

潜水用炭酸ガス吸収剤の吸収効率試験

富安和徳^{*1}

潜水で使用された4種類の炭酸ガス吸収剤について、その吸収効率の比較試験を行った。試料約10gをキャニスターに入れ、恒温水槽に浸し、CO₂—空気混合ガスを送気して、キャニスター通過後の炭酸ガス濃度が、初めの50%になるまでの吸収量を計測した。

試験は、最大吸収量、水温の影響、キャニスターの長さ対内径比の影響、流向と充てん具合、等について行い、実際の使用時に有用なデータを得た。

Test on the Efficiency of the CO₂ Absorbent

Kazunori Tomiyasu^{*2}

Absorption efficiency tests were carried out on the four CO₂ absorbents used in diving. Small cylindrical canisters and about 10 grams of absorbent samples were used, and 0.6 LPM CO₂ — Air mixed gas and 5~50°C water bath temperature made up the test conditions.

The test results were evaluated by the break-through: the point which show in the use span of the canister. Improved efficiency was seen in the baralyme sample.

^{*1} 潜水技術部

^{*2} Manned Undersea Science and Technology Department

1. はじめに

潜水する時の呼吸について最も関心があるのは酸素が十分に補給されているかどうかであるが、忘れてならないことに炭酸ガスの除去がある。炭酸ガスの発生源はもちろんダイバー本人であって、一般の空気潜水では通常、十分に換気されているので気にすることがほとんどない。しかし、ヘリウム酸素 ($\text{He}-\text{O}_2$) の混合ガスを使用する深海潜水では炭酸ガスの除去をおろそかにすると、自分の吐き出した炭酸ガスによって炭酸ガス中毒に陥るはめになってしまう。

狭い閉鎖空間である SDC や減圧タンクなどの潜水チェンバーに長時間滞在するとき、閉鎖式あるいは半閉鎖式潜水呼吸器を使用して潜水するときに炭酸ガスの除去が必要である (図 1)。

炭酸ガスの除去には炭酸ガス吸収剤を用いるのが普通で、外科手術時に使用する麻酔器用に作られた吸収剤を潜水関係にも使っている。

海洋科学技術センターではバラライムを多用して来たが、最近ではソーダソーブも採用している。これらは米国製であって、国産のワコーライムがなぜ利用されないのか筆者の気にかかるところであった。また、バラライムとソーダソーブについて、どちらがどのように有利であるか、潜水呼吸器への使用について調査・確認が必要であった。

潜水装置に使用される炭酸ガス吸収剤 3 種 (バラライム、ソーダソーブ、ワコーライム) の優劣をみると、ソーダソーブが吸収効果が最も優れているとするもの^{7), 10), 11)} とワコーライムの方が良いとするもの¹²⁾ がある。さらに、バラライムとソーダソーブを比較したものでも、バラライムが良いとするもの⁹⁾ と逆の報告⁴⁾ があってわれわれ使用者は選択に迷うところである。

昭和 46 年から 51 年にかけて行われたシートピア計画でも炭酸ガス吸収について多少の関心が寄せられ調査が行われたが^{1), 2), 3), 5)}、炭酸ガス吸収キャニスターの能力確認と性能向上が主体であった。

潜水装置に使用されている炭酸ガス吸収剤はバラライム、ソーダソーブ、ワコーライムで、表 1 に示す物性を持っている。その吸収反応を表 2 に示す。これに、シートピア計画の海中居住基地に使用された水酸化リチウム (LiOH) を加えて、

環境温度と吸収特性の関係のほかいくらかの実験を行って、炭酸ガス吸収剤使用時の参考になると思われる資料を得たのでここに報告する。

2. 方 法

炭酸ガス吸収剤の通常使用状態は、潜水呼吸器においても 4~6 時間以上の吸収力を持つよう設計してあるので、テスト時間の短縮も考え、試料 10 g を対象に試験することにした。

試験項目は雰囲気温度と吸収量の相関を中心に、キャニスター条件と吸収量の関係のほか最大吸収量などについての項目で、次の方式で試験した。

2.1 炭酸ガス吸収量の計測

あらかじめ混合した CO_2 -空気混合ガスをキャニスターに一定流量で流し、キャニスター通過後の炭酸ガス濃度を赤外線式炭酸ガス濃度計で分析しペン書きレコーダーに記録する。

記録線は図 2 の実線のように現れるので、斜線部の面積が実測吸収量となる。吸収能力の終了を観るには長時間を要するので、通常、実効吸収量とされる 50% (吸収前濃度の) 到達を基準にとった。

このとき、実測吸収量と吸収効率 は次式で示される。

$$\text{実測吸収量 } Q = \% \text{CO}_2 \times V \times t \cdots (1)$$

$$Q = \alpha A \cdots (2)$$

ここに、 $\% \text{CO}_2$: 送気中の CO_2 濃度

V : 通気流量 (ℓ/min)

t : 時間 (min)

α : 単位面積当りの

CO_2 量 ($\ell \text{CO}_2/\text{cm}^2$)

A : 計測面積 (cm^2)

$$\text{吸収効率 } \epsilon = \frac{Q}{Q_T \times W} \times 100 \cdots (3)$$

ここに、 Q_T : 理論吸収量 ($\ell \text{CO}_2/\text{gr}$)

W : 吸収剤の重量 (gr)

