

3. 6 ヘリウムの資源

地球のヘリウム供給源は、ウラン系列の α 崩壊であり、最初に発見されたのもウラン鉱石の中からである。しかし、産業用に採取されているヘリウムはウラン鉱山やトリウム鉱山（シアース鉱山）に付随して産出されているのではなく、天然ガス中から採取されている。

地殻中で生成するヘリウムの多くが大気中に拡散するが、一部は、地下の天然ガスの中から高い濃度で発見されており、産業用に採取されるヘリウムは、これが資源となっている。ヘリウムは、天然ガスの副産品として生産されており、ヘリウム単独のガス井はない。

ヘリウムが地下資源として最初に発見されたのは米国である（1903年）。米国のカンザス州で石油掘削のためのボーリング中に不燃性のガスが発見され、その中に1.8%のヘリウムが含まれていることが判明、地下に大量のヘリウムが存在することが突き止められた。ラムゼーが、ヘリウムを発見したのが1895年である。ラムゼーが貴重なクレーペ石をやっと手に入れ、わずかな量のヘリウムの採取、分析に成功してから、10年もたたないうちに、大量のヘリウムが地下資源として見つかったのである。

表3-6-1に天然ガスに含まれるヘリウム含有量を簡単にまとめる。出典が複数あり、2008年の一般社団法人ロシアNIS貿易会の資料（2003年の米BLMのデータを含む）、経済産業省の報告書、1989年出版の文献などから引用するため、統一されたデータではなく、条件や表示法は揃っていない。ヘリウムの含有量は、ガス田によって様々であるが、当然のことながら、ヘリウムを採取している天然ガス中のヘリウム濃度は、空気中の濃度5ppmよりはるかに高い。

高い濃度のヘリウムが、偶然、天然ガス中に見出されたが、そのガス田は一部に限られる。同じ希ガスであり、放射性物質の崩壊によって生成されるアルゴンとヘリウムであるが、ヘリウムは、どこでも入手可能な空気に含まれるアルゴンとは正反対の極めて偏った資源となってしまった。

リンデ社などが天然ガス田からのヘリウムを分離したのが、産業としてのヘリウム生産の始まりとされている（1918年）。

20世紀初頭、ヘリウムは、発見されたばかりで、その産業利用は確立しておらず、市場も形成されていなかった。しかし、米国は、この新元素ヘリウムが将来、国家戦略物質になると考え、1925年にヘリウム法を制定した。

もしこのような施策がなければ、ヘリウムは天然ガス中に含まれる役に立たない

不燃性のガスとして捨てられることになってはいたはずであるが、米海軍が中心となってヘリウムの採取、精製が行われ、米国政府の国家管理下でヘリウムの採掘、備蓄、輸出規制が行われた。

表 3-6-1-天然ガス中のヘリウム含有量 (%) (出典は複数)

地域 (データの出处)	ヘリウム	メタン	窒素
米 BLM のデータ (2003 年)			
オクラホマ州			
キース	1~2.7		
パンハンドル	0.15~2.1		
ヒューゴトン	0.2~1.2		
パノマ	0.4~0.6		
ワイオミング州ライリー・リッジ	0.5~1.3		
欧州など (文献データ, "Separation of Gases", W.H.Isalski, 1989)			
ポーランド	0.4	56.0	42.75
オランダ	0.045	81.3	14.35
フランス	0.001	97.1	0.3
北海 (ルマン・バンク)	0.030	94.7	1.3
ドイツ (ヴストロ)	0.040	42.5	56.3
米国カンザス	2.000		23.0
米国テキサス (回廊地帯)	0.700	73.2	14.3
カタール	0.050		
ロシア (オレンブルク)	0.055		
ガスプロムの東シベリアのデータ (年 3 億 m ³ の生産ポテンシャル)			
ソピンスコーパイギンスコエ (エヴェンキ)	0.58	65.20	25.2
ヤクーチャ (年 1.5 億 m ³ のポテンシャル)			
チャヤンディンスコエ	0.58	84.45	7.62
ニジネハカキンスコエ	0.50	89.57	4.00
スレドネーボトゥオピンスコエ	0.41	86.36	4.18
タアスーユリャフスコエ	0.39	85.87	5.66
ヴェルフネエーヴィリユチャンスコエ	0.17	85.33	8.50
イルクーツク州			
ドゥリシミンスコエ	0.26	78.03	3.74
コビクタ	0.26	90.34	1.55
空気中	0.00052		78.1

当時は、飛行船は、水素ガス浮揚式が主流であったが、米国ではヘリウム浮揚式飛行船が建造された。水素の方が飛行船の浮揚ガスとしての浮揚力が大きいのが、米国では、取り扱いが容易なヘリウムが使用されたのである。

有名な飛行船ヒンデンブルク号（ドイツ・ツェッペリン社）の事故（1937年）以降、水素ガス浮揚式飛行船は建造されなくなった。

米国ニュージャージー州で起こったヒンデンブルク号の事故は、水素ガスが原因ではないが、衝撃的な映像が世界に発信され、水素が危険なものというイメージが広まってしまったことから、客船に使用できなくなったのである。そして、第二次世界大戦の勃発とともに無防備で危険な水素浮揚式飛行船は全て廃止されてしまった。

米国は、ヘリウムガスを独占し、ツェッペリン型飛行船をヘリウム浮揚式で運用したが、悪天候による事故などによって、ヒンデンブルク号よりも多くの犠牲者を出した。水素飛行船が危険な乗り物と思われたことがあるが、結果だけを見るとヘリウム飛行船も危険な乗り物であった。

