

窒素・酸素飽和潜水用環境制御装置の 炭酸ガス吸着性能理論予測について

山口 仁士*¹ 竹内 弘次*¹ 佐藤 孝雄*¹
森田 進*¹ 小黒 至*¹ 岡本 峰雄*¹

窒素・酸素飽和潜水に伴う閉鎖空間での長期居住においては居住空間の炭酸ガスを除去し続ける必要がある。海洋科学技術センターでは高圧ドライ空間において炭酸ガスを自動的に除去し続ける装置を窒素・酸素飽和潜水用として試作した。本稿ではその試作機について、居住者からの炭酸ガス発生量、装置による除去量、及び環境ガス中の濃度との相関関係を予測する試験を行ったので報告する。実験は炭酸ガス除去装置を内蔵した高圧チェンバーを4絶対気圧の高圧状態に保持して行った。チェンバーは空気で加圧し、炭酸ガスは外部から添加した。高圧チェンバー内は無人状態とした。装置の炭酸ガス吸着効率が環境中の炭酸ガス濃度と比例関係にあると仮定した予測モデルは検証試験の結果と良く一致し、装置実用の見通しが得られた。

キーワード：飽和潜水，環境制御，炭酸ガス除去，モレキュラーシーブ

A theoretical prediction of carbon dioxide adsorption by hyperbaric environmental control system for Nitrox saturation diving use

Hitoshi YAMAGUCHI *² Hirotsugu TAKEUCHI *²
Takao SATO *² Susumu MORITA *²
Itaru OGURO *² Mineo OKAMOTO *²

In case of the long term human stay in the fully closed space, which occurs in the saturation diving, carbon dioxide in the environmental atmosphere must be removed continuously. Japan Marine Science and Technology Center developed the prototype equipment which automatically removes the carbon dioxide from the hyperbaric dry environment of Nitrox saturation diving. The test to estimate the correlation between carbon dioxide production by occupants, CO₂ concentration in the environmental gas and removing efficiency of the prototype is reported in this paper. The experiment used the high-pressure chamber which contained the prototype of the carbon dioxide eliminator working in the hyperbaric condition up to 4 atmospheres absolute. The chamber was pressurized by air and maintained at 4 atmospheres absolute. Inside of the chamber was not occupied by human throughout the experiment and the carbon dioxide was injected into the chamber from outside to simulate the human CO₂ production. The prediction model which assumed that there would be a proportional correlation between the carbon dioxide adsorption efficiency of the prototype and the carbon dioxide concentration in the environmental gas was verified by the test result, and an outlook to the practical use of the present prototype was obtained.

Key Words : Saturation Diving, Environmental Control, Carbon Dioxide removal, Molecular Sieves

* 1 海洋生態・環境研究部

* 2 Marine Ecosystems Research Department

1 はじめに

高圧閉鎖空間での長期滞在を伴う飽和潜水では、環境の炭酸ガス（以下CO₂という）を連続して除去し、常時一定レベル以下に保つ必要がある。海洋科学技術センターでは人力の介入を全く必要としない炭酸ガスの全自動連続除去装置（以下装置という）を1997年に試作した¹⁾。1998年に行われた短時間の高圧下性能試験の結果、装置は安全に作動し、CO₂を吸着除去することが確認されている²⁾。しかしながら、装置のCO₂吸着効率及び環境CO₂分圧の予測といった装置性能については定量化に至っていない。

一概に定量化と言っても、モレキュラーシーブズ（以下MSという）等によるガス分子の選択的吸着についてはごく一部の理論式が存在するのみであり、吸着装置の実用性能を定量予測するための資料は不足している。これは吸着力の主たるものが分子間力であるため、吸着剤周囲の炭酸ガス分子の移動速度（マクロに見れば風速）やガス温度等により吸着特性が細かく変動することによって考えられる。しかしながら、種々の実験値によると吸着効率は環境のCO₂濃度に応じて緩やかな曲線状に変化する共通した特徴も有する。従って予測式の目的次第では、また限られた範囲のCO₂濃度では、吸着効率は環境CO₂濃度に応じて直線的に変化するとして予測をたてても差し支えないと考えられる（図1）。

ところで、ここでは装置運用に必要な実用上の予測式を得るのが目的であるから、閉鎖環境内部の種々の機器配置、居住者の移動等、全てを加味した微小時間内のCO₂濃度のバラツキは無視し、数時間オーダーの予測を得るだけで十分である。なぜなら、実際の飽和潜水では緊急時を除き通常は緩やかに環境を制御するのが基本となるからである。飽和潜水における生命維持の要である酸素や炭酸ガス濃度の監視制御にしても、1～2点のガスサンプリング点におけるガス濃度を環境全体の代表値とし