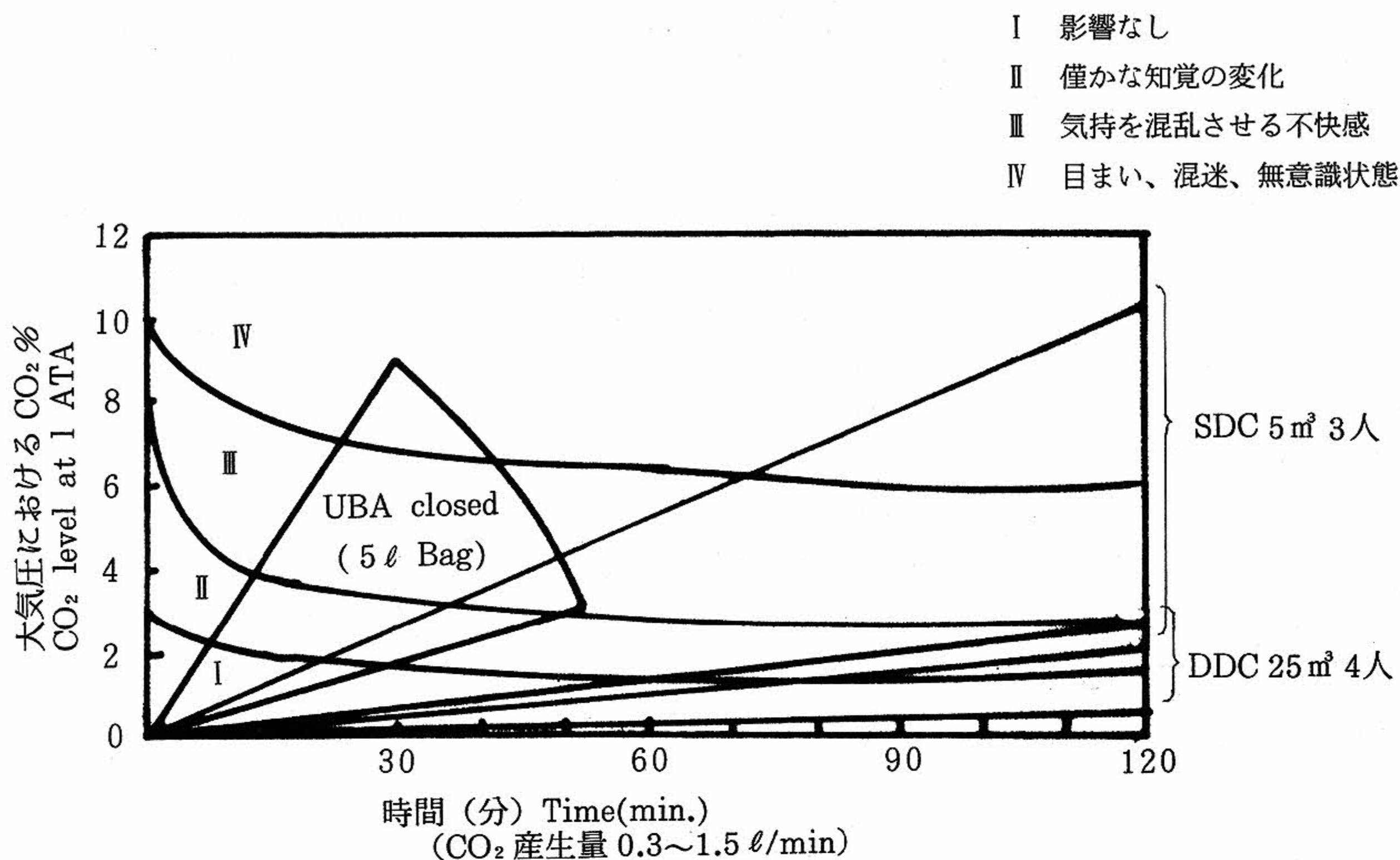


図1 潜水器をCO₂吸収剤なしで使用した場合のCO₂濃度とCO₂中毒の症状閾値(「人間-環境系」下巻による)
CO₂ level and CO₂ poisoning symptoms range for a diving system without an absorbent

表1 炭酸ガス吸収剤の特性
The characteristics of CO₂ absorbent

	バラライム Baralyme	ソーダソープ Sodasorb	ワコーライム Wako Lime	水酸化リチウム LiOH
主成分 main element	Ca(OH) ₂ 80% Ba(OH) ₂ 8H ₂ O	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ 78%	LiOH
粒子の大きさ mesh size	4 ~ 8	4 ~ 8	4 ~ 8	
理論吸収量 theoretical CO ₂ absorption	230 l CO ₂ /kg	2 3 6	2 3 6	4 6 7
反応表示 color change	ピンク → 青 Pink → Blue	白 → 青紫 White → VioletBlue	白 → 紫 White → Violet	なし (no)
水分含有量 moisture content	1 4 %	1 4 ~ 1 9	1 6	

表2 炭酸ガス吸収剤の吸収反応
Equation of CO₂ absorbent

吸 収 剤 absorbent	反 応 式 equations
バ ラ ラ イ ム Baralyme	(1) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (2) $9\text{H}_2\text{O} + 9\text{CO}_2 \rightarrow 9\text{H}_2\text{CO}_3$ (3) $9\text{H}_2\text{CO}_3 + 9\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 9\text{CaCO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ (4) $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (5) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{KOH}$
ソ ー ダ ソ ー ブ Sodasorb & ワ コ ー ラ イ ム Wako Lime	(1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ (2) $2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ (4) $2\text{Ca}^{++} + 4\text{OH}^- + 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^-$
水酸化リチウム LiOH	$2\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
ソ ー ダ ラ イ ム Soda Lime	(1) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (2) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

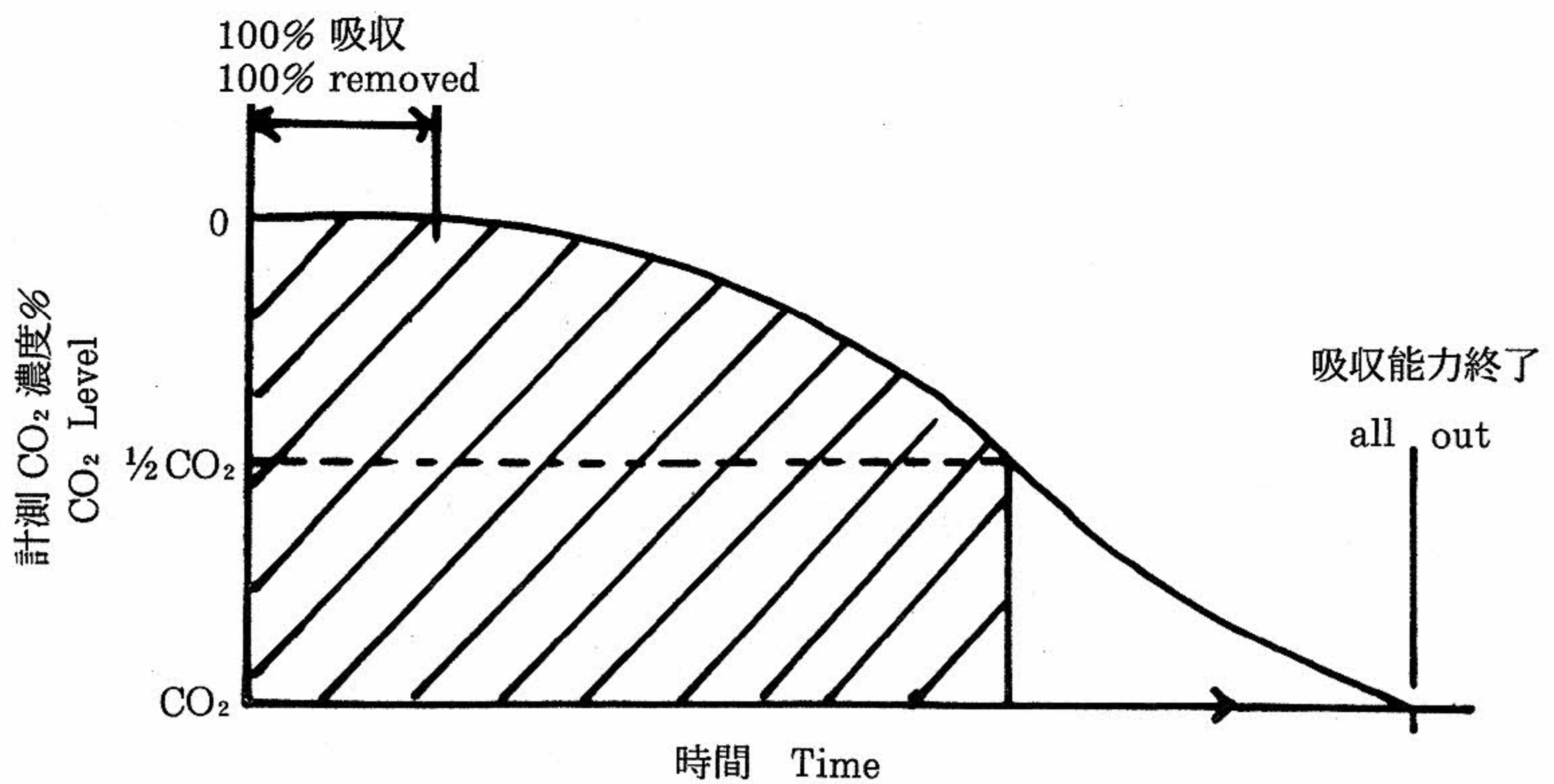


図2 CO₂ 吸 収 量
CO₂ absorption quantity

2.2 試験方法

炭酸ガス吸収試験は、キャニスターを恒温水槽に入れ、最大吸収量計測を図3の方法で、その他を図4の方法で行った。

最大吸収量計測は、キャニスターの一方にCO₂のバッグを、他の一方に100ccシリンダーをチューブでつないだ。シリンダーはCO₂バッグ内のCO₂をキャニスターに導くために使う。キャニスター内の温度を計り、その反応温度が周りの水温と同温になって5分後を吸収の終りとした。このとき、CO₂吸収量は、吸収前後のバッグ内CO₂容積の差から求められる。