ヒンデンブルク号の事故をきっかけに、米国も硬式飛行船から撤退、飛行船の時代が終焉して航空機による輸送が主流になっていった。シャルルが実用化し、様々な研究に活躍した水素気球は、大型の飛行船にまで発展していたが、現在は水素気球も大型の硬式飛行船も建造されることはない。空気の浮力を利用した空の乗り物は、用途を限定されたヘリウム浮揚の小型の軟式飛行船とスポーツ・娯楽用の熱気球だけである。

ヘリウムはその後、大きな需要や産業利用がないままであったが、米国では、冷戦や宇宙開発競争などを背景に、ヘリウムの国家管理を続けた。

ヘリウムの生産は、ビジネスとはならなかったが、米国鉱山局（USBM、現在は米国土地管理局、BLM, Bureau of Land Management）は、民間の天然ガス精製工場からヘリウムの回収を続けた。

天然ガスの採掘・販売は、民間のガスビジネスであるが、ヘリウムは国家管理されてきたため、ヘリウムの関連資料には、このBLMという名前が頻繁に出てくる。

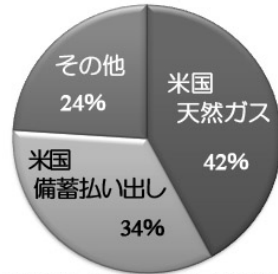
もし、何もしなければ、天然ガス中のヘリウムは、利用されないまま空気中に拡散してしまうが、米国が法律を作り、国家管理を行ったため、天然ガスから回収された大量のヘリウムの備蓄が可能となった。

おそらく純粋なヘリウムであれば、これを漏洩しないように気密性を保った巨大な貯槽を作ることは経済的に困難であったと思われるが、米国では、窒素ガスを含む「粗ヘリウムガス」を、特殊な地層を利用した広大な地下施設に貯蔵、莫大な量のヘリウムを長期に渡って備蓄することが可能になった。

飛行船が廃止された後、ヘリウムの用途開発が進み、溶接用、半導体産業用などにヘリウムの利用が広がった。天然ガス田からのヘリウムは備蓄されるだけでなく、精製され、米国から世界各地に輸送・供給されるようになった。

図 3-6-1 に、2012 年の世界のヘリウムの生産量を示す。

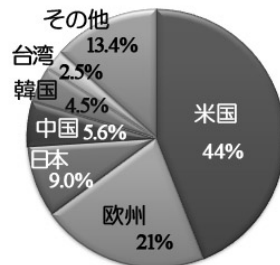
天然ガスからのヘリウムの直接生産と備蓄しておいたヘリウムの払い出しによって、ヘリウム供給が行われるようになり、現在のヘリウム市場が出来上がっている。全体の 76%を米国が供給しているが、備蓄ヘリウム払い出しは 34%を占める。



2012年ヘリウム生産量1.74億 m^3

図 3-6-1-世界のヘリウム生産

図 3-6-2 に世界のヘリウム市場規模を示す。米国、欧州、日本の市場が大きいが、半導体産業に力を入れている、中国、韓国、台湾の市場も大きい。多くの天然ガス田は、気密性の高い岩盤の中にメタンを中心とした可燃性ガスが貯留されているが、天然ガスとひとことでも、「合成ガスではない天然に存在する可燃性ガス」を総称して呼んでいるため、その成因も組成も様々である。



2010年ヘリウム市場1.6億 m^3

図 3-6-2-世界のヘリウム市場

地殻中のウランから発生したヘリウムの多くは、大気中に拡散し、窒素や酸素に混じって、空気の成分として 5ppm の濃度で存在しているが、一部のヘリウムは、大気中に拡散せずに、天然ガス中の不燃性の不純物として、混合ガスの状態で地下に留まっており、その濃度は、空気中の濃度よりも高く、空気から回収するより、はるかに効率のよい資源として存在している。

採算性という点では、ヘリウムの含有量が多い天然ガスが有利であるが、BLM では 0.3%以上のものを「ヘリウム含有天然ガス」、それ以下は「ヘリウムを含まないメタンガス」として取り扱う。なお、窒素含有量が多い場合は、ヘリウムと同時に窒素も製品として回収されることもある。

表中のポーランドのガス田は、ヘリウム濃度が、0.4%と低いが、12.5 万 m^3/h のガスから 500 Nm^3/h のヘリウムを回収でき、これは、当時の西ヨーロッパのヘリウム消費量に匹敵したという。現在、ロシアではオレンブルグ工場のみが稼働しているがヘリウム含有量は 0.055%とかなり少ない。これに対して東シベリアのガス田のヘリウム含有率はかなり高い。

天然ガスに含まれるヘリウムの濃度によって採算性が大きく異なるため、埋蔵量

は、可採埋蔵量とベース埋蔵量に分けて調査されることになっている。

図 3-6-3 にヘリウムの可採埋蔵量を示す。

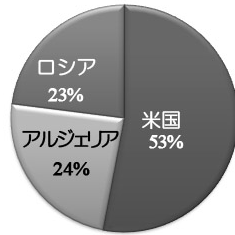
米国地質調査所 (USGS) の公表値によると、現在の市場価格で技術的・経済的に採算がとれる「可採埋蔵量」は、濃度 0.5~3%のヘリウムを含む天然ガスとされ、75 億 m³ と推定されている。53%が米国、24%がアルジェリア、23%がロシア、この3か国以外のものは、詳細不明とされている。

図 3-6-4 に示す「ベース埋蔵量」は、経済性を考慮せずに技術的に採取可能なガス田を含んだもので、合計 490 億 m³ と推定されている。

この場合も米国が 41%、アルジェリア 17%、ロシア 14%と3か国が大きいが、カタール 20%、その他にカナダや中国などが含まれる。ヘリウムの消費量の増加や、新たなガス田の稼働、埋蔵量の変更など先行き不明な点は多いが、現在の世界のヘリウム消費量から単純に計算すると、ベース埋蔵量は 288 年分になる。