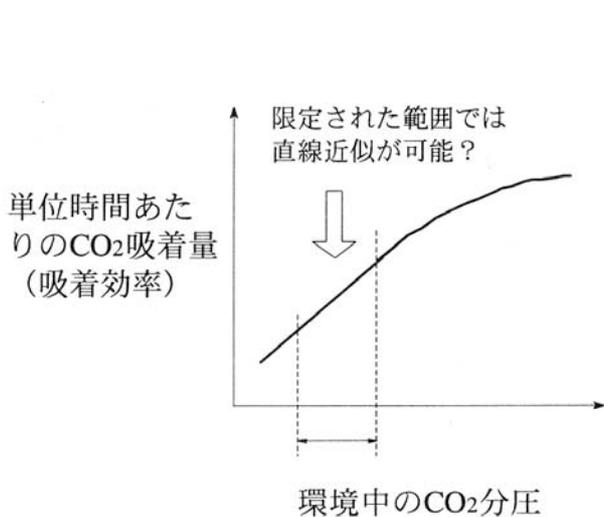


図1 MSによるCO₂吸着効率環境中CO₂分圧との関係概念図
Fig. 1 Schematic diagram of correlation between CO₂ adsorption efficiency by molecular sieves and environmental CO₂ partial pressure.

て扱わざるを得ないことから、十分時間をかけてガス組成の遍在がないことを確かめることが前提となっている。数十立法メートルの容積となるチェンバー内部から分析用にサンプリングされるガスは僅かに毎分1リットル程度であり、しかもそうした分析結果はサンプリングに要する時間遅れも伴ったものである。これらを併せ考えると、性急な環境制御は無意味であるばかりか非常に危険であることも理解できよう。このようにCO₂を除去される側の環境自体にも短時間の変動予測が意味を持たない理由があるが、他方CO₂を除去する側の装置にも数時間オーダーの予測の方が合理的な理由がある。本装置は自動的に連続してCO₂を除去できるよう設計されているが、前報²⁾で詳細を報告したように、具体的にはMSを減圧・加熱することにより一旦吸着されたCO₂を脱着し、MSに再び吸着能力を付与して再生使用することとしている。そのため2つの吸着系統で交互に再生と吸着とを繰り返し、全体として連続した吸着除去が可能なシステムとしている（図2）。しかしながら、一系統だけを見ても再生直後の吸着開始時点ではCO₂をほぼ完全に吸着するものの後半では吸着能力が鈍り、吸着筒を通過した後のガスにも除去しきれなかったCO₂が一部残留するのである。本装置では一系統の吸着時間を4時間としているが、再生行程を経て再び環境に戻されるガス中のCO₂濃度は当初の1～2時間はほぼゼロであるが、以降は徐々に上昇する。（再生ガス中のCO₂濃度を常時ゼロにすることも可能であるが、費用対効果の面で得策ではない。）さらに、システムとしては2系統の交替吸着であるため、全体としてはさらに巨視的に数時間のオーダーで性能を評価する必要があるが生じる。このような環境把握面での冗長性、吸着装置側の時々刻々の能力変動を考慮すると微小時間内での環境予測は無意味であり、数時間オーダーの予測がむしろ実用的である。しかも飽和潜水の1回の運用は通常1～2週間であり、長いものは1カ月近くにも

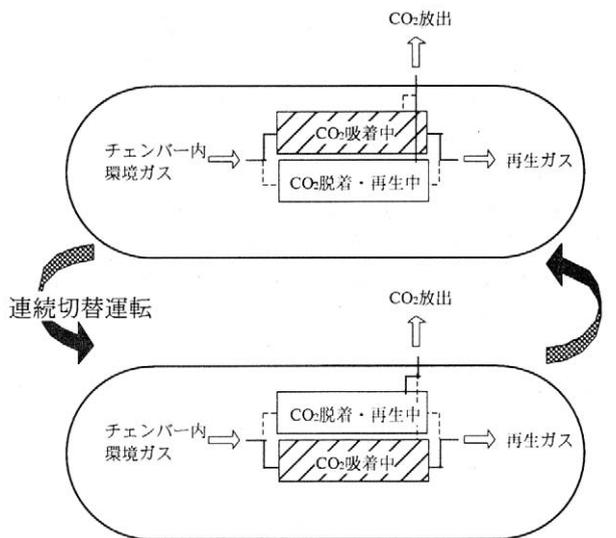


図2 装置の連続切替運転概念図
Fig. 2 Schematic diagram of alternative operation of the prototype.