図4による試験では、約2% CO₂-空気混合ガスを500ℓ用ダグラスバッグに作り、ポンプを使って0.6ℓ/minの割合でキャニスターに送り、吸収剤通過後のCO₂濃度を計測した。キャニスターは内径×長さがそれぞれ0.55×32.1cm, 1.55×6.9cm, 2.1×4.4cmおよび2.1×3.9cmの4本と、LiOH用の2.1×9.0cm 2本を用意した。いずれも試料が約10g入る容積である。キャニスターの端は金網で固定し、中央にC-C熱電対を、キャニスター通過直後の部分に露出型0-100℃サーミスタを取り付けた。

3. 結 果

3.1 最大吸収量

試料10gを入れたキャニスターを恒温水槽に設置し、水温5, 25および50℃での計測結果は表3のとおりであった。急激な反応によって水分発生が多く、CO₂ガス送気は乾燥ガスのみとした。

3.2 水温対吸収効率

吸収時間と吸収効率の結果を表4に示す。吸収効率はバラライムの38%が最大で全般に低い値を示し、水温に対しての全般的傾向は水温と吸収効率が比例しているが、50℃の点ではバラライムとLiOHは逆に低下した。

3.3 キャニスターのL/Dと吸収効果

内容積がほぼ同量で、直径の異なる4個のキャニスターで吸収効果の比較を行った結果は図5のとおりで、キャニスターの長さ(L)/直径(D)の大きいほど吸収が良かった。試験条件は、バラライム10g入りのキャニスターを10℃の水槽に入れ、2% CO₂ガスを湿度100%にして0.6ℓ/minで送

気した。

3.4 気流方向と吸収効率

キャニスターを垂直に置いて送気を上方から行った場合と下方から行った場合、および横置きの場合において、CO₂吸収剤充てんの粗密の差について比較を行った。試験条件は、内径2.1×長さ3.9cmのキャニスターにバラライムを充てんし、10℃の水槽に設置して3.7% CO₂のガスを湿度100%にして0.024ℓ/minの送気であった。

表5はその結果である。キャニスターを垂直に置いた場合、上方からの送気が最も効果があり、下方からの送気は粗密に影響されない。また、横置きの場合の粗充てんは吸収が不良であった。

4. 考 察

炭酸ガス吸収剤4種について調査し、前項の結果を得たが、全体に吸収効率は低い値であった。これはキャニスターと吸収剤顆粒のサイズの関係で充てん率が小さいのが理由と思われる。したがって、計測結果は、比較値として検討したい。

最大吸収量はLiOHが他を圧倒しているが、反応時に高温になることや粉末の鼻への刺激が非常に強いことなどの理由で潜水装置関係では使用されていない。

表3は、LiOHとソーダーソーブの一部以外はいずれも100%より低い値である。これは反応によって生成する水分が吸収剤の一部を湿潤にする結果によると思われる。吸収率の比較からワコーライムが他よりいくぶん良くない。吸収剤の成分がソーダーソーブと同じであることから製法の違いであろうと思われる。写真1によれば、バラライムとソーダーソーブの粒子間隙がほぼ同じなのに対し、これらより遥かに小さいことからすれば、最適使用条件を検討する必要がある。写真2に示すように、十分に吸収を終えたと思われても顆粒の内部は不完全な吸収状態だと思われる。

CO₂吸収は化学反応によるもので、個々の吸収剤は高温ほど吸収が良い^{5), 13)}。このため、反応熱を利用してキャニスターを温める方法¹⁶⁾なども考えられている。

吸収剤同士の比較では、バラライムとソーダーソーブで後者が勝り、特に低温部で顕著であるとの報告もある⁴⁾が、今回の試験では表4にみられる

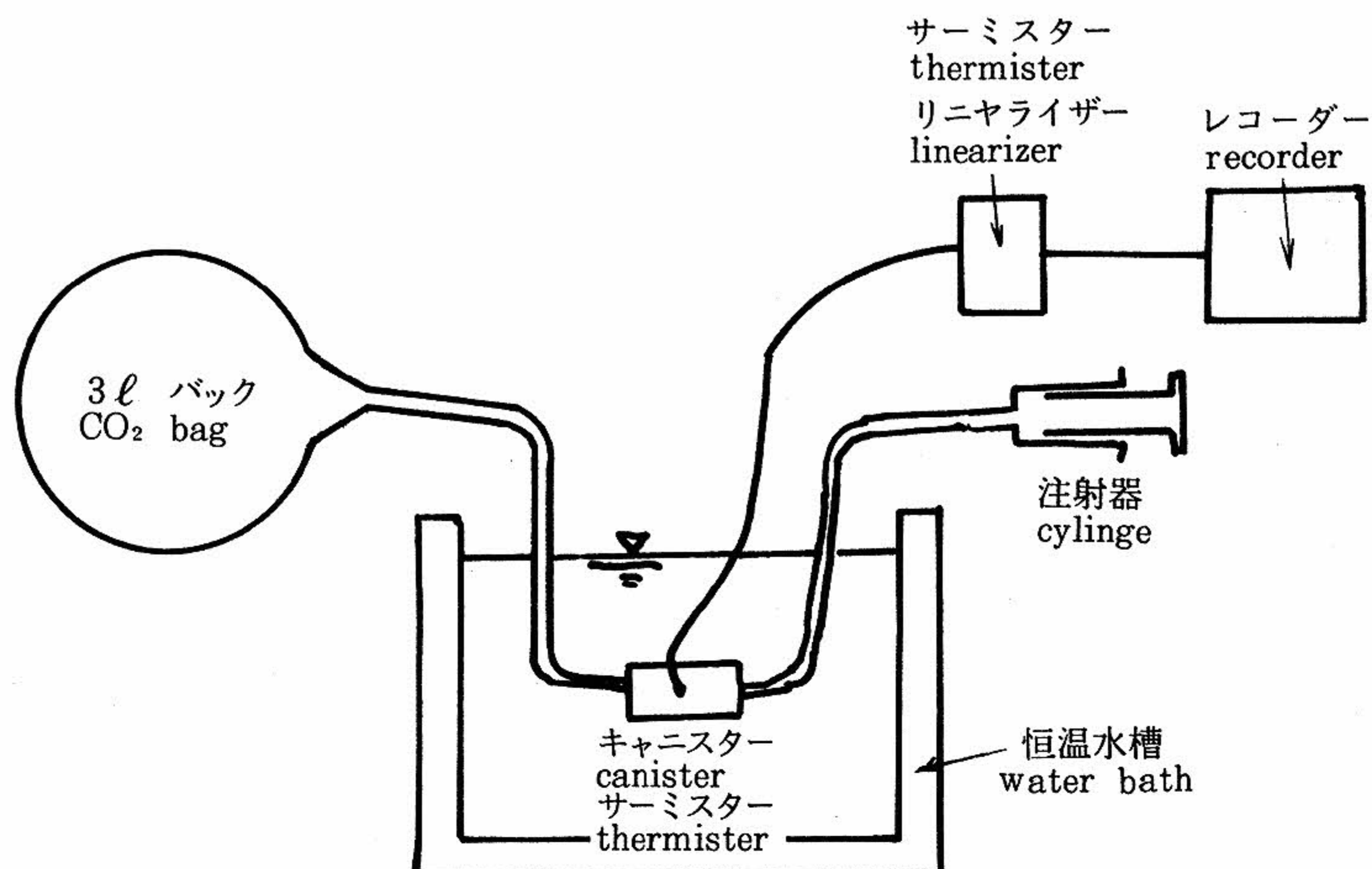


図3 最大吸収量の計測方法
Measuring method of maximum absorption quantity

表3 最大吸収量の試験結果
(理論吸収量に対する吸収比)

