

23 二酸化炭素溶解水密度の絶対計測

大阪支所 小島 隆志*・山根 健次・綾 威雄

1. 緒言

今日の CO_2 問題の特徴は、従来の公害とは異なり、温暖化傾向の緩和に要する CO_2 処理量が極めて膨大となる点である。そこで広大な海洋を利用した CO_2 処理法が注目されるようになった。そのような中、当所の大阪支所において、10年前より、深海底窪地に CO_2 を液体として溜めるという「深海貯留法」に関する研究を行ってきた¹⁾。

しかしながら当初、難溶解と見られていた CO_2 ハイドレートが、 CO_2 ガスの $1/2$ 程度まで溶解することが判明した²⁾。その結果、深海貯留法も CO_2 ハイドレートの溶解性を考慮した対策が必要となった。さらに、密度的に安定となる貯留深度の推定、溶解後の拡散過程を解析する上でも、 CO_2 溶解海水密度の高精度な値が必要となってきた。

しかし一方、別の CO_2 海洋処理法である「溶解法」の評価のため、従来、振動式密度計による計測が試みられている³⁾が、絶対測定値は未だ得られていない。

そこで今回、高圧容器内で CO_2 を溶解させると圧力が低下する、即ち、高密度となることを利用し、 CO_2 溶解水密度値の高精度な絶対測定を行った。

2. 実験方法

2-1. CO_2 深海貯留模擬実験装置

本実験は、図1に示す既存の CO_2 深海貯留模擬実験装置（耐圧 40MPa）を用いて行われた。装置全体は良質な平均値を得る上で、水との接触を避けるためモータハウジング部にフッ素化炭素（旭硝子）を満ち、高耐圧モーター（FAULHABER 社）により循環回流型となっている。また耐海水性を考慮して、装置の構成材はステンレス(SUS-316)鋼材が用いられている。

2-2. 試料注入および制御法

CO_2 の注入は、清水で 5MPa まで加圧したループに、接続した CO_2 容器(SUS-316, 500ml, WHITEY 社)内の飽和圧力（最大 7MPa）を利用して行った。圧力と温度は、それぞれループ下部の圧力計(HBM 社)と测温抵抗体(中

央精機)により計測した。圧力調整は、プランジャーポンプ(HASUKEL 社)により行われた。温度制御は、ループ左側面の熱交換機により、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で行われた。

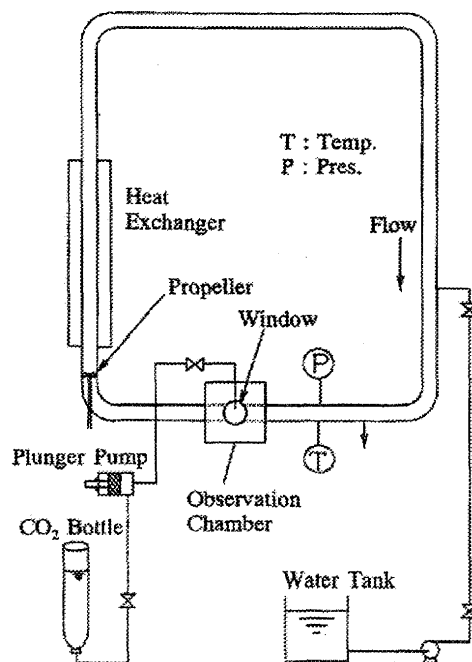


図-1 CO_2 深海貯留模擬実験装置概略図

2-3. CO_2 溶解水密度

CO_2 溶解水密度は、密度の定義（総重量/空間容積）から求めた。その際、総重量はループ内への水、溶解水および CO_2 の注入・排出重量の総和から求めた。空間容積は、30MPa における容器内水重量、一定圧力降下に見合う排水量と圧縮水密度表から、温度と圧力の関数として求められた。このような方法により、幾つかの CO_2 濃度に対して、 CO_2 溶解水密度が求められた。

3. 結果および考察

3-1. 密度差の定式化

密度の微細変化を評価するためには、装置内の正確な全重量と全容積を見積もる必要がある。高耐圧の装置といえども、装置内の全容積は圧力・温度に依存する。そこで、装置の圧力・温度依存性について調べた。