なることを考慮すると、実用的な予測とは数時間オーダーの予測であることが理解できよう。

本稿では装置のCO₂吸着効率等について以上の考え方に立脚した実用上の予測式を提示し、実験によりその予測式の有用性を確認することができたので報告する。

2 方法

2.1 予測式

MSによるCO₂の単位時間あたりの吸着量(吸着効率)は、CO₂の単位体積あたりの分子数(分圧)に関係して変化²⁾する。即ち、吸着効率はCO₂の分圧が高ければ高いほど大きく、逆に分圧が低いと小さくなる。この関係は必ずしも一次的なものではないが^{3)~5)}、狭い範囲での相関関係については一次近似も有効と考えられる(図1)。ここで取り扱うCO₂分圧の範囲はヒトが長期間にわたって居住可能なレベルであり、0から0.005 atm abs(大気圧で5,000 ppm相当)までに限られている。緊急時を考慮しても上限は0.01 atm abs程度であって、内燃機排気中のCO₂分圧レベルなどに比較するとごく限られた範囲である。従ってここでは環境中のCO₂分圧(p)と吸着効率(dp/dt)との相関関係を次のように一次式で仮定した。

$$(dp/dt) = a \cdot p + b \quad (\text{式1})$$

ここにa, bは共にMS充填筒の形状や筒内の風速, 温度, 湿度といった装置性能他, 環境の容積などに依存する定数である。

この微分方程式の解はいわゆる時定数の式と同型であり,

$$p = A \cdot e^{-B \cdot t} + C \quad (\text{式2})$$

で表され, 経過時間と環境中のCO₂分圧との関係は図3中の実線のように下に凸で0に漸近する曲線を描くと考えられる。ここにA, B, 及びCは装置性能などに依存する定数である。

実際の運用では, 装置が連続してCO₂を吸着する一方で居住者の産生するCO₂が環境に添加される。こうしたCO₂の除去, 添加と環境のCO₂分圧との関係は次式で表すことができる。

$$p_t = p_{t-1} + \left\{ (V_t - V_{t-1}) / (P_{\text{chamber}} \cdot V_{\text{chamber}}) \right\} \cdot P_{\text{chamber}} + (dp/dt)_{t-1} \cdot \Delta t \quad (\text{式3})$$

ここに, (式3)中の記号は次のとおりである。

p_t : 時間tにおける環境内のCO₂分圧, atm abs

p_{t-1} : 時間t-1における環境内のCO₂分圧, atm abs

V_t : 時間tまでのCO₂添加量の総量, m³ ATPD

V_{t-1} : 時間t-1までのCO₂添加量の総量, m³ ATPD

P_{chamber} : 閉鎖環境内部の圧力, atm abs

V_{chamber} : 閉鎖環境の容積, m³

$(dp/dt)_{t-1}$: 時間t-1における吸着効率

Δt : 時間t-1からtまでの微小時間, hr

このように, (式1)または(式2)を得ることにより, (式3)に示すような環境のCO₂分圧予測が可能と考えられる(図3中の破線)。

但し, (式3)は(式1)及び(式2)の係数が得られたチェンバーのみで成立する。なぜなら実際には装置は環境のCO₂分圧に依存して単位時間あたりにある一定のモ

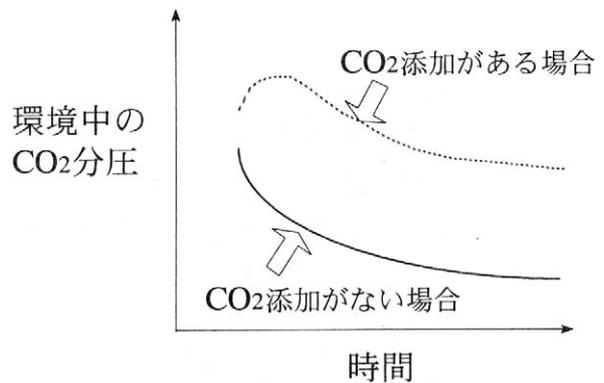


図3 MSによるCO₂吸着時の環境中CO₂分圧の経時変化概念図

Fig. 3 Schematic diagram of time course environmental CO₂ partial pressure change.

ル数だけCO₂を吸着するのであり, その結果としての分圧の変化はチェンバーの容積によって変化するからである。即ち, 容積50m³のチェンバーで得られた(式1), (式2)は, 同じく容積50m³のチェンバーで使用する場合に限って(式3)に代入できるが, 容積100m³のチェンバーで装置を運用する場合は(式3)の第3項 $(dp/dt)_{t-1}$ の変化が緩慢になり, 吸着効率が概ね半減したかのように見えるので注意を要する。

2.2 実験のプロトコル

以上の考え方にに基づき, 次の2段階に分けて装置の性能評価実験を行った。実験は連続して84時間行った。

2.2.1 第1段階(0~24時間)

装置運転を連続した状態で, CO₂をチェンバー内に外部からほぼ2NL/min(安静時のヒトのCO₂産生量にして約6~7人分)の割合で注入し, 約8時間後に0.01 atm abs以上に上昇させる。その後, CO₂の添加を停止し環境中のCO₂がほぼゼロに漸減するまでCO₂分圧値を経過時間とともに記録する。CO₂値がピークに達してからほぼゼロになるまで, 即ち吸着過程のみの結果を最小自乗法により(式2)の形で表せば定数A, B, 及びCが得られ, (式2)の微分型である(式1)の定数a, bも同時に得ることができる。

2.2.2 第2段階(24~84時間)