Test result of maximun absorption
(rate for theoretical absorption)

	5°C	25°C	50°C
バラライム Baralyme	87%	65	84
ソーダソーブ Sodasorb	61	97	95
ワコーライム Wako Lime	18	42	47
水酸化リチウム LiOH	102	98	109

(試料 10g)

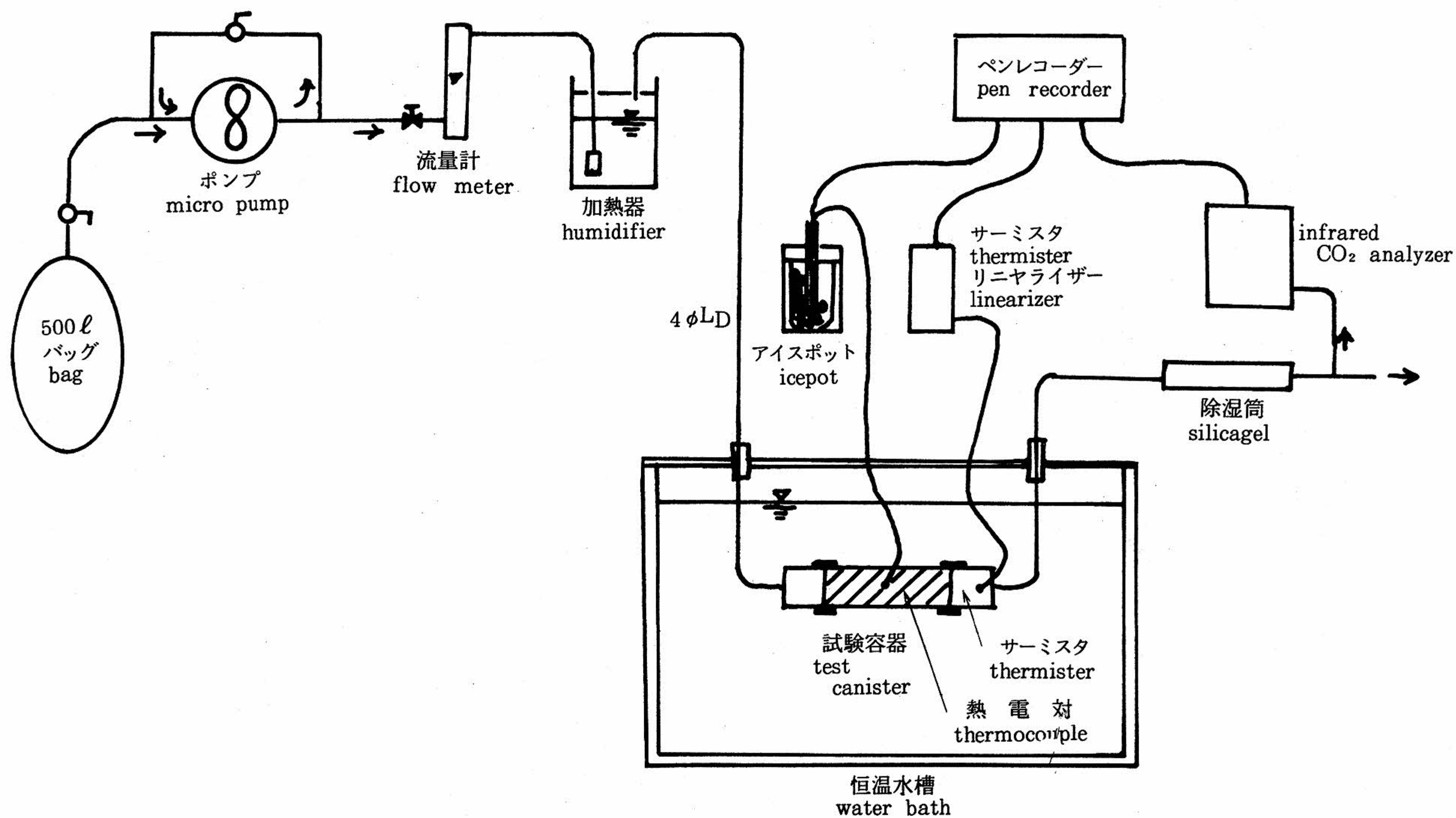


図4 CO₂ 吸収剤の吸収計測ライン
Schematic of CO₂ absorption test

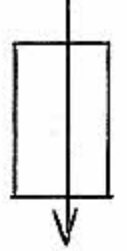
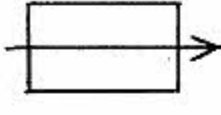
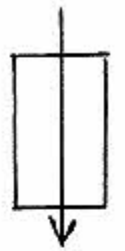
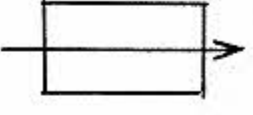
表4 水温と吸収効率

Water temperature vs absorption rate

項 目 Item		水 槽 の 水 温 water bath temperature(°C)			
		0	5	20	50
バラライム Baralyme	(1) 試料の重さ (g)	9.24	9.57	9.15	9.81
	(2) 100%の吸収を継続した時間 (min)	8'00	12'00	15'30	18'00
	(3) 吸収濃度が50%に達した時間 (min)	38'40	41'40	77'20	46'00
	(4) 50%到達までの吸収量の対理論吸収量比 (%)	19	21	38	23
ソーダソーブ Sodasorb	(1) 試料の重さ (g)	9.50	9.50	9.40	9.08
	(2) 100%の吸収を継続した時間 (min)	16'00	8'00	10'00	14'00
	(3) 吸収濃度が50%に達した時間 (min)	40'20	28'00	37'30	38'00
	(4) 50%到達までの吸収量の対理論吸収量比 (%)	21	13	19	21
ワコーライム Wako Lime	(1) 試料の重さ (g)	9.90	9.73	9.73	10.11
	(2) 100%の吸収を継続した時間 (min)	0	0	0	0
	(3) 吸収濃度が50%に達した時間 (min)	12'20	15'40	21'00	26'40
	(4) 50%到達までの吸収量の対理論吸収量比 (%)	5	6	9	17
水酸化リチウム LiOH	(1) 試料の重さ (g)	5.05	4.9	4.97	4.73
	(2) 100%の吸収を継続した時間 (min)	20'00	58'00	88'00	64'00
	(3) 吸収濃度が50%に達した時間 (min)	184'00	186'30	190'20	173'20
	(4) 50%到達までの吸収量の対理論吸収量比 (%)	17	17	19	17

- (1) sample weight (2) 100% absorption period (3) time needed for 50% absorption
 (4) absorption rate to 50% period