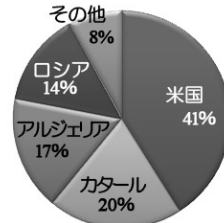
近年注目されているカタールの天然ガス中のヘリウム含有量は 0.05%と米国のガス田に比べるとかなり少ないが、ガス田の生産規模が大きいこと、天然ガスの多くが液化されて LNG として出荷されていることなどから採算の確保が可能とされ、既に生産が始まっている。カタール I プロジェクトでは、LNG トレイン 8 基からヘリウムを回収、年産 1940 万 m³、カタール II プロジェクトでは、LNG メガトレイン 6 基から年産 3610 万 m³ と計画されている。

図 3-6-5 に 2003 年の米国のヘリウム埋蔵量の内訳を示す。米国のヘリウムガス田が徐々に減産に向かっている中で、ワイオミング州のライリー・リッジは安定期に入っており、埋蔵量としてもワイオミング州の割合が多い。



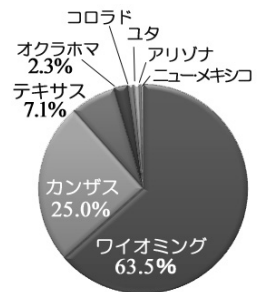
ヘリウムの可採埋蔵量 75億m³

図 3-6-3-ヘリウムの可採埋蔵量



ヘリウムのベース埋蔵量 490億m³

図 3-6-4-ヘリウムのベース埋蔵量



96030Mcf (14.65psia 60°F)

27.19 億 m³ 6.9kPa 15.6°C

米国のヘリウム埋蔵量

図 3-6-5-米国のヘリウム埋蔵量 (BLM2003 年)

日本は、これまで大半を米国からの輸入に頼ってきたが、今後は、ヘリウム含有量の高いロシア東シベリアガス田での生産も期待されている。

ヘリウムの産出は、米国に偏っているが、さらにカンザス州、オクラホマ州、テキサス州西部の地域のガス田に限定されている。また、ヘリウムの含有量が多いといっても3%以下であるから、ヘリウムだけの生産設備は存在せず、天然ガスの生産が行われないとヘリウムも生産されないという経済的な仕組みがある。

したがって、もし石油や天然ガスの価格が低迷して、この地域の天然ガスの生産が落ちるとヘリウムも生産されなくなるということになる。シェールガスのような天然ガスの生産が増え、その分ヘリウム含有ガス田の生産量が落ちるとヘリウムの生産量も落ちることになる。空气中に1%弱含まれるアルゴンは、深冷空気分離装置における酸素と窒素の副産品であるため、酸素や窒素の需要が落ちればアルゴンも生産ができなくなる。ヘリウムも天然ガスの副産品であり、それ自体の需給関係だけでは、簡単に生産量を決めることができない構造になっている。

表 3-6-2-現在の主なヘリウム生産地

国	地域・ガス田	年産千万 m ³	備考
米国		142,000	世界の生産の80%が米国
豪州	ダーウィン	4,200	2010年稼働
カタール	カタールI	19,400	2005年稼働
	カタールII	36,100	2013年稼働
	カタールIII		計画中
アルジェリア	スキクダ	16,600	ヘリウム精製液化プラント。 液体ヘリウム 2,233Nm ³ /h、 液体窒素 3,334Nm ³ /h、ガス窒素 1,334Nm ³ /h
	アルツー	16,600	ガスバイパスライン整備に伴い低稼働
ポーランド	オドラヌフ	2,800	かなり小規模となっている
ロシア	オレンブルク	6,400	現在ロシアで唯一の工場。縮小傾向
	東シベリア	開発計画中	ヘリウム含有率が高い。

ヘリウムは、その特殊な需給の仕組みによって市場が形成されており、過去に何度か需給逼迫の事態が生じている。2002年、米国の主要29港のロックアウトによりコンテナ船の遅延が発生。2007年には、BLMの天然ガスパイプラインの故障とエクソン・モービルの精製工場のトラブルが重なり供給制限が起こった。この時は、ヘリウムから窒素を除去するPSA装置や粗ヘリウムの二酸化炭素除去装置が故障したため半年間に渡って減産が行われた。ほぼ同様のトラブルが2011年にも発生、2012年にもBLMとエクソン・モービルの定修トラブルや港湾ストライキなど

でヘリウムの減産が生じている。度重なるトラブルだけでなく、米国政府のヘリウム事業の民営化へ向けて貯蔵ヘリウムの備蓄払い出し停止計画など、不安定要因があって、世界的なヘリウム供給リスクが認識されるようになっている。

表 3-6-2 に現在の主なヘリウム生産地を示す。

表 3-6-3 にヘリウムとその他の希ガスの特徴をまとめる。

表 3-6-3-希ガスの特徴

希ガス	原子番号	名前の由来	同位体数	安定同位体数	沸点 K (1atm)	特徴、化合物、利用例
ヘリウム	2	太陽	10	2	4.22	水素化ヘリウムイオン
ネオン	10	新しい	19	3	27.07	ヘリウムネオンレーザー
アルゴン	18	不活性	24	3	87.30	フッ素水素化物 アルゴンエキシマレーザー
クリプトン	36	隠れる	31	5	119.93	フッ化物、包接化合物
キセノン	54	馴染まない	38	9	165.03	安定同位体が多い。
ラドン	86	ラジウムから生まれる	34	0	202.00	安定同位体がない。 フッ化物がある。