ヒトによるCO₂産生を模してチェンバー外部からCO₂を計量しながら連続注入し, (式3)による予測と実際の結果との比較を行う。CO₂の注入量はほぼ1.5 NL/minから徐々に減らし, 0.5 NL/minを最終的な添加量とする。

2.3 実験装置

実験用の高圧チェンバーには海洋科学技術センターの潜水シミュレータD₂チェンバー(円筒型横置き, 長さ5.39m, 直径2.3m, 容積28.9m³)及びS₂チェンバー(球

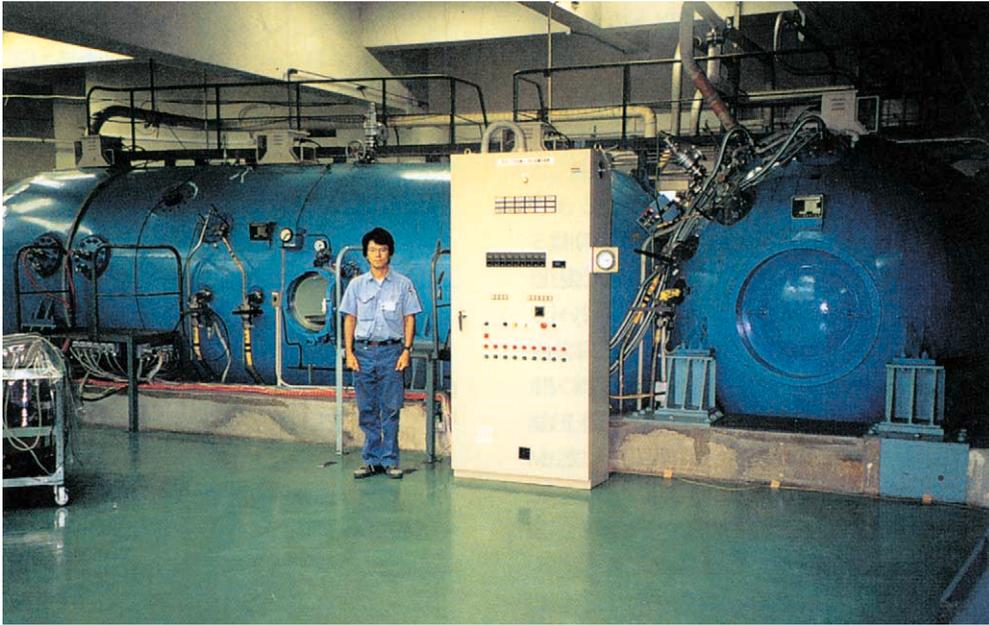


写真1 実験に使用した高圧チェンバー
Photo 1 Hyperbaric complexes used in the present study.

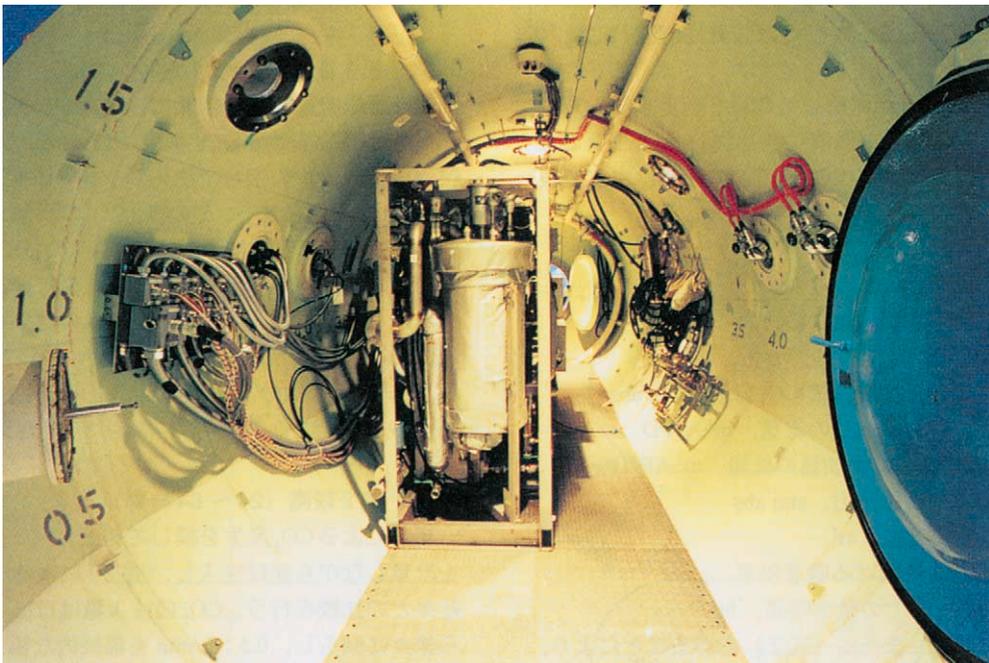


写真2 高圧チェンバー内に設置された高圧用全自動CO₂除去装置
Photo 2 Prototype of full automatic CO₂ eliminator for hyperbaric use installed inside the chamber.