表5 気流方向と吸収効果
Wind direction and CO₂ absorption

	密 充 填 dense charge			粗 充 填 loose charge		
						
充填率 (g/cm ³) charged rate	0.57	0.56	0.56	0.45	0.48	0.48
100%吸収時間 (min) 100%absorption period	3.5	2.8	3	2	1.2	0.6
50%吸収時間 (min) 50%absorption period	18.4	14.6	15.8	12.4	12.4	11.0
吸収効率 (%) absorption rate to 50% period	20.0	15.7	17.0	16.5	15.7	12.2

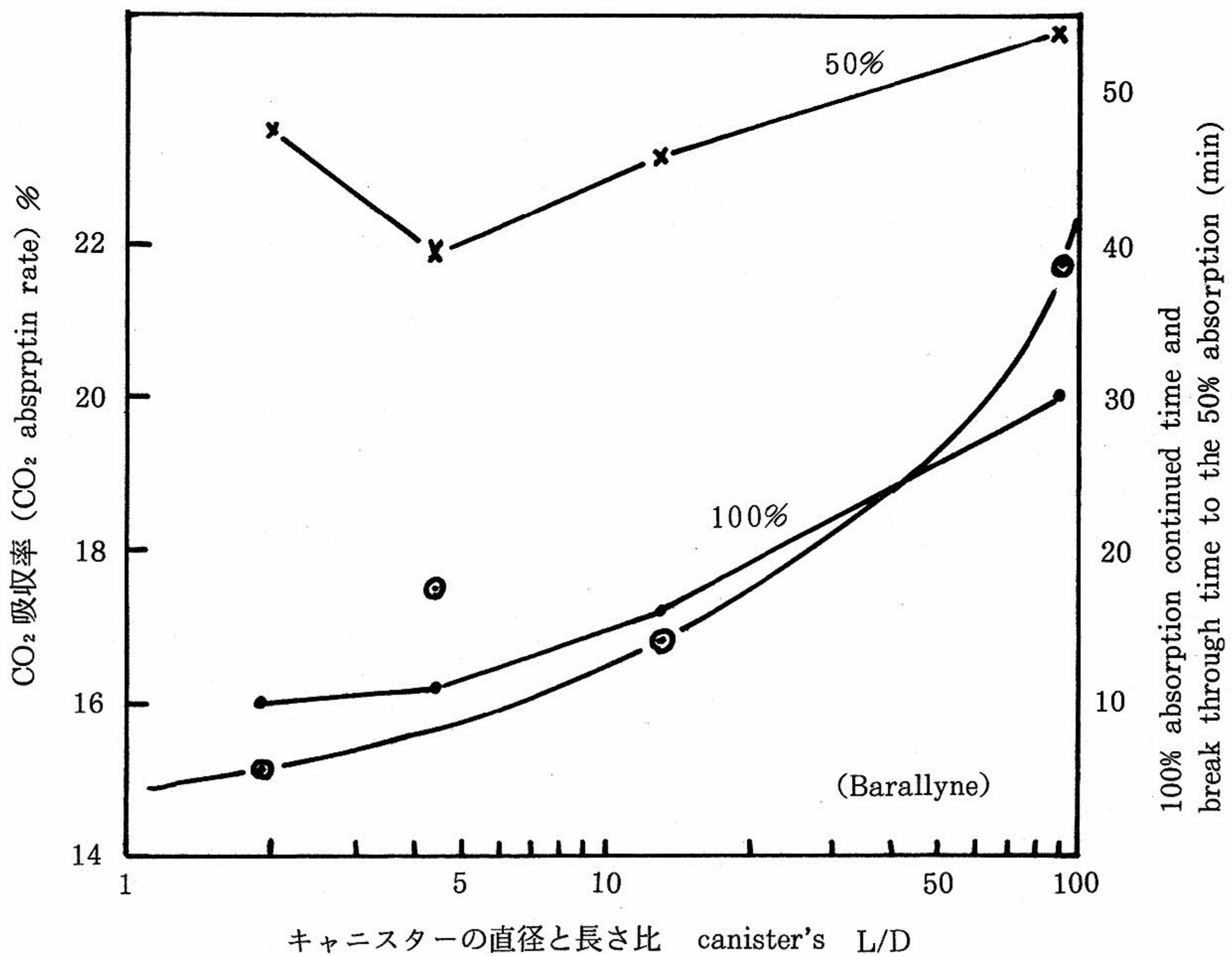
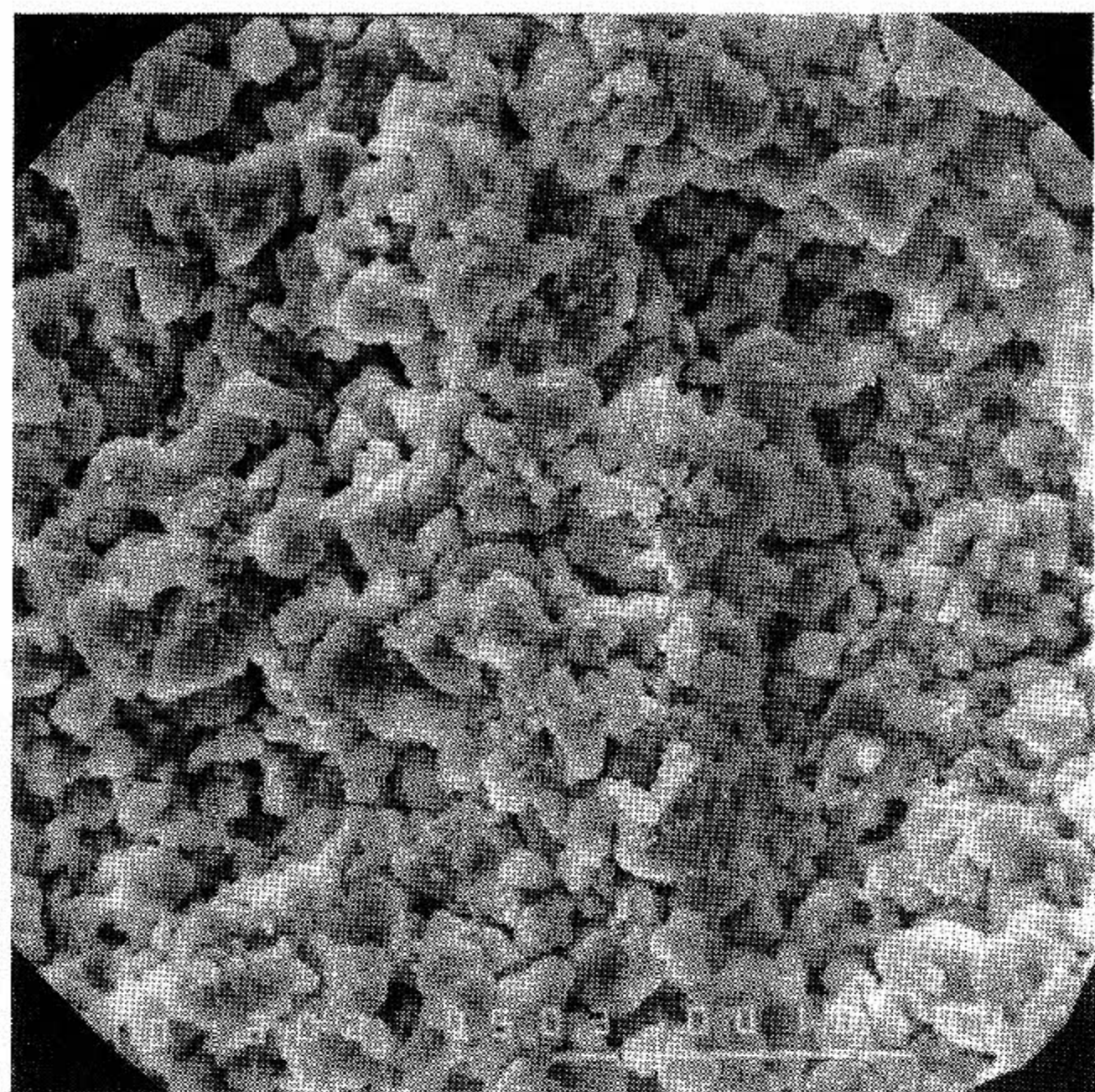
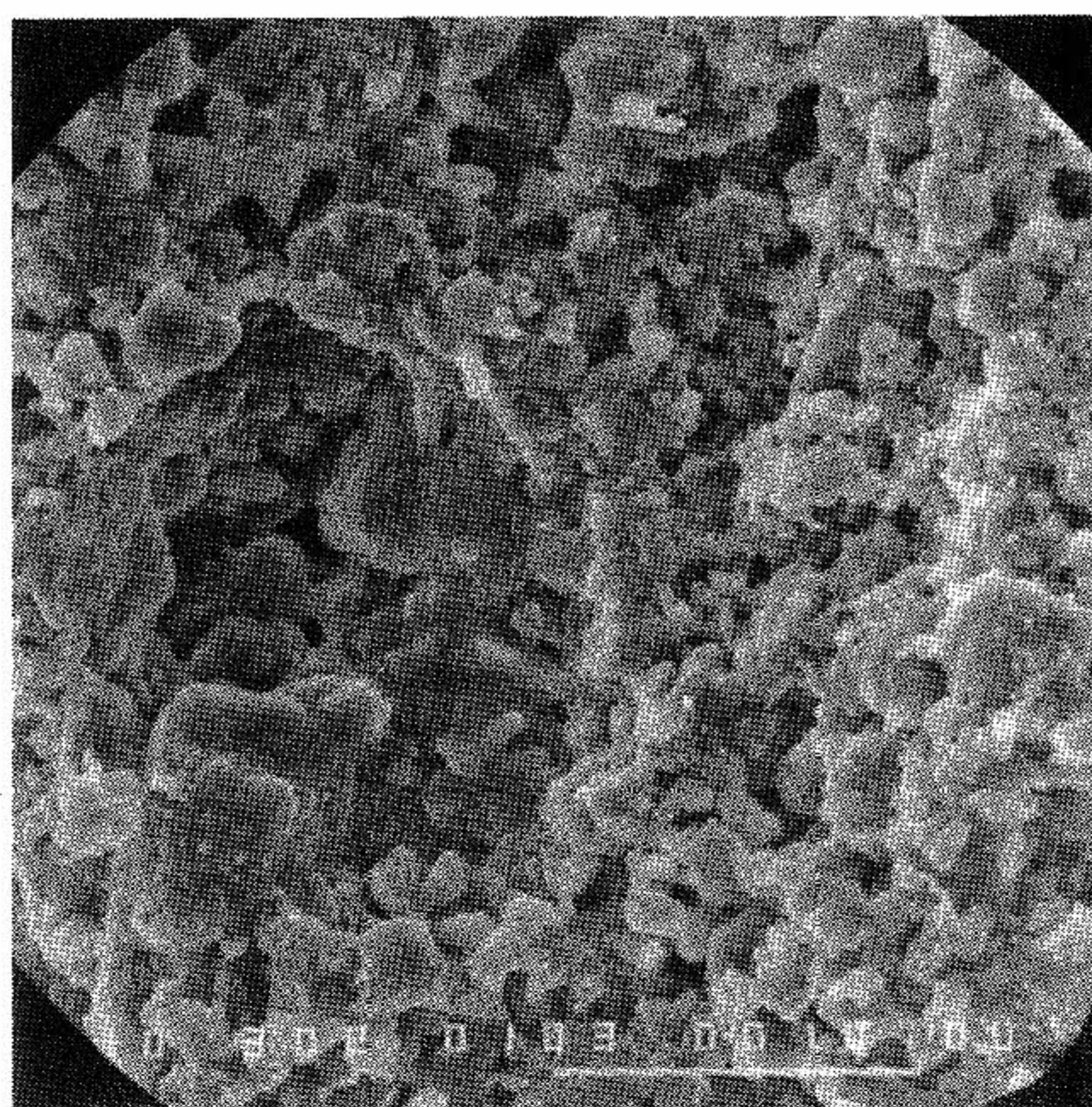