表 3-6-4 にヘリウムとアルゴンの比較を示す。

表 3-6-4 アルゴンとヘリウムの比較

	アルゴン	ヘリウム
空気中の濃度	9,340ppm	5.24ppm
空気分離における 圧縮空気中の量 (年間・日本)※	5 億 3,000 万 Nm ³ (94.5 万トン)	30 万 Nm ³ (54 トン)
日本の年間消費量	2 億 4,000 万 Nm ³ (42.8 万トン)	1,500 万 Sm ³ (2,600 トン)
世界の消費量		1 億 7,000 万 Sm ³
起源	⁴⁰ K の EC 崩壊 (軌道電子捕獲による ⁴⁰ Ar の生成)	ウラン系列 (²³⁸ U) の α 崩壊に よる ⁴ He
原料	空気中に 1% 近く存在	空気中にはごく微量。一部の 天然ガス中に微量含まれる
製造	空気分離。基本的にはどこでも生産 が可能。	天然ガスから分離精製。生産 地は限定される。
備蓄	セパレートガスは基本的に大量在庫 を持たない。	大量の備蓄とその払い出し量 が市場をコントロール
貯蔵	液体アルゴンとして貯蔵	米国では粗ヘリウムを地下備 蓄。基本的には長期保存は困 難
輸送	液体アルゴンあるいは高圧ガス容器 (シリンダー)	長距離輸送は専用の液体ヘリ ウムコンテナを使用。小分け は高圧ガス容器。
消費	酸素・窒素は地産地消、アルゴンも 基本的には生産地の近隣で消費され る。	天然ガスはパイプライン輸 送。 ヘリウムの生産地は限定さ れ、消費地から遠隔。
埋蔵量***	空気中に 72 テラトン、40 ペタ Nm ³ (空気中の酸素量を 1300 テラトン =910 ペタ Nm ³ として空気の量を 4330 ペタ Nm ³ と推定)	天然ガス中の可採埋蔵量：75 億 Nm ³ / (3 カ国) 天然ガス中のベース埋蔵量： 490 億 Nm ³ 空気中に 22 テラ Nm ³ 、左の表 の空気の量から推定
枯渇性 (日本の消 費量との比較、生 成速度は考慮せ ず)	17 万年分。基本的に無尽蔵。	天然ガス中のヘリウム 可採埋蔵量は 500 年分 ベース埋蔵量は 3200 年分
枯渇性 (現在の世 界の消費量との比 較)	3 万年分	天然ガス中のヘリウム 可採埋蔵量は 44 年分 ベース埋蔵量は 288 年分 空気中におよそ 13 万年分

※ 経済産業省発表の酸素の年間生産量 128 億 Nm³ を生産する時に 570 億 Nm³ の原料空気を圧縮するものとして計算。(酸素の生産量と販売量の統計上の数値はかなり異なるので、ここでは政府統計資料の生産量を使用) Sm³ は 15°C の時の体積

3.7 ヘリウムの製造

天然ガス中のヘリウムは、原料の組成が様々であることと生産地が限られているため、その回収・分離精製技術はあまり広くは知られていない。

およそ図 3-7-1 のようなプロセスで回収されている。原料天然ガスを前処理しコンデンセートと CO、水を除去、コールドボックスの中の分離装置でヘリウムを蒸留分離して粗ヘリウムを回収、残りを天然ガスパイプラインに戻す。

粗ヘリウムを生産する分離装置や粗ヘリウムからヘリウムを分離精製する装置は、原料の組成やガス田の設備などの種々の条件によってそのプロセスが異なる。

図 3-7-2 に、天然ガス中の窒素濃度が低い場合の粗ヘリウム製造プロセスの例を示す。乾燥した原料天然ガスを熱交換器で冷却、重い炭化水素がコンデンセートとなって分離され、さらに冷却と膨張弁、(気液)分離器によってメタンを除去、蒸留塔でほとんどのメタンを除去して、粗ヘリウム(窒素とヘリウムの混合ガス)を製造している。ヘリウムは、単独では液化が難

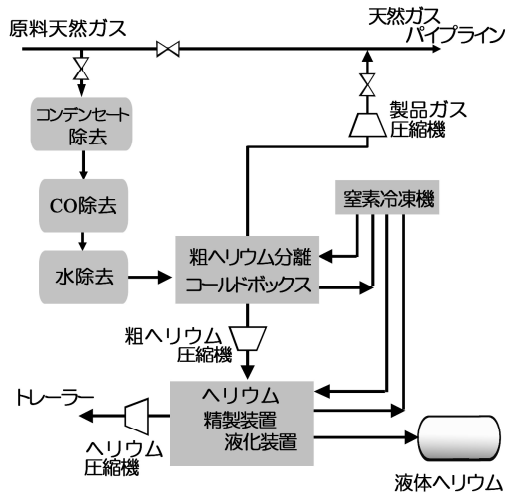


図 3-7-1-天然ガスからのヘリウムの回収

しいガスとして知られるが、混合ガス中のヘリウムは窒素やメタンとの間に気液平衡関係があり「非凝縮性ガス」ではないから、窒素やメタンを選択的に液化してヘリウムだけを取り出すということとはできない。ヘリウムの濃縮・回収には蒸留塔が必要である。表 3-6-2 のポーランドの天然ガスのように窒素の含有量が非常に多いプロセスでは、粗ヘリウムの製造にダブルカラムプロセスが用いられ、窒素も製品として回収されている。

