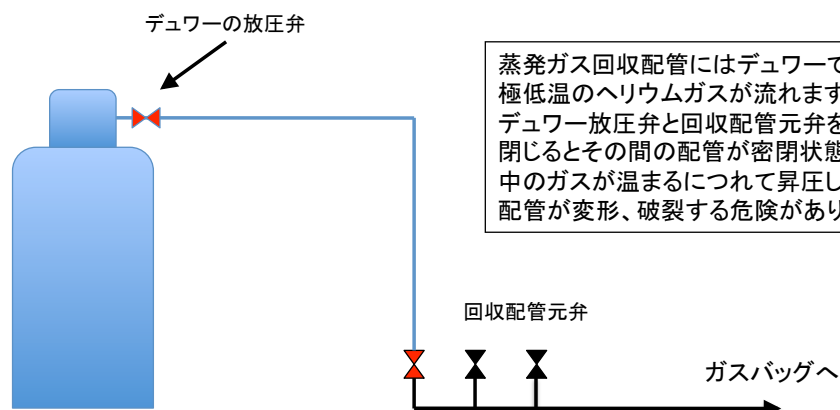
液体ヘリウムデュワーは、外部からヘリウムガスで加圧することにより、液を汲み出す構造になっています。従って、安全弁、放圧弁、加圧弁を装備しています。また、液の充填、汲み出しを行うためのトランスファチューブ差込み口と圧力計があり、大型のものには液面計も付いています。



極低温冷媒に関する機器の取扱い

液体ヘリウムデュワー

KEKでは使用したヘリウムは原則全量回収することになっています。液体ヘリウムの供給を受けたらすぐにデュワーの放圧口をヘリウムガス回収配管に接続して、デュワーの放圧弁と回収配管のバルブを開いて下さい。その後は、回収配管への接続を外すまで、回収配管のバルブは「開」のままにしておきます。



極低温冷媒に関する機器の取扱い

液体ヘリウムデューワー

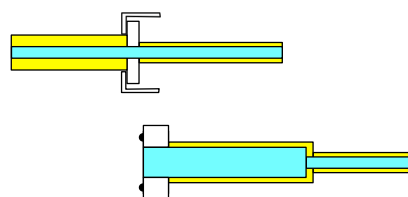
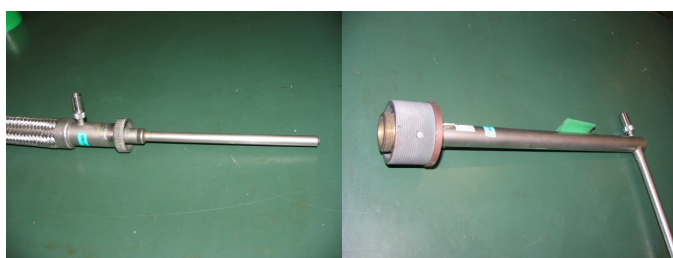
液体ヘリウムを実験用クライオスタットに汲出す際は、液体ヘリウム用トランスファチューブを差込み口に差し込みます。トランスファチューブの取扱いについては次の項で述べますが、チューブの抜き差しはデューワーおよびクライオスタットの放圧弁を開け、内圧が十分下ってから行って下さい。差込み口を開けた際に、極低温のヘリウムガスが噴き出して危険です。



極低温冷媒に関する機器の取扱い

トランスファチューブ

液体ヘリウム用トランスファチューブは、気化潜熱の小さい液体ヘリウムを効率良く送液するために、真空断熱二重管になっています。通常実験室でよく使われるトランスファチューブは、デューワー若くはクライオスタットに差込む部分とフレキシブルな部分の2ないし3分割出来るようになっていて、その接続はバイオネットと呼ばれる二重管の中に二重管を差込む構造になっています。デューワーに差込む側にバルブが付いているものも多く、また、バイオネット部に、差込むことによって開く中蓋が付いているものもあります。



極低温冷媒に関する機器の取扱い

トランスファチューブ

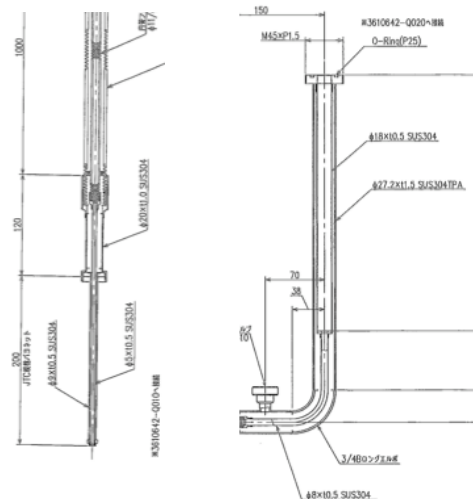
液体ヘリウムを汲出す際にはトランスファチューブをデュワーの差込み口に差込みますが、その前にトランスファチューブが乾いていることを確認した上で、チューブ内をヘリウムガスでブローして下さい。これは、チューブが水分や空気の固着により閉塞するのを防ぐためです。クライオスタット側も同様にして差込みます。最後にバイヨネットで両側のチューブを接続し、送液を開始します。