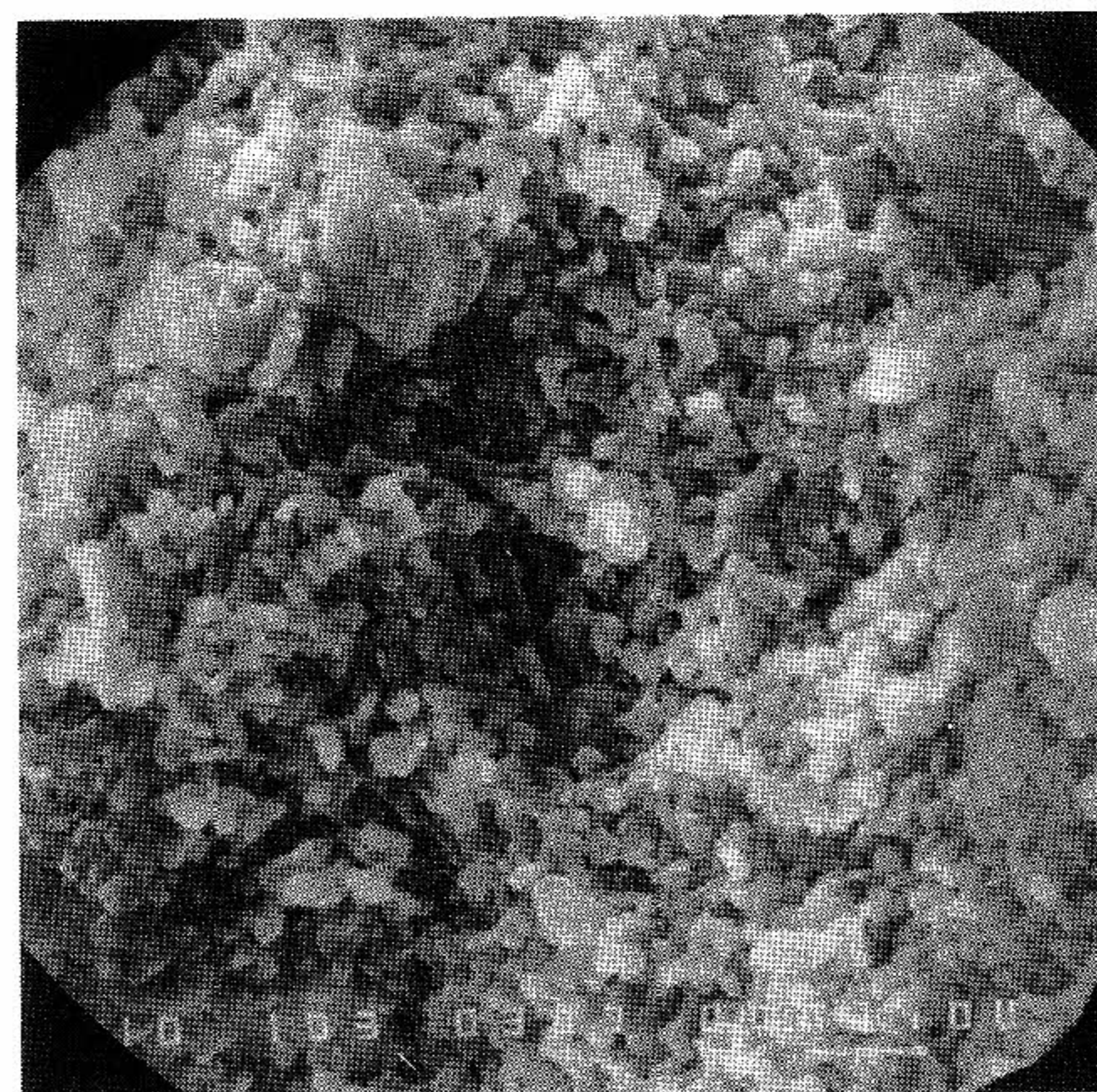
図5 キャニスターのL/Dと吸収率
Canister's length/diameter vs absorption