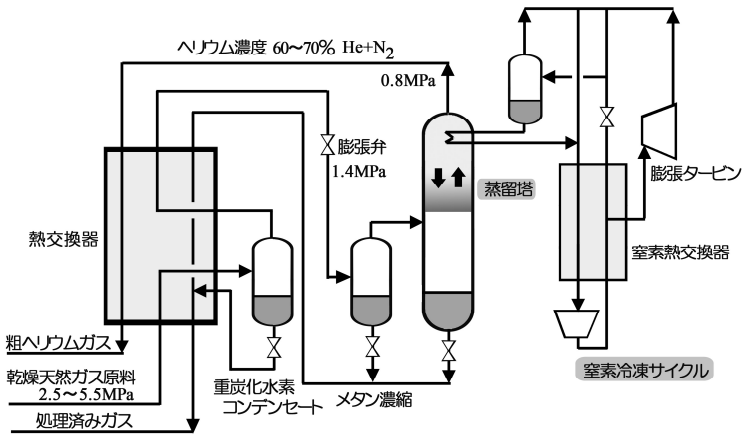


図 3-7-2 窒素濃度が低い天然ガスからの粗ヘリウム製造

3. 8 ヘリウムの貯蔵・輸送

欧米やロシアでは、地下の空洞にガスを貯蔵することが広く行われており、夏場に生産過剰となった天然ガスを地下に貯蔵し、冬場に払い出すということが日常的に行われている。

主要国では、エネルギー安全保障のために、2~3 か月分の天然ガスを地下備蓄している（大規模備蓄施設の数米国 400、欧州 140）。これらの施設は地上で見られるガスホルダーとは規模が大きく異なり大量のガスを貯蔵・備蓄している。

地下の貯蔵施設は、地震振動が地上よりも小さく安全性が高いため、日本向けのシステムと思われ、石油備蓄基地や LPG 備蓄基地における地下貯蔵施設による備蓄の実績があるが、建設コストがかかることもあって、国策で整備されている石油備蓄基地でも採用数が少ない。日本国内の天然ガスに関しては、6 施設あるが、いずれも小規模であり、法律によって輸入ガスは貯蔵ができないため、備蓄は行われていない。（鉱山法によって国内で生産された天然ガスは資源としての貯蔵は可能であるが、輸入された天然ガスは工業製品とみなされるため貯蔵ができない。ほとんどの天然ガスを輸入している日本では地下施設による備蓄は不可能）

欧州・ロシア、米国では、電力網などと同様に重要なライフラインとして大規模な天然ガスパイプラインが整備されているため、地下ガス貯蔵システムが発達している。

しかし、ヘリウムは、極めて漏れやすいガスである。ヘリウムの漏れやすさは、よく知られており、ヘリウムリークディテクタによる気密検査もよく知られている。したがって、ヘリウム単独では、天然ガスのような地下貯蔵は難しい。液体ヘリウムの温度は非常に低温であるため、これを大量に長期保存することは非常にコストがかかり、液体ヘリウムの大量備蓄は不可能である。

通常は、ヘリウムの貯蔵は高圧ガス容器で行われるが、液体に比べるとかさばるため、これも大量備蓄は難しい。しかし、米国のテキサス州クリフサイド地区にある粗ヘリウム地下貯蔵施設では、「プッシュ・ドーム」と呼ばれる特殊な地層を利用してヘリウムガスの長期・大量備蓄が実現している。

混合ガスである空気の酸素や窒素は勝手に分離しないので、低地でアルゴンが濃くなったり、高地で酸素が薄くなったりしないことを示したが、窒素-ヘリウムの混合ガスである「粗ヘリウム」も、ヘリウムだけが、勝手に分離して漏洩・散逸することがない。純粋のヘリウムで大量に保有するよりも粗ヘリウムの方が貯蔵が楽であり、必要に応じて取り出して分離・精製すればよいということになる。

米国科学アカデミーの資料によると、クリフサイド・フィールドの地層は、北と東が水面で遮断、南と西が多孔性尖滅トラップというガスの移動を抑制する地層で遮断されており、巨大な天然の貯槽を利用したヘリウムの長期備蓄が行われている。ガスの地下貯蔵では、出し入れができないクッションガス（内部の圧力を保持している残ガス）と出し入れができるワーキングガスというものがあり、ワーキングガス量が実質の貯蔵量になるが、ヘリウム貯蔵施設では、注入井から粗ヘリウムを注入すると中の天然ガスが押し出されてヘリウムが貯蔵される構造になっており、長期に渡って備蓄・払い出しが行われている。

米鉱山局が石油技術誌（1967年）で示したデータによると、クリフサイドフィールド・ヘリウム貯蔵庫の政府所有地は50,000エーカー（20.2km²）、1929年の稼働開始時の貯蔵庫の圧力は817psia（約56bar）となっている。極めて巨大なガス貯蔵庫である。東シベリアでも大規模なヘリウム生産が計画されているが、この中にも、地下ヘリウム貯蔵施設が検討されており、ガスの大量貯蔵には、大規模地下貯蔵が欠かせない技術となっている。

天然ガスから回収された粗ヘリウムガス、あるいは備蓄（払い出し）粗ヘリウムガスを原料として、ヘリウム精製装置によって高純度ヘリウムが製造されている。

ヘリウムの生産地は限定される一方、消費地は世界各地に広がるため、長距離輸送が必要であり、通常は、高压ガスではなく、液化して輸送されるため、ヘリウム精製プラントには、出荷用のヘリウム液化装置が含まれる。

ほとんどのヘリウムを米国からの輸入に依存している日本では、米国のヘリウム精製プラントで製造・液化されたヘリウムを船舶輸送で輸入しており、粗ヘリウムからのヘリウムの分離・精製・液化→米国内を陸上輸送→コンテナ積み出し・海上輸送→日本国内揚陸→ヘリウムのガス化・小分け充填、という行程（工程）でヘリウムが日本国内に流通している。液体ヘリウムの温度は、液体窒素や液体酸素よりもはるかに低温であり、輸送中に冷凍機を使用しないため、深冷空気分離装置のコールドボックスに用いられる常圧パーライト断熱やCEに用いられる真空パーライト断熱とは異なる特殊な断熱構造を持つヘリウム専用容器（ヘリウムコンテナ）が使用されている。