送液が終了したらチューブを差込み口から抜きますが、差込まれていた部分はヘリウムの沸点近くまで冷えていますので、革手袋を忘れずに着用して下さい。

極低温冷媒に関する機器の取扱い



3分割トラチューの写真
トラチューの図面



極低温冷媒に関する機器の取扱い

その他の周辺機器として、高圧ポンベについても触れておきます。

実験室では、液体ヘリウムデュワーの加圧にヘリウムガスの150kg/cm²ポンベを使っている場合が多いかと思えます。

このポンベは鉄製で、非常に頑丈に作られています。バルブの首の部分が弱点となっています。搬送時や保管時は、この弱点をカバーするためにキャップが取付けられていますが、ヘリウムポンベの場合使用時にはこのキャップを外さなくてはなりません。50kg強の重たいポンベが転倒してバルブ部を強打した場合、ネックが破損する可能性があります。ポンベは必ずポンベスタンド等に固定してお使い下さい。

よく使われている46.7Lポンベがフル充填(150kg/cm²)の状態では、単純計算(PVより計算)で約700kJのエネルギーを持っていることになります。これは、ポンベ自身が約1400mの上空から降ってくるのと同程度の破壊力です。少々極端な例えですが、それだけのエネルギーを秘めているということです。

極低温冷媒に関する機器の取扱い



ヘリウムポンベのバルブ保護キャップ



窒素ポンベのバルブ部分



ヘリウムポンベのバルブ部分

高圧ガスポンベは
ポンベスタンドに固定して
使いましょう



ヘリウムポンベのバルブ部分(使用時)

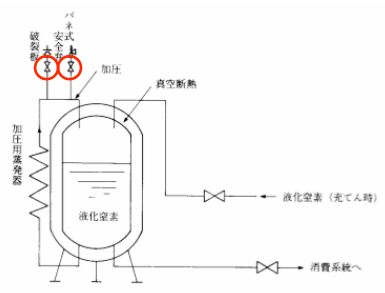
極低温冷媒による事故例

ここでは、極低温冷媒に関連した事故例を3件ご紹介します。

事故例1：液体窒素CEの破裂事故(1992年)

北海道の食品加工工場において、夜半、CEの液化窒素貯槽が破裂し、工場が半壊するとともに、半径約400m以内の工場等が損壊した。安全弁の元弁が閉止され、貯槽が密封状態となり、外部からの熱侵入により圧力が経時的に上昇し、1ヶ月以上経過してから破裂に至った。

発災当時現場付近は無人であったため人的被害は無かったが、物的被害は直接被害額約4億4千万円に及んだ。



極低温冷媒による事故例



(株)北海道冷凍食品流通センター

(株)鈴木総合食品



高圧ガス保安協会HPより

極低温冷媒による事故例

事故例2: 液体窒素による酸素欠乏窒息事故

•北海道大学の研究室内(低温実験室)で、停電中に室温を下げようとシーベルに入っていた液体窒素を室内に撒いた。このため室内の酸素濃度が低下し、助手と大学院生の合わせて2名が酸素欠乏で死亡した。

•NTT厚木研究所の研究室内で、小型容器に液体窒素を充填中に来客のため一時現場を離れた。その後現場に戻った時には容器から液体窒素が溢れており、室内が酸素欠乏状態であったために、作業者は酸素欠乏により死亡した。

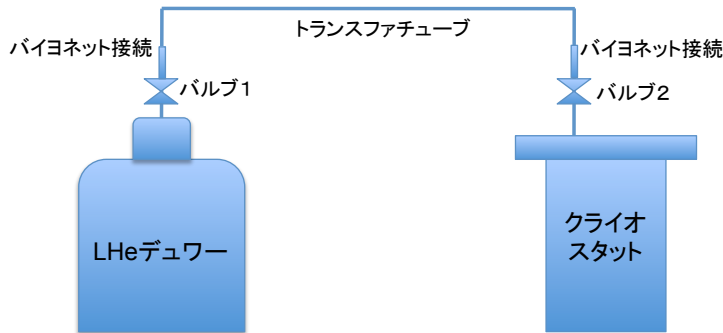
2件とも、狭い室内に液体窒素が放出されたことによる、酸素欠乏事故である。

極低温冷媒による事故例

事故例3: トランスファチューブの圧壊事故(2010年)