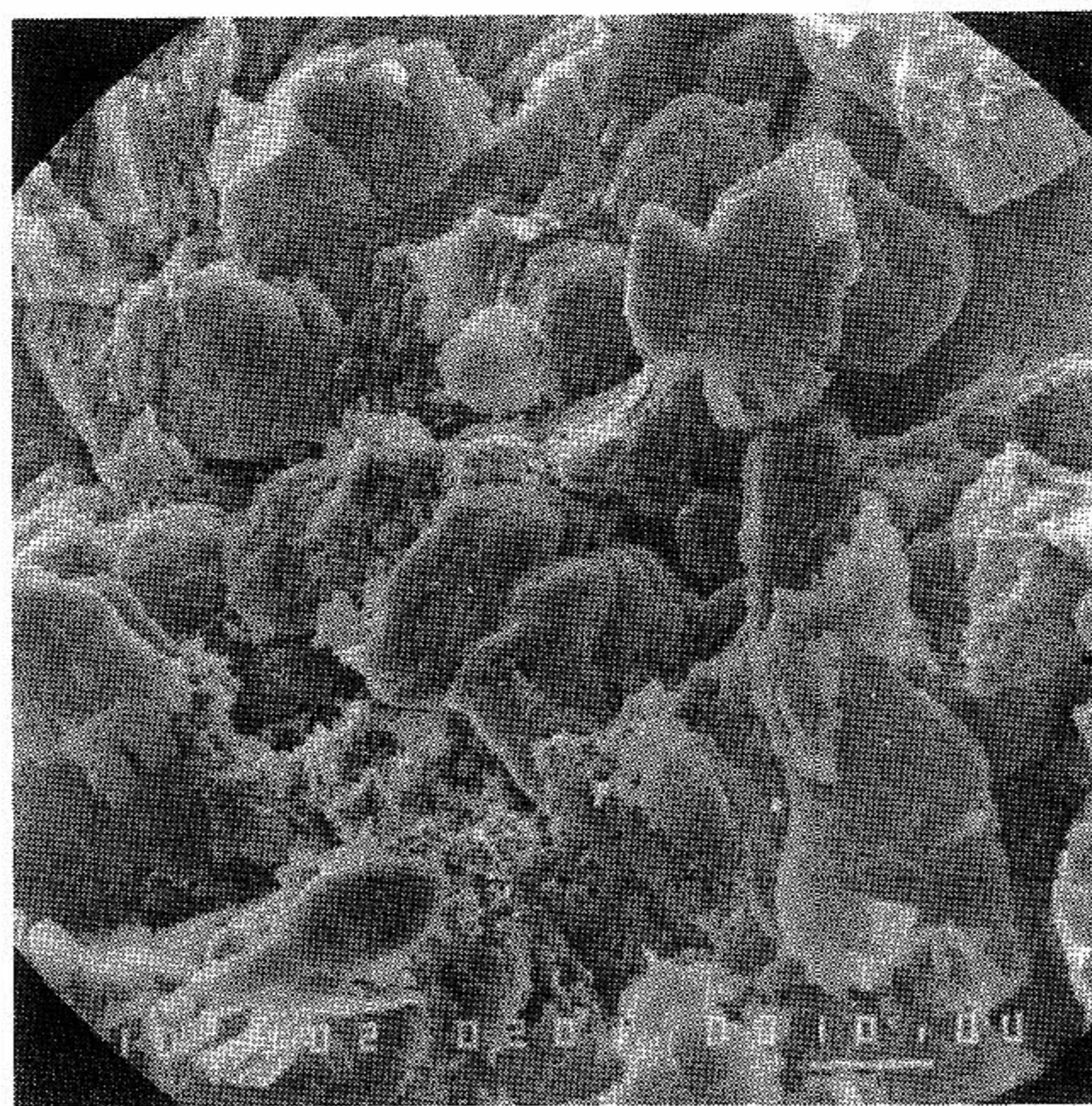
Baralyme ($\times 3,000$)



Sodasorb ($\times 3,000$)



Wako Lime ($\times 10,000$)



LiOH ($\times 1,000$)