形、直径2.5m、容積8.0m³)を一括して使用した(写真1)。装置はD₂チェンバー内部に設置した(写真2)。実験中はチェンバー内部を無人状態とし、チェンバーの圧力制御、装置の運転制御、及びCO₂の添加制御等は全てチェンバー外部から行った。D₂チェンバーとS₂チェンバーの結合部にブロワー(株式会社武藤電機製、ムトウ・ハイパーブロワーHB-6A/1、AC100V、0.4kw)を設置し、実験中は常時チェンバー内部の環境ガスを攪拌した。内部の環境ガスは空気ベースとした。CO₂の添加等によるチェンバーの圧力変動に対しては適宜外部にて手動で補償し、チェンバー内は常時4 atm absの圧力を保持した。実験装置の配置及び制御系統の概念図を図4に示す。

2.4 計測項目

実験期間(0~84時間)を通し、次の項目について2分間隔で計測し記録した。記録はAD変換ボード(カノープス株式会社製、ADXM-98S・T・L、神戸)を内蔵したパソコン(日本電気株式会社製、NEC 9821Xa)を用いて行った。

- ①チェンバー内温度
- ②装置出口温度(装置内部でCO₂の吸着が行われた後の吐出ガス温度)
- ③チェンバー内相対湿度
- ④チェンバー内CO₂濃度

⑤清浄ガスCO₂濃度(装置内部でCO₂の吸着が行われた後の吐出ガス中のCO₂濃度)

⑥CO₂注入量

⑦ポンペ重量(液化CO₂の重量とCO₂容器の重量を込みにした全体重量)

計測方法の詳細を表1に、計測系統の概念図を図4に示す。

3 結果

実験期間を通して記録した上記計測項目①~⑦の結果を図5に示す。

チェンバー内部温度、装置出口温度ともにそれぞれ25℃、26℃を中心にほぼ安定して推移した(図5中a、b)。チェンバー内湿度は約26%から28%の間で安定していた(図5中c)。

第1段階において、CO₂を約2NL/minにて注入を開始すると、チェンバー内のCO₂濃度は上昇し、約8時間後には、大気圧下の分析計の指示で0.28%、4 atm abs下の高圧チェンバー内では0.012 atm abs(大気圧下で12,000 ppm相当)まで上昇した。CO₂の添加を停止して以降はチェンバー内CO₂濃度は徐々に低下し、実験開始から24時間目にはほぼ0に達した(図5中d)。この間の8~24時間までの16時間のチェンバー内CO₂分圧を時系列で記録した結果を図6に示す。この間のデータを最小自乗法

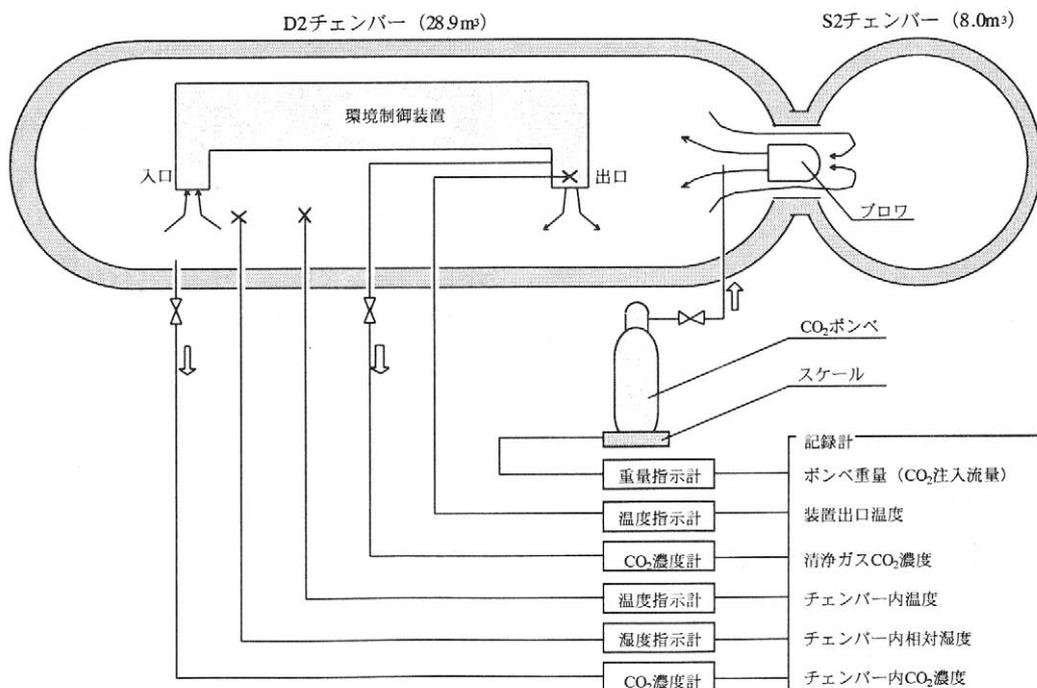


図4 実験時の装置配置及び制御・計測系統概念図

Fig. 4 Arrangement of experimental instruments and schematic diagram of controlling and measuring system.