図 3-8-1 は、液体ヘリウム専用コンテナである。



図 3-8-1-11,000 ガロン・ヘリウムコンテナ
（液体ヘリウムの輸送用容器）

出典：大陽日酸(株)Web

長さ約 12.2m、液体ヘリウムの最大充填量は 36.67m³ (9,686US ガロン、容器の容積は 40.74 m³)、高真空多層断熱構造で、液体窒素のシールド層があり、液体窒素タンク容積は 1.65m³、液体ヘリウムへの侵入熱量は 7.5W と小さい。ヘリウムの無放出断熱保持時間は 40 日である。

空気の液化プロセスのところで示したように、ヘリウムは JT 膨張の逆転温度(反転温度)が低く液化が難しく、かつては、本当の永久気体(液化しない気体)とされていた。

図 3-8-2 にヘリウムの逆転温度(反転温度)と圧力の関係を示す。横軸は温度、縦軸は圧力で、図の曲線の内側で JT 係数が正となり、等エンタルピー膨張で温度が下がり、外側は JT 係数が負となり、等エンタルピー膨張で温度が上がる領域である。

最高逆転温度は、約 43K と非常に低く、少なくともこの温度よりも低い温度から膨張させないと温度は下がらないため、なかなか液化ができなかったということである。

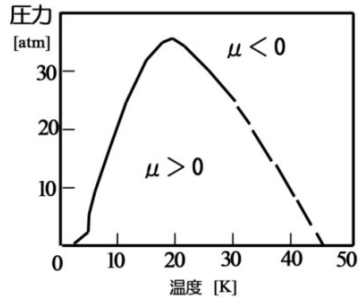


図 3-8-2-ヘリウムの逆転温度と圧力

図 3-8-3 に、その他のガスの逆転温度と圧力の関係を示す。

目盛は両対数で示している。窒素の場合、一般的な装置の温度と圧力が、逆転温度曲線の内側にあるため、通常では、等エンタルピー膨張による温度低下現象を利用できる。水素では、曲線が窒素よりもかなり左の方にあり、予めかなりの低温にしておかなければ、等エンタルピー膨張で温度が下げることができない。

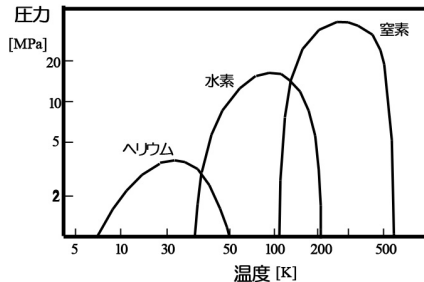


図 3-8-3-その他のガスの逆転温度と圧力

図 3-8-4 に圧力 1atm の時のジュール=トムソン係数 (JT 係数) と温度の関係を示す。窒素やアルゴンの JT 係数が負になるのは、かなりの高温であるから、通常の使用では、膨張によって温度が上昇する状況は観測されない。

逆転温度以下で、JT 膨張を行うと分子間力に抗して分子間平均距離が増大するため、運動エネルギーが小さくなり温度が低下する。これが、通常、経験する膨張弁によるガスの温度低下である。

これに対して、ガスの温度が、逆転温度よりも高い場合は、温度が高いために分子の押し合う仕事が増え、膨張によって分子間の距離が広がった時に、逆に運動エネルギーが大きくなり、温度が上がるということになる。ヘリウムの場合、その温度が非常に低く、液化しにくいので最後まで残った永久ガスであった。

理想気体には、JT 効果がないことを示したが、理想気体は、分子間力がゼロなので、JT 効果がないだけでなく、液化も固化もせず、ずっと気体のままである。

もちろん、理想気体は実在せず、ヘリウムも 4.22K (-268.93 °C、1atm) で液化する。

ここまで、状態図の上で液化領域にあれば、窒素や酸素のような気体も液化するというを示してきたが、液化は、実在気体の分子間力によって説明される。

分子間の結合のうち、結合、電荷、静電気を除く結合をファンデルワールス結合と呼び、分子間に働く力のうち斥力を除く引力をファンデルワールス力と呼ぶ。ガスの液化が起こるのは、このファンデルワールス力（ほぼ分子間力と同義）によって説明される。ファン・デル・ワールスは実在気体の研究からこの力を見出し、実在気体は液化する。

ファンデルワールス力の起源は、①双極子・双極子相互作用②双極子・誘起双極子相互作用③誘起双極子・誘起双極子相互作用と3つある。

①双極子・双極子相互作用

極性分子（水、アンモニアなど）と極性のない分子（水素、メタンなど）では、物性がかかなり異なるので、分子間力の大きさをイメージすることができる。共有結合の分子を構成する原子間では、価電子が共有されて分子が作られるため、全体の電荷は中性になるが、原子の位置が偏っている分は極性となるため、分子間に強い引力が生じる。水のように強い極性を示す分子の分子間力が強いことが、水の持つ様々な特性から理解できる。水の分子と水の分子の間には強い相互作用

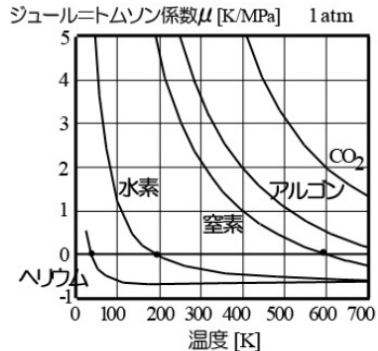


図 3-8-4 ヘリウムと他のガスの JT 係数

が働く。

②双極子・誘起双極子相互作用

極性のある分子と極性のない分子の間では、極性のある分子によって極性のない分子に極性が誘起されて相互作用が起こる。

③の誘起双極子間の相互作用は、

ロンドン力と呼ばれる小さな相互作用である。

ロンドン力は、窒素やメタンのような無極性の分子間では主要な引力であり、アルゴンやヘリウムのような希ガスの原子間では唯一の引力となる。

この誘起双極子は、分子の量子論的ゆらぎによって一時的に生じる電気双極子であり、完全に対称にみえる希ガスであっても電子の分布が一様でない確率が存在するため、ロンドン力が生じる。もし、ロンドン力がなければ、希ガスどうしには分子間力が働かず、単独では液化することができないことになる。