写真1 吸収剤の顕微鏡写真
X-ray microscope of the CO₂ absorbent

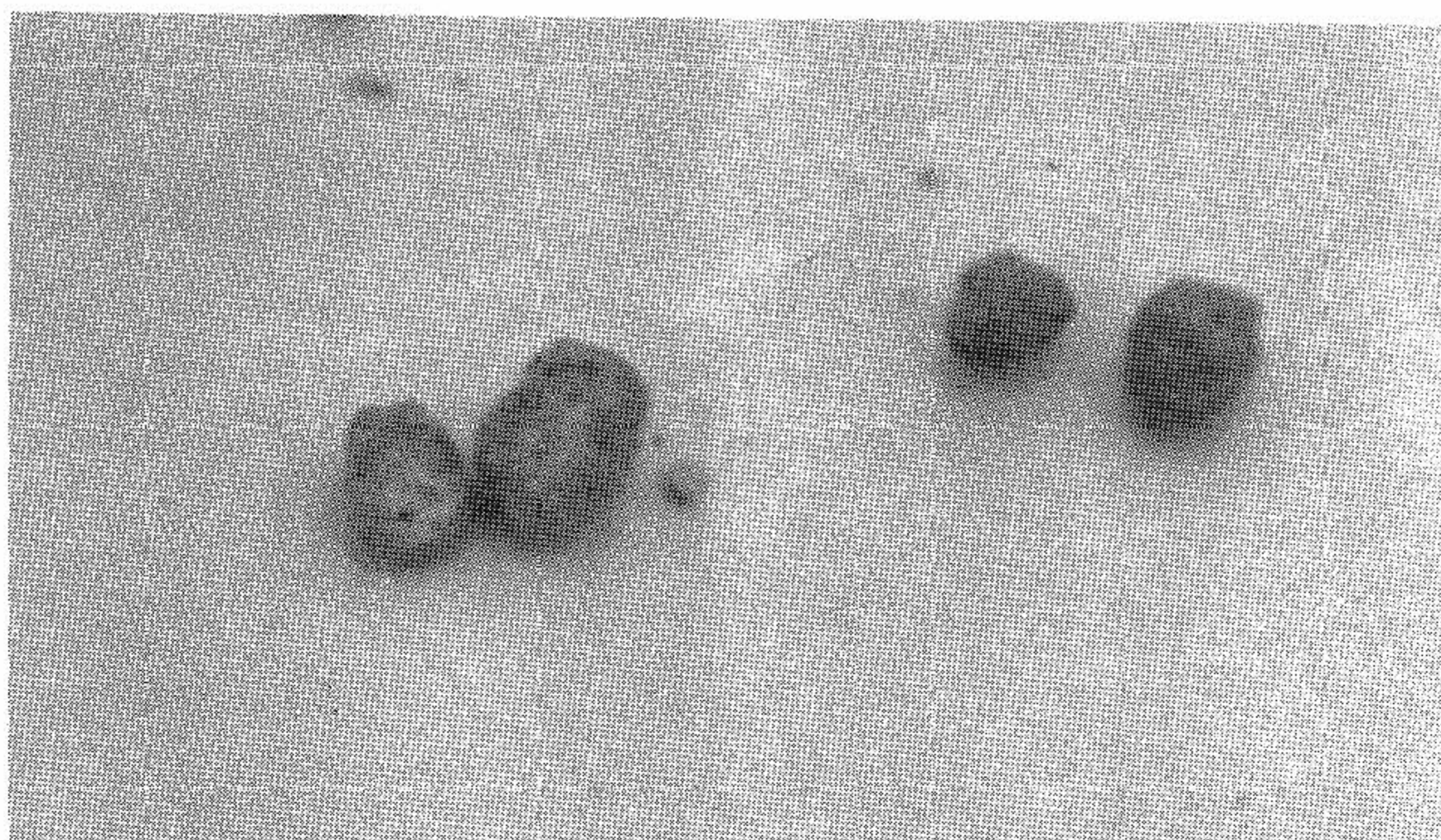


写真2 CO₂ 吸収後のバラライム粒子内部
Inside of CO₂-absorbed Baralyme grain
at the diving simulator

表6 CO₂吸収剤水溶液の pH
pH value of CO₂ absorbent solution

	吸収剤と水の重量比 absorbent : water (g)			
	1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 20
バラライム Baralyme	13. 51	13. 38	13. 07	12. 28
ソーダソーブ Sodasorb	13. 52	13. 29	13. 04	12. 52
ワコーライム Woko Lime	13. 52	13. 25	13. 02	12. 50
水酸化リチウム LiOH	—	12. 01	12. 32	12. 61

ように全般には前者が勝った。

キャニスターの長さ(L)と直径(D)は空筒速度、接触時間に関係している。したがって、最適な L/D 比があると思われる。最も吸収が良かったのは、L/D が 2.12⁷⁾あるいは 3.27~3.34⁸⁾ の報告があるが、図 5 より L/D が大きいほど吸収効果が大きいとの結果を得た。これは、キャニスターの直径が小さいほど、気流のよどみが少なくなるためと思われる。したがって、実用上のキャニスターでは、じゃま板^{6), 10)}を許置しているが、通気抵抗を増加させないで通気経路を長くする構造にした方が得策と思われる。

表 5 から、気流は上から下方へ流すのが最も吸収効果を挙げることで、下から上方へ流す場合は充てん密度が違って影響のないことがわかった。これは CO₂ 吸収器に利用すべきである。潜水呼吸器のように姿勢が不定の場合には、横置きの結果のように、十分に充てんする必要のあることが証明された。

通気ガスの湿度については高湿度ほど吸収がよい^{4), 13)}。また、バラライムとソーダソーブでは高湿度のとき後者が 2 倍の吸収を示す⁴⁾との報告があるので、使用条件にあった製品の使用を考慮すべきである。

通気速度は吸収効率に影響すると思われるが、キャニスターの L/D 比と吸収率実験時の空筒速度が L/D = 1.92 のキャニスターで 2.94 cm/sec, L/D = 4.40 のとき 5.13 cm/sec, L/D = 13.1 のとき 10.60 cm/sec, L/D = 90.2 のとき 38.31 cm/sec からと約 13 倍の差にもかかわらず L/D の大きい方が吸収効果がよい。これは先にも触れた通り気流のよどみ部分の影響と思われ、同一キャニスターで気流の速いほど吸収効果が悪くなるのは、このよどみ部分が流速の増大とともに大きくなるためと思われる。

潜水呼吸器でいわれるソーダライムカクテルは、キャニスターに入った水が吸気とともに吸い込まれるものである。参考のためにその PH を測定した。表 6 に示すとおり強いアルカリ性溶液となるので十分気をつけなければならない。計測には、使用前の吸収剤およびデジタル PH メーター Model HM-20 B (東亜電波製) とフタル酸塩 (PH 4.01) および中性リン酸塩 (PH 6.86) 標準液を用いた。

5. まとめ

炭酸ガス吸収剤 4 種類について 10 g の試料を使って吸収効率の試験を行って次の結果を得た。

①最大吸収量は理論値に対し、LiOH で 100 % 前後、ソーダソーブで一部を除き 95 % 以上、バラライムで一部を除き 80 % 以上であった。

②水温と吸収効率の関係では、バラライムとソーダソーブが全体的に 20 % 以上と高率で、ほぼ温度に比例し他の報告と同様の傾向を示した。

③キャニスターの L/D 比と吸収率の関係では、L/D の大きいほど高い吸収率を示した。

④キャニスターには吸収剤を十分に充てんし、気流を垂直上方から下方へ送るのが最も良い吸収を示した。

文 献

- 1) 金田英彦ほか, 1974, "炭酸ガス吸収器の効率比較試験", 海中作業基地による海中実験研究昭和47年度研究成果報告書, 海洋科学技術センター 176-180
- 2) 金田英彦, 岡本峰雄, 1975, "高圧チェンバーの CO₂ 吸収筒の効率調査", 海中作業基地による海中実験研究昭和49年度研究成果報告書, 海洋科学技術センター, 201-207
- 3) 金田英彦ほか, 1976, "DDC ガス循環系内 CO₂ 吸収筒性能試験", 海中作業基地による海中実験研究昭和50年度研究成果報告書^{2/2}, 海洋科学技術センター, 160-167
- 4) Middleton, James R., "A comparison of the Relative Merits of Baralyme and Sodasorb", NEDU Report 1-78, AD/AO 52559 (1978) 20p.
- 5) 村井 徹ほか, 1976, "アクアダイン社製ハードハットとリサーキュレーターの炭酸ガス吸収能力試験", 海中作業基地による海中実験研究昭和50年度研究成果報告書^{2/2}, 海洋科学技術センター, 81-89
- 6) 森田明紀, 大岩弘典, 1970, "半閉鎖式呼吸回路の特性に関する研究", 日本高気圧環境医学会雑誌 5, 18-22
- 7) ————, 1972, "半閉鎖回路自給気潜水器 (SSUBA) の炭酸ガス吸収機構の研究", 日本高気圧環境医学会雑誌, 7,

123-125

- 8) ————— 1972, “自給式半閉鎖回路潜水呼吸器 (SCUBA) の特性に関する研究”, 日本高気圧環境医学会雑誌, 6, 25-26
- 9) 森田明紀ほか, 1974, “潜水艇などの密閉環境における非常用呼吸装置の研究”, 日本高気圧環境医学会雑誌, 9, 130-135

- 10) 海上自衛隊横病潜水医学実験部, “国産軟式潜水器性能試験”, 潜医実報告-8, (1971), 111 p.
- 11) ————— “潜水艦救難にとう載予定の軟式潜水具に使用する炭酸ガス吸収剤”, 潜医実報告-10, (1971), 17 p.
- 12) ————— “半閉式自給気潜水器の性能調査試験”, 潜医実報告-12, (1973), 46 p.