搬送用液体ヘリウムデューワーから実験用クライオスタットに液体ヘリウムの注液を行っていたが、注液に際して、一連のトランスファチューブの両端にバルブの付いたものを使用していた。注液終了後、トランスファチューブのクライオスタット側バルブおよびデューワー側バルブの両方を閉止したため、自然の熱侵入によりチューブ内に残された液体ヘリウムおよび極低温のヘリウムガスが蒸発、膨張し、チューブ内が経時的に加圧され、バイヨネット部のオス側の管に過大な外圧がかかり、座屈変形を起こした。幸い破裂には至らなかったため人的被害はなく、物的被害もトランスファチューブのみに留まった。メーカーによると、同種の管に80kg/cm²程度の圧力をかけた経験があるとのことで、管内はそれ以上の圧力になっていた可能性が高い。

極低温冷媒による事故例



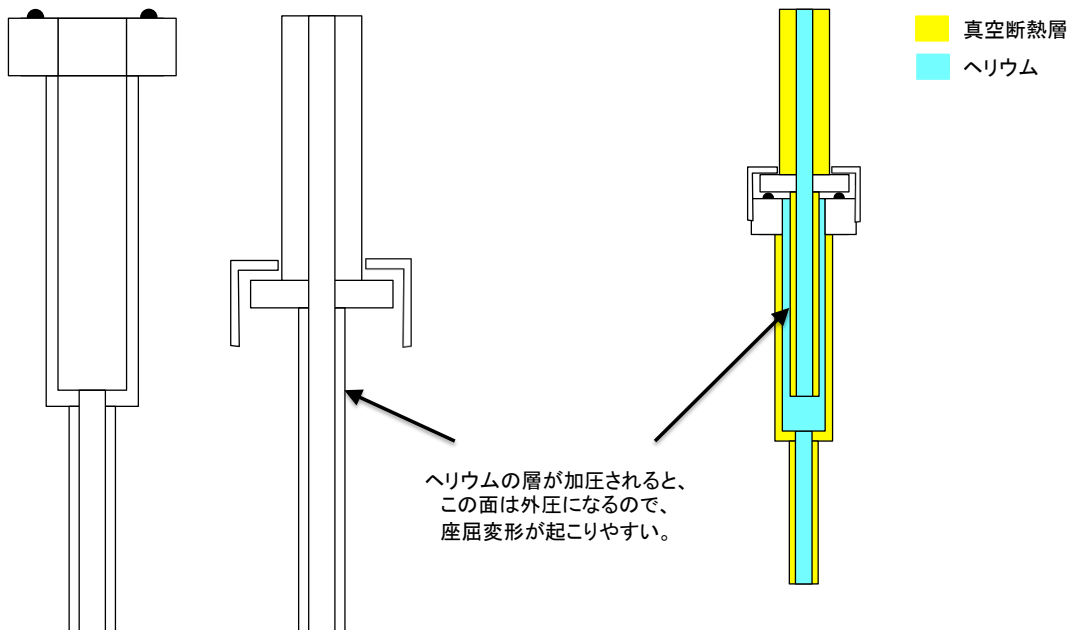
- トランスファチューブは中央のフレキホース部と両端のリジッド部に分れる構造
- リジッド部には共に送液を止めるためのバルブが付いていた
- 接続はバイヨネット方式

液体ヘリウムのトランスファ終了後、通常はフレキホース部を接続したままで、バルブ1を1/4回転開、バルブ2を全閉の状態にしているが、事故時は1/4回転開にしたつもりで、実際には開いていなかったと思われる。