表1 計測方法詳細
Table 1 Detailed measuring method.

番号	計測項目	単位	計測器
①	チェンバー内温度	℃	VAISALA 湿度温度プローブ HMP35D Pt100 B 級 4 線式
②	装置出口温度	℃	HAYASHI DENKO CO., LTD シース测温抵抗体、Pt100 B 級 3 線式 フルスケール 0~100℃
③	チェンバー内相対湿度	%	VAISALA 湿度温度プローブ HMP35D フルスケール 0~100 %、精度 ±2% (0~90%) センサー HUMICAP®H-SENSOR 湿度校正器 VAISALA HMK11 にて校正後に使用 校正用飽和塩 LiCl (12.0% at 25℃) NaCl (75.8% at 25℃)
④	チェンバー内 CO ₂ 濃度	%	YOKOGAWA HOKUSHIN ELECTRIC, Tokyo Japan INFRARED GAS ANALYZER MODEL IR21-2-SA-AL-RD*B フルスケール 0~1 %
⑤	清浄ガス CO ₂ 濃度	%	YOKOGAWA ELECTRIC CORPORATION, Tokyo Japan INFRARED GAS ANALYZER MODEL IR21-2-SA-5-AL-RD10*B フルスケール 0~2,000 ppm
⑥	CO ₂ 注入量	NL/min	ボンベ重量変化⑦から次式にて変換 $V_t = (W_t - W_0) / \rho_{O_2} \cdot (T / 273)$ W_t : t における CO ₂ ボンベ重量 W_0 : CO ₂ ボンベ重量初期値 ρ_{O_2} : 0℃, 1 atm abs における CO ₂ 密度=1.977kg/m ³ T: CO ₂ ガス温度=25℃=298°K
⑦	ボンベ重量	kg	メトラー ID1S, KCC150S フルスケール 0~150 kg、精度 1g

により(式2)の形で近似した結果、チェンバー内CO₂分圧と経過時間との間に

$$P = 0.8 \cdot e^{-0.14 \cdot t} + 0.0012 \quad (\text{式4})$$

の相関関係を得た。(式4)による曲線と実際のチェンバー内CO₂分圧変化の結果を併せて図6に示す。また、(式4)の微分型として、CO₂吸収効率とチェンバー内CO₂分圧との間に、

$$dp/dt = -0.14 \cdot p - 0.0002 \quad (\text{式5})$$

の相関関係を得た。(式5)によるCO₂分圧と吸着効率との相関関係を図7に示す。

第2段階開始と同時にCO₂を1.5NL/minの割合で注入し始め、以降は徐々に注入量を減じた。第2段階開始から約12時間後、注入量が1.0NL/minに減じた時点でチェンバー内のCO₂分圧は0.012 atm absのピークに達した。以降はCO₂分圧は漸減し、実験終了時には0.003atm absまで低下した。第1段階で得られた(式4)、(式5)と第2段階における実際のCO₂添加データとを併せて(式

3)によりチェンバー内CO₂分圧の予想曲線を得た。予想曲線と実際のチェンバー内CO₂分圧の推移結果とを併せて図8に示す。

4 考察

図6に示されるように、装置運用によるチェンバー内CO₂分圧の低下と(式4)による近似曲線とは良く一致した。このことは、限られた範囲のCO₂分圧に対しては吸着効率は(式5)により直線で近似できることの妥当性を示すものと考えられた。

実際の運用を模したCO₂添加試験(第2段階)では(式3)による予想曲線は、図8に示すように傾向としては良く合致しているものの、実験結果よりも高い値を示す結果となった。この主な原因として、添加したCO₂の拡散の問題が考えられる。予測式1~3は、環境内部に添加されたCO₂が直ちに攪拌され、環境のCO₂濃度には遍在がなく常時均一である前提において成立する。実際の