19世紀末にガスの液化が研究された時、なかなか液化されない気体、酸素、窒素、水素などが永久ガスと呼ばれたことがある。熱力学や物性の研究によって、臨界点の存在がはっきりしてから、酸素や窒素は液化されたが、逆転温度がかなり低い、水素、ネオン、ヘリウムは容易に液化されず、本当の永久ガスとされていた。その後、逆転温度の存在が分かっただけからは、酸素を液化（1883年、ヴルブレフスキ）、液体酸素で水素を予冷して水素を液化（1898年、デュワー）、液体水素でヘリウムを予冷してヘリウムが液化され（1908年、オネス）、ついに永久ガスはなくなった。これは、100年以上も前の話なので、永久気体という言葉を知らない世代も多いはずである。

その後、フリッツ・ロンドン（ドイツ）が、分子間力の量子論的取扱いによってロンドン力を見出した（1927年）。ロンドンはその後、英仏米と移り、主に米国で超流動などの超低温研究を行っている。

大きい分子の方がロンドン力が強いので、クリプトンやキセノンの分子間力は大きく、ヘリウムやネオンの分子間力は小さく、ヘリウムが最も液化しにくい。ロンドン力は分散力とも呼ばれるが、これは電子の存在確率が分散することから来ており、分散＝斥力ではなく、分散力＝分子間力＝引力であるので注意が必要である。

現在実用化されているヘリウム液化装置は、液体酸素で水素を冷却してヘリウムを液化するというのではなく、液体窒素、熱交換器、循環圧縮機、タービンなどを用いたプロセスが用いられている。

3.9 ヘリウムの特異な性質と超低温

液体ヘリウムには、量子効果が巨視的に現れる超流動（カピッツァ、1937年）があり、その特異な振る舞いがよく知られている。ヘリウムの特異な性質は様々な書籍に著されているので、ここでは簡単な整理をしておく。

図3-9-1にヘリウム（ ^4He ）の状態図を示す。

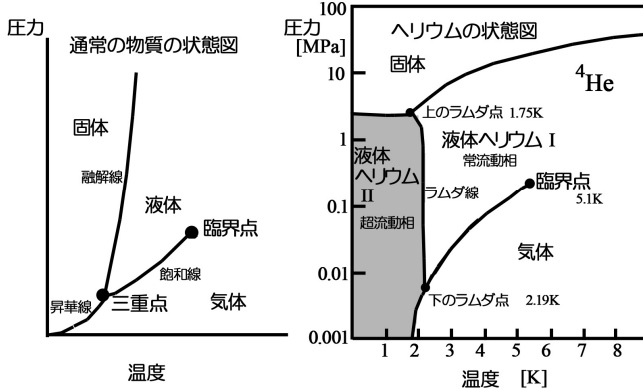


図3-9-1-ヘリウムの状態図（ ^4He ）

左側の図は、通常物質の状態図、右側がヘリウム（ ^4He ）の状態図である。

気体-液体-固体の3つの状態が共存する点が三重点であるが、ヘリウムには通常物質にあるような三重点がない。3つの相が共存するという定義であれば、三重点がないのではなく、逆に三重点が二つあることになるが、これを（2つの）ラムダ点と呼ぶ。

ヘリウム（ ^4He ）には液相が2つあり、液体ヘリウムI（常流動相）と液体ヘリウムII（超流動相）がラムダ点を結ぶラムダ線をはさんで存在する。

ヘリウムには、低圧の状態では固相が存在せず、理論的には、絶対零度でも加圧しないと固体にはならない。

液体ヘリウムIIは、超流動性（粘性がない）と超熱伝導性（全く異なる熱伝導機構により熱伝導率が銅の100倍以上になる）がある。

粘性がないため、薄膜流が起り吸着膜内を液体が登り、非常に大きな熱伝導のために沸騰が起こらないといった特異な現象が起こる（壁面を加熱しても熱がすぐに伝わるため蒸発面から蒸発し、沸騰が消失する）。

「量子」というのは、しばしば、我々の常識では考えられない振る舞いをするが、

液体ヘリウムでは、これが巨視的な現象として現れるため、観測ができるということである。

表 3-9-1 に超低温状態を作り出す主な冷却方法を示す。

低温を作り出す方法としてよく知られる方法には、冷媒を用いた冷凍機（フロン冷媒、アンモニアなどの冷媒を用いた冷凍サイクル）による方法があり、ガス自身の温度が変化するJT 膨張やタービン膨張を用いた冷凍サイクルなどがあるが、さらに低温になると、特殊な仕組みを用いた冷却法が用いられる。

熱音響冷凍、パルス管冷凍、ソープション冷凍、蓄冷式冷凍（ギフォード・マクマホン冷凍、スターリング・サイクルなど）、磁気冷凍など、実に様々な冷凍方法がある。

ヘリウムは、その液化温度が非常に低いというだけでなく、ヘリウムの特異な物性を利用して極めて低い温度を達成する冷凍機に使用されている。

液体ヘリウムの同位体を用いた、 ^3He - ^4He 希釈冷凍法による「希釈冷凍機（ダイリュション冷凍機、DR）」という超低温冷凍機がある。

フリッツ・ロンドンの弟、ハインツ・ロンドンによって発明され（1951年）、現在も超低温の研究などに利用されている。

図 3-9-2 に二つの液体ヘリウム同位体の状態図を示す。液体ヘリウムの二つの同位体は、 ^4He がボース粒子（ボース・アインシュタイン統計に従う粒子、ボソン）、 ^3He がフェルミ粒子（フェルミ・ディラック統計に従う粒子、フェルミオン）である。