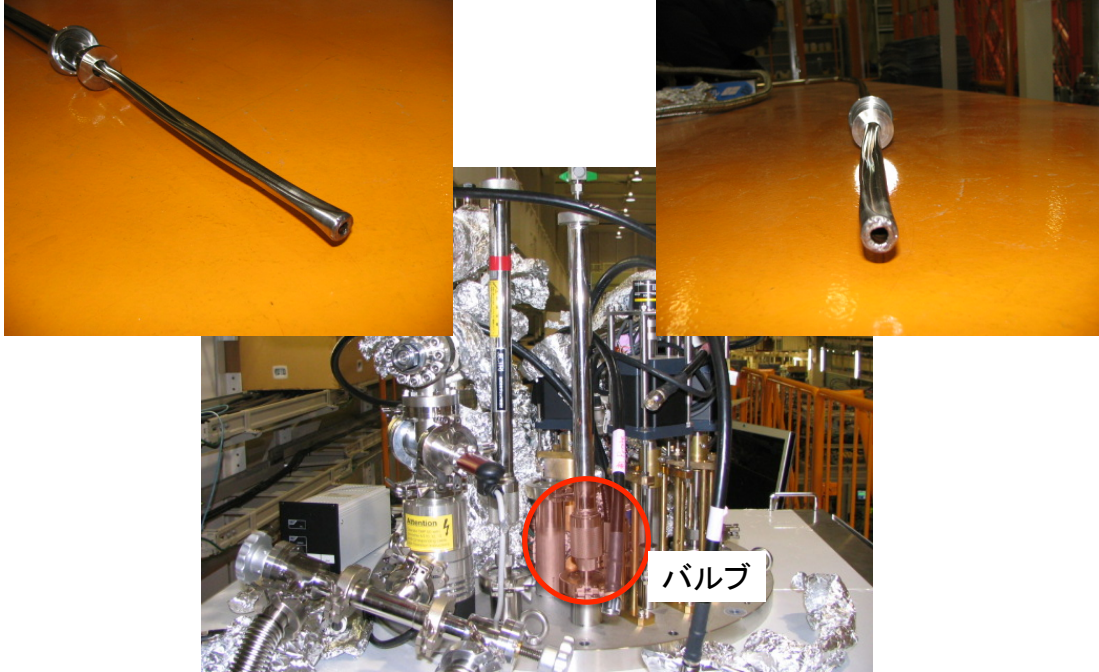
このケースでは構造的にバルブ1とバルブ2の間が密閉される可能性のある作りであるため、トランスファ終了後はバルブの微開と言う外見上確認の難しい不確かな処置ではなく、フレキホース部の少なくともどちらか一端のバイヨネット接続を抜いておくべきであった。また、根本的にはチューブの両端にバルブを設けたことが原因であるため、このような構造にならないように計画・設計段階で注意する必要がある。

極低温冷媒による事故例

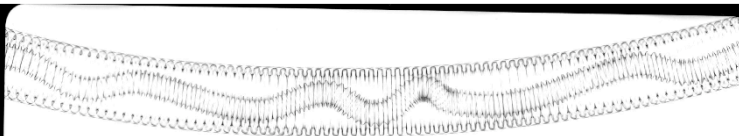
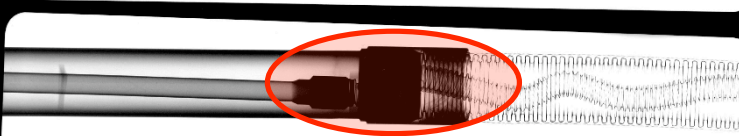

バイヨネットの構造



極低温冷媒による事故例



極低温冷媒による事故例

| | |
|--|-------------------------------|
|  <p>2010・10・9 ↑ 33-07328 RENKETU N04</p> | <p>トランスファチューブ 内部X-線写真</p> |
|  <p>33-07328 -KANTU N04 2010・10・8</p> | <p>フレキホース部のラセン管中央部</p> |
|  <p>33-07328 RENKETU N01 ↑ 2010・10・9</p> | <p>フレキホース部のラセン管端部</p> |
| | <p>フレキホース端部のパイヨネット部</p> |

まとめ

封止厳禁

極低温の液体や気体の封じ込めは、破裂事故の元です。蒸発ガスを逃がす経路を常に開いておきましょう。

加圧等のため密閉する必要のある箇所には、必ず安全弁を設けましょう。低温容器やクライオスタットは勿論、配管等も含めた全体で、どの部分からも必ず回収配管(ガスバッグ)か安全弁に通じる経路が開いていることを、常に確認する習慣を付けましょう。

保護具着用

極低温の液体や気体に触れると、数秒で凍傷になります。また、冷えた配管やトランスファチューブも危険です。作業時には必ず革手袋等の保護具を着用しましょう。

まとめ

液、ガスの吹き出し注意

容器、クライオスタットの安全弁やウイelsonシール(トランスファチューブ挿入口)等極低温ガスの吹き出す可能性のある場所の正面には、顔や体を近づけないようにしましょう。

酸欠注意

液体窒素が蒸発すると174倍もの体積になります。また、蒸発ガスは低温であるため床近くに溜まり、下から酸欠空気が形成されてゆきます。ピットなどの窪みは特に危険です。

人の安全が第一

安全第一です。万が一極低温のガスや液が噴出しても、慌てて噴出口を塞ごうとしてはいけません。落ち着いて状況を確認し、安全に噴出を止められる場合のみ噴出停止措置を行って下さい。そうでない場合は安全な場所で噴出が落ち着くのを待ち、安全を確認してから停止措置を行って下さい。