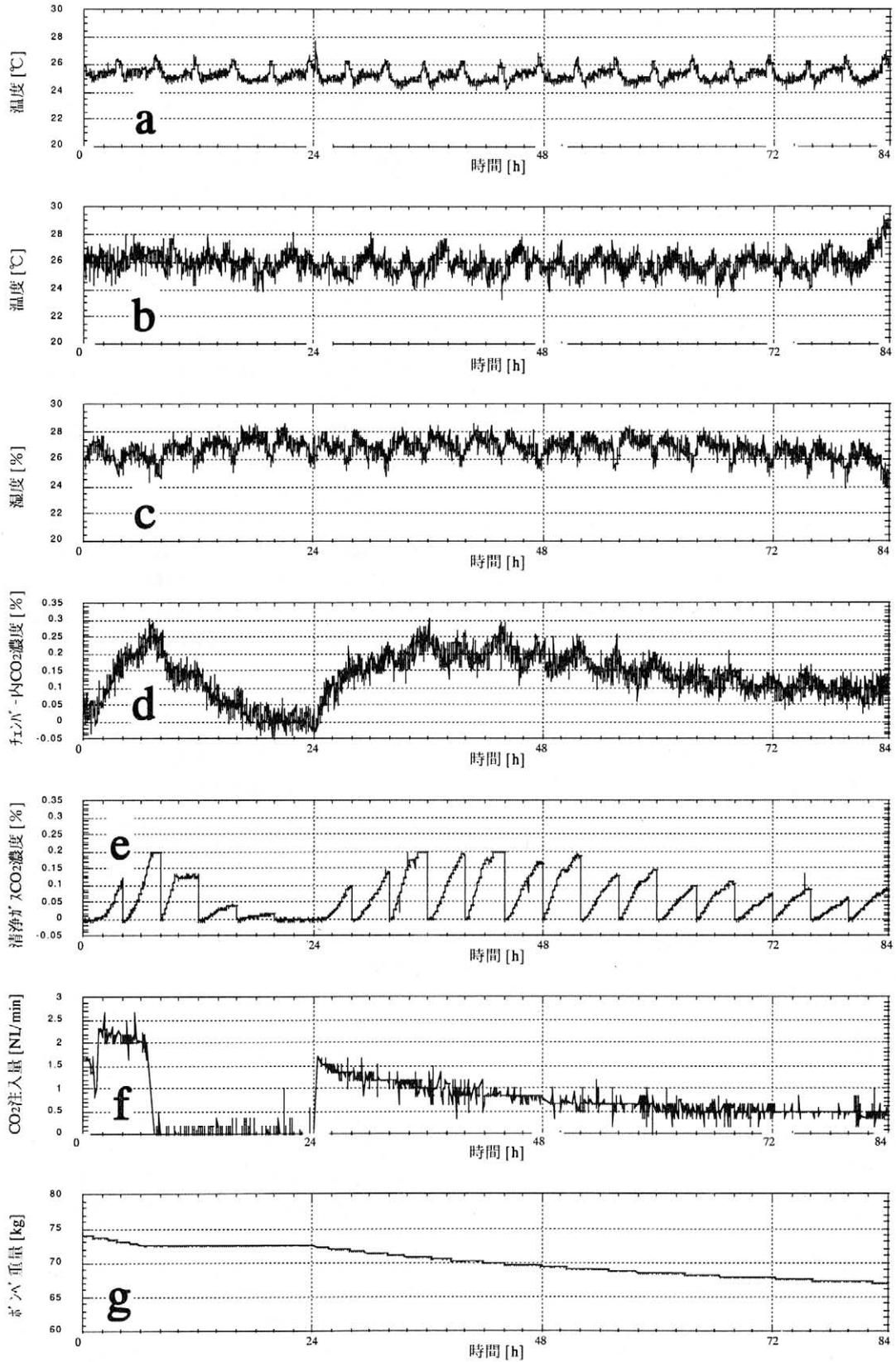


図5 計測項目の時系列結果
 Fig. 5 Time course results of measured items.

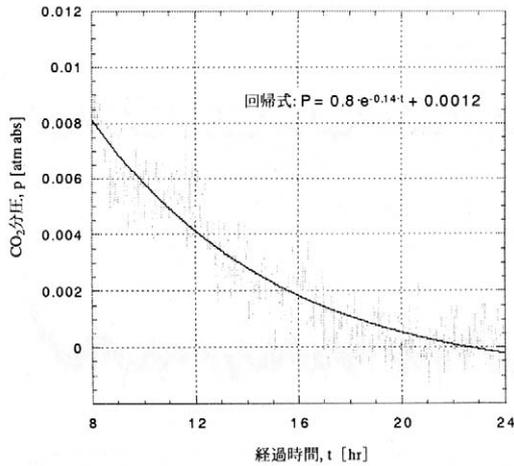


図6 環境中CO₂分圧の経時変化結果と回帰曲線
 Fig. 6 Result of time course environmental CO₂ partial pressure change and its regression curve.

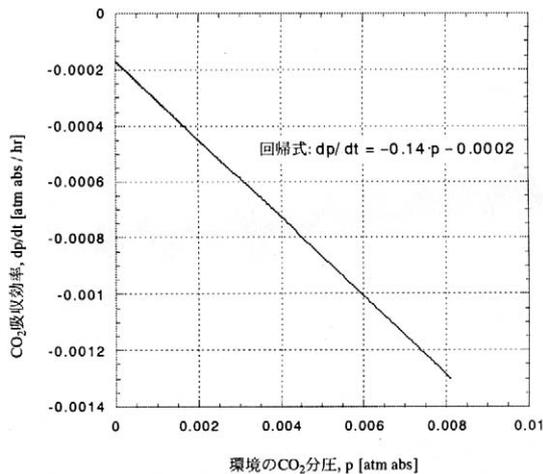


図7 計測された環境CO₂分圧とCO₂吸着効率との関係
 Fig. 7 Measured relation between CO₂ partial pressure and adsorbing efficiency.