表 3-9-1-超低温の冷却方法

到達温度	冷却方法
160~40K	パルス管冷凍機
77K	液体窒素
10~3K	蓄冷式冷凍機（蓄冷材によって到達温度が異なる）
4.2K	液体ヘリウム ^4He
1K	液体ヘリウム ^4He 減圧排気
0.3K	液体ヘリウム ^3He 減圧排気（ ^3He には超流動がない）
5mK	^3He - ^4He 希釈冷凍
~0.1mK	常磁性体（核スピン）の核断熱消磁冷却

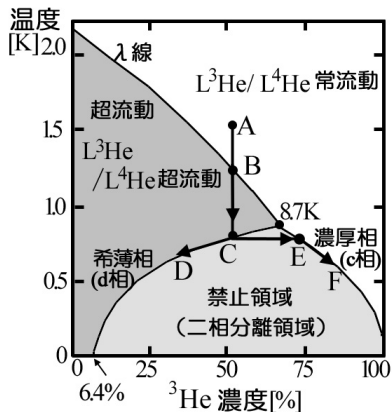


図 3-9-2-液体ヘリウム同位体の状態図

図の A 点にある液体ヘリウム（同位体混合物）を冷却していくと、B 点で超流動 ^4He 中に ^3He が溶けた状態となる。さらに温度が下がると二つの同位体（液体）は、混合できない禁止領域（図の二相分離領域）によって、二相に分離し、C 点と E 点のふたつの濃度を持つ二相液体に分かれる。液体の ^3He の方が軽いので液体は上下に分離し、上が ^3He 、下が ^4He になる。

さらに温度が下がると、C 点は D 点の方へ、E 点は F 点の方へ分かれ、「希薄相」と「濃厚相」となる。温度が絶対零度近くになると濃厚相は 100%近い ^3He となるが、希薄相は 6.4%までしか濃度が下がらない「溶け残り」が起こる。そこでこの性質を利用して ^3He の濃厚相から希薄相への ^3He の移動に伴う「潜熱」のようなもの（希薄相の超流動 ^4He へ ^3He が蒸発するような現象）によって、連続して低温状態を作り出すようにしたのが「希釈冷凍機」である。

ボソンは、整数のスピン（角運動量）を持つ「相互作用粒子」で、最もよく知られるボソンは、素粒子である光子である。

フェルミオンは、半整数のスピンを持つ「物質粒子」であり、素粒子としては、クォークとレプトン（電子、陽電子、ニュートリノなど）が知られる。

ボソンとフェルミオンという区分は、素粒子だけでなく、それからできる複合粒子などにも適用される「統計性」であり、ハドロンや通常の原子にもボソンあるいはフェルミオンという区分が適用される。

たとえば、ハドロンのうち、2つのクォークからなる中間子はボソン、3つのクォークからなるからなるバリオン（陽子や中性子）はフェルミオンである。フェルミオンであるクォークが組み合わされると偶数個でボソンに変わり、奇数個ではフェルミオンのままである。

量子は、波と粒子性を併せ持つが、ボソンは相互作用を行う「波」、フェルミオンは、物質を構成する「粒子」と考えることができるので、ボソンである超流動の液体 ^4He は、粒子というよりも波と考えた方がよい。超流動液体ヘリウムが示す不思議な現象は、液体ヘリウムが、ボソンであって、波であることに起因する。ボソンは、パウリの排他原理に従わず、同じ状態にいくらかでも「重ね合わせられ」、通常、我々が持つ物質の常識が通用しない。超流動液体ヘリウムは、原子1個分の隙間ですら通り抜け、壁を這い上がる。物質ではなく、波の性質だと理解するしかないのである。

フェルミオンである電子は、同じ状態に複数が存在できないため原子の軌道電子は数が決まってしまうが、ボソンである光子は、その制約がないため、同じ時間間隔にいくらかでも重ね合わせができ、強いレーザー光線を作ることができる。波の不思議が分かる。

なお、スピンの整数のボソンは、ヘリウム以外の原子核にも多いが、量子効果が現れるほどの低温で液体の分子となっているのはヘリウムだけであり、液体での量子効果が巨視的に観測できるのは液体ヘリウムだけである。

もうひとつの同位体である ^3He は、フェルミオンであり、通常の ^4He とは異なる統計性を持つ。地球のヘリウムの同位体比は偏っていて、 ^3He は非常に希少であることを示したが、「物質」として特異な性質を示すのは、波の性質を示すボソンである ^4He の方であり、希少な ^3He の方が、「普通の物質」である。

ただし、25mKという超低温になると ^3He にも超流動があることが発見されている。2つの ^3He 原子がクーパー対というペアを作ってボソンの対凝縮（ボース・アインシュタイン凝）を生じ、 ^4He とは別の理由によって超伝導が起こる（クーパーらのBCS理論に対して1972年にノーベル物理学賞）。

実際の冷凍機は、循環ポンプ、蒸留器（温度0.7Kで ^3He をガスとして分離）、凝縮器（1.5Kで ^3He を再液化）、混合器（ ^3He を濃厚相から希薄相へ蒸発させ約70mKの低温を発生）、ヒーター、熱交換器などからなる

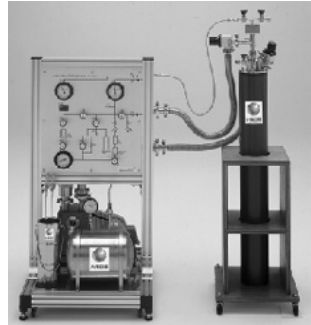


図 3-9-3-希釈冷凍機（大陽日酸
（株）Web）