図2に、本装置の内容容積の温度・圧力についての依

存性を示す。この結果に基づけば、任意の圧力(P)・温度(T)における、i)装置内の容積変化量(ΔV)、ii) CO_2 溶解水密度(ρ_{solution})、iii)初期状態の水の比容積(Δv)と、iv)水の密度($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$)、はそれぞれ次式で表される。ここで、 P [Bar]、 T [Celsius]である。

$$\text{i) } \Delta V(P, T) = 1.307 \times 10^{-5} (P/100) + 1.789 \times 10^{-5} (T-10)/10$$

$$\text{ii) } \rho_{\text{solution}} = M_{\text{total}} / (V_0 + \Delta V)$$

$$\text{iii) } \Delta v(P, T) = 0.07 \times 10^{-7} (T-4.5)^2 - 2.1175 \times 10^{-7} \{45.5 + 0.01(20-T)^2\} \times 10^{-7} (P/100) + 0.34 \times 10^{-7} (P/100)^2$$

$$\text{iv) } \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 / v(P, T)$$

i)-iv)より、求める密度差($\Delta \rho$)は

$$\Delta \rho = \rho_{\text{solution}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

として計算される。

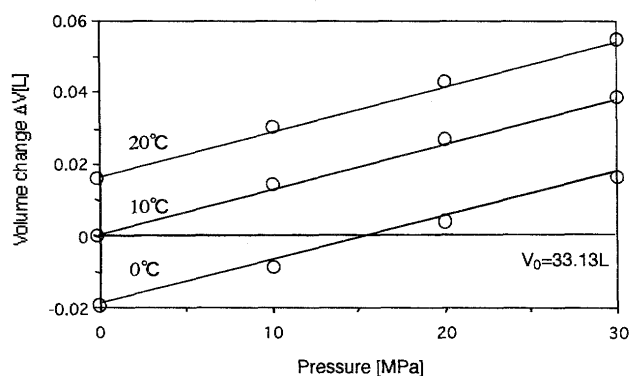


図-2 深海模擬装置容積の温度・圧力依存性

3-2. CO_2 溶解水の密度上昇率

図3に、今回得られた $\Delta \rho$ についての4点のデータを示す。 $\Delta \rho$ を縦軸に、 CO_2 重量濃度を横軸にプロットした。 $\Delta \rho$ を計算する際に、有効数字が3桁も桁落ちするため、総重量と空間容積の評価精度は4桁では不十分で、5桁以上が要求される。しかし、空間容積の精度は、4～5桁で表される圧縮水素表(蒸気表)の精度に依存している。このことを考慮した結果、図2の程度のばらつきは、本検討による限界に近いものとする。図3の直線の傾きから求められる、各温度における CO_2 溶解水の密度上昇率を表1に示す。この中で、最小値を示した 12°C では、 $0.00255(\text{kg/L/wt.\%})$ と求められた。この値は振動式密度計による大隅らの値

$0.00272(\text{kg/L/wt.\%})^{3)}$ と比較すると、約6%小さい値となっている。

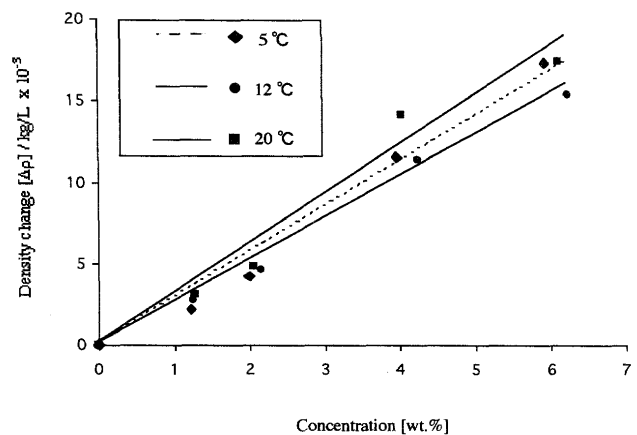


図-3 溶存 CO_2 濃度- CO_2 溶解水の密度変化

表-1 各温度における密度上昇率

Entry	T	Density Increase [$\times 10^{-3}$] ^{a)}	r^2 ^{b)}
	$^\circ\text{C}$	kg/L/wt.%	
1	5	2.99	0.9676
2	12	2.55	0.9923
3	20	2.84	0.982
4 ^{c)}	3	2.72	N.D. ^{d)}

a) The linear relationship between the density and CO_2 content of water was obtained.

b) r^2 means correlation factor.

c) From ref. [3].

d) N.D means "Not Determined".

4. まとめ

本法により、目的とする CO_2 溶解水密度の絶対計測値が得られた。これらの値は、今後、深海貯留法における溶解拡散過程解析への適用が期待される。残された課題として、定式化された蒸気表の活用と、海水を用いた同様の実験がある。

5. 参考文献

- [1] Aya, I. *et al.*, ASME HTD-Vol. 125(1992), p.17-22.
- [2] 綾 他、船舶技術研究所報告(1996)
- [3] 大隅、電力中央研究所報告-U92060,(1995).