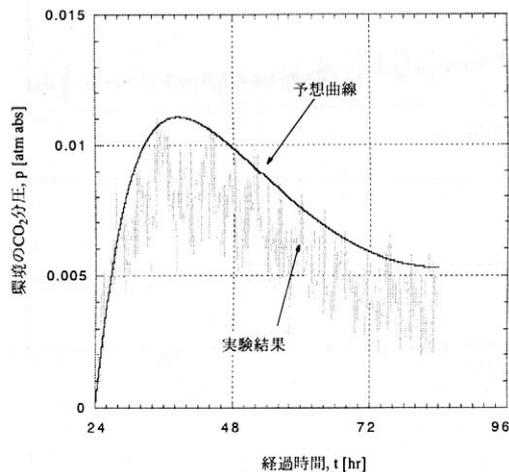


図8 CO₂添加時の環境CO₂分圧の経時変化結果と予想曲線
 Fig. 8 Time course result of environmental CO₂ partial pressure change and its expected curve when CO₂ was added into the chamber continuously.

運用ではヒトが産生するCO₂は通常4～6%と比較的希薄な濃度であり、居住者の随意的な歩行、運動等とも併せ、環境内CO₂の極端な集中は避けられることが多い。このためCO₂濃度の均一性という点では理想状態に近いと考えられる。しかしながら今回の実験ではチェンバー内に若干のCO₂遍在が生じていたと思われるのである。実験ではヒトが産生するCO₂を総量としては模したが、注入するCO₂は純度100%のものであった。またチェンバー内には図4に示すようにブロワーを配置して極力環境ガスの攪拌に努めたが、チェンバー内のCO₂濃度が均一であったかどうかについては確証がない。従って、環境の平均CO₂濃度よりも高い濃度のガス塊が装置に吸入されて吸着効率が上がり、環境のCO₂濃度が予測よりも低い値を示した可能性がある。また、今回のような無人試験ではチェンバー内の環境ガス攪拌はブロワー等の単調な機械力のみによることとなり、実際の運用時に見られるようなヒトの移動、内部機器の配置替え等による追加の擾乱を期待することができない。さらに試験には連続で80余時間行われており、このことはチェンバー内部に巨視的に見た定常流が生起し、高濃度CO₂のガス塊が装置に吸入されやすい気流構造となっていた可能性も考えられるのである。予想よりも下回るCO₂分圧の測定結果は、以上のような高濃度CO₂ガスの注入およびチェンバー内定常流の発生による可能性が大きいと考えられる。

実際の飽和潜水の運用ではCO₂の遍在は今回の無人試験よりも抑制されると考えられるため、より予想曲線に近づく結果が期待できる。このように予想曲線は環境のCO₂濃度を常時高めに見積もる傾向があるため、より安全側の予測として位置づけることも可能であろう。これらの考察を総合すると、本報告で提示した予測方法は十分実用性を有するものと考えられる。

謝辞

実験は足掛け4日間に及ぶ昼夜連続のものであったが、機器の安全確認、データの取得にあたっては3交代で人員を配して対処した。実験装置の深夜、早朝にわたる監視制御に協力して頂いた(株)マリンワークジャパンの栢孝雄氏、松田龍典氏に深謝します。また実験の計画、運用に際し種々アドバイスを頂いた川崎重工業株式会社の藤永隆志氏、野口利仁氏に感謝致します。この実験の基本計画は平成6～9年度に運営された「高圧環境制御研究会」での討議に基づくものであり、白木啓三委員長(産業医科大学生理学第2講座、教授)はじめ、矢代清高委員(日本宇宙フォーラム公募研究推進部、部長)、中原潤二郎委員(宇宙開発事業団宇宙環境利用推進部、主任)、有元貴文委員(東京水産大学魚群制御学研究室、教授)、深井一夫委員(横浜国立大学建築学教室、助教授)、および有馬宝主委員(東洋精機、部長)に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 岡本峰雄, 山口仁士: 窒素・酸素飽和潜水用環境制御装置の試作について, 海洋科学技術センター試験研究報告台 38号, 55-64, 1998
- 2) 山口仁士, 竹内弘次, 小黒至, 岡本峰雄: 浅深度用高圧環境制御装置試作機の設計概念および高圧下試験結果について, 海洋科学技術センター試験研究報告台 38号, 65-74, 1998
- 3) Ray, G. C. and E. O. Box, Jr. : Ind. Eng. Chem., 43, 1316, 1950
- 4) Grant, R. J. and M. Manes : Ind. Eng. Chem., Fundam., 3, 222, 1964
- 5) Grant, R. J., M. Manes and S. B. Smith : AIChE J., 8 (3),403, 1962

(原稿受理: 1999年8月3日)

