

## 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> を液体として溜めるといふ「深海貯留法」に関する研究を行ってきた<sup>1)</sup>。

しかしながら当初、難溶解と見られていた CO<sub>2</sub> ハイドレートが、CO<sub>2</sub> ガスの 1/2 程度まで溶解することが判明した<sup>2)</sup>。その結果、深海貯留法も CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sup>3)</sup>が、絶対測定値は未だ得られていない。

そこで今回、高压容器内で CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 深海貯留模擬実験装置

本実験は、図1に示す既存の CO<sub>2</sub> 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)を満ちし、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<sub>2</sub> の注入は、清水で 5MPa まで加圧したループに、接続した CO<sub>2</sub> 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)と測温抵抗体(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、±0.5℃の精度で行われた。

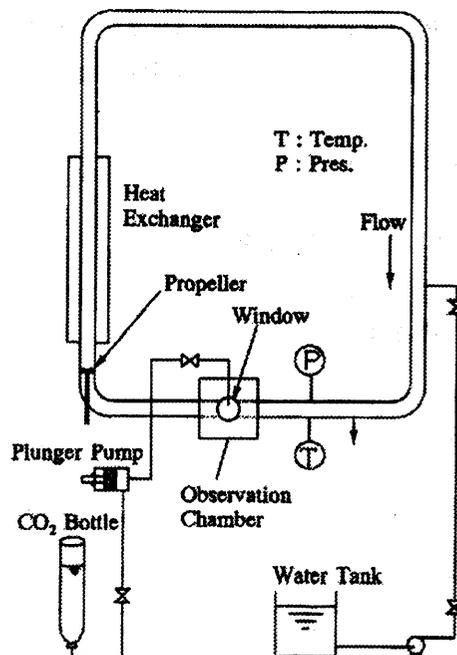


図-1 CO<sub>2</sub> 深海貯留模擬実験装置概略図

#### 2-3. CO<sub>2</sub> 溶解水密度

CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 濃度に対して、CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>溶解水密度(ρ<sub>solution</sub>)、iii)初期状態の水の比容積(Δv)と、iv)水の密度(ρ<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)、はそれぞれ次式で表される。ここで、P[Bar]、T[Celsius]である。

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

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

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

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

i)-iv)より、求める密度差(Δρ)は

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

として計算される。

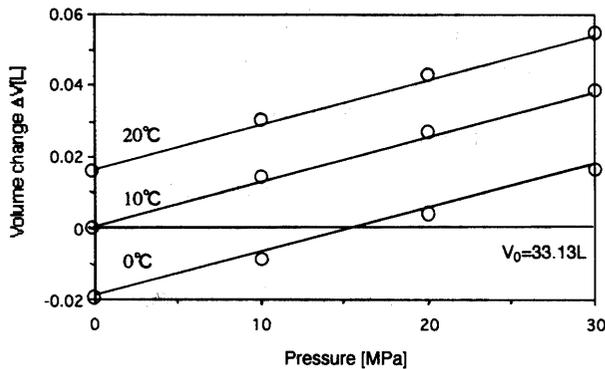


図2 深海貯留装置容積の温度・圧力依存性

### 3-2. CO<sub>2</sub>溶解水の密度上昇率

図3に、今回得られたΔρについての4点のデータを示す。Δρを縦軸に、CO<sub>2</sub>重量濃度を横軸にプロットした。Δρ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<sub>2</sub>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(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(kg/L/wt.%)<sup>3)</sup>と比較すると、約6%小さい値となっている。

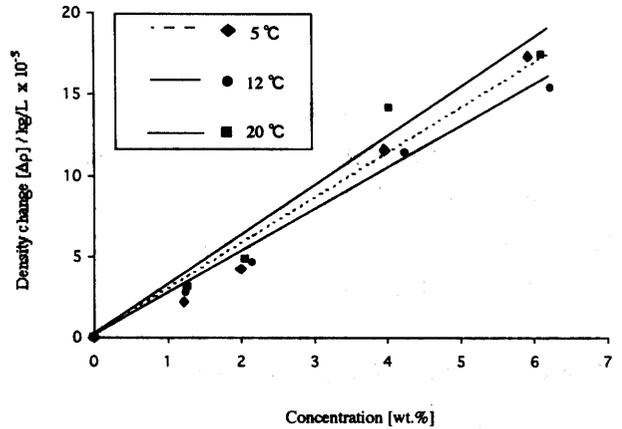


図3 溶存CO<sub>2</sub>濃度-CO<sub>2</sub>溶解水の密度変化

表-1 各温度における密度上昇率

Entry	T	Density Increase [x10 <sup>-3</sup> ] <sup>a)</sup>	r <sup>2</sup> <sup>b)</sup>
	°C	kg/L/wt. %	
1	5	2.99	0.9676
2	12	2.55	0.9923
3	20	2.84	0.982
4 <sup>c)</sup>	3	2.72	N.D. <sup>d)</sup>

a) The linear relationship between the density and CO<sub>2</sub> content of water was obtained.

b) r<sup>2</sup> 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<sub>2</sub>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-Vo. 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).