深海底での CO₂ 水和物の生成と安定性に関する研究

正 員 古 林 義 弘*
佐 藤 和 也***

秋 川 史 朗**

On the Formation and Stability of CO₂ Hydrate in Deep Ocean

by Yoshihiro Kobayashi, *Member* Shiro Akikawa
Kazuya Sato

Summary

A behavior of CO₂ in the deep ocean should be clarified for the study of its storage in the deep ocean. The first thing to be considered is the formation of hydrate on the surface of liquid CO₂ (LCO₂) and its growth in the direction of depth. Secondly an attention should be paid to the behavior of LCO₂ which is closed and separated from a sea water with/without a barrier of hydrate. A stability of CO₂ in the ocean may be discussed taking these phenomena into considerations quantitatively. In this paper CO₂ hydrate formation was investigated experimentally at two levels of pressure, that is a medium pressure level of about 5 MPa and a high pressure level of 30 MPa corresponding to 3000 m class deep ocean complying with the pressure-temperature equilibrium diagram. Two methods of hydrate formation were applied, one is the forced mixing of LCO₂ and water, and the other is the natural contact of two liquids statically and in both cases hydrate was confirmed to be formed in the pressure vessels. Dissociation of formed hydrate was also tried by relieving a pressure in the vessels. Molecular diffusions of CO₂ from the bulk CO₂ through the hydrate or directly from the CO₂ was studied by measuring the electric conductivity of CO₂ solution by using the characteristics of conductivity change by the dissolved ion in diluted CO₂ solution. From these data, three quantitative values of molecular diffusion coefficient in water, mass transfer coefficient at the interface of water and hydrate and density change of CO₂ solution were derived from the analysis of two-dimensional convection and diffusion flow by using the code which is developed for this purpose. The relative magnitude of density of LCO₂ to water changes at about a pressure of 300 kg/cm², therefore two kinds of experimental conditions for direction of flow and diffusion could be represented.

1. 緒 論

海洋にて CO₂ を処理する場合の投入形態は海洋の浅海域では気体、中層域では気体或いは液体さらに深海域では液体状態であるが海水に投入された CO₂ がどのような変

化あるいは挙動を示すのかは、貯蔵時の形態や海洋環境への影響等を知る上で重要な研究事項である。本研究では中層域から深海域で海洋中に投入された液体 CO₂ を対象にして、中圧 5 MPa および高圧 30 MPa の 2 種類の圧力容器を用いて、内部に水との接液面を人工的に作り、その界面での両物質の挙動、特に CO₂ 水和物の生成状況と成長、さらに生成された水和物の分解について実験を行った。一方水和物の生成過程での CO₂ 分子の水中側への拡散状況を水中に設けた炭酸イオン濃度センサーにて計測し、得られた濃度分布の時間変化値より 30 MPa までの高圧水内における CO₂ の分子拡散現象を支配する 3 個の基礎諸元 (水和物膜を有する CO₂/水界面における物質移動係数, CO₂ の水中拡散係数および CO₂ 溶液の密度変化) を求めた。これ

* 熊本工業大学構造工学科

** 管清工業(株) (研究当時熊本工業大学大学院工学研究科)

*** (株) クレスコ (研究当時熊本工業大学大学院工学研究科)

らの結果を得ることによって中層域～深海域での液体 CO_2 の挙動推定が定量的に出来るようになり、今後の研究進展の為のデータ提供を行った。

2. 中層海域および深海での CO_2 投入後の状態変化の想定

海洋投入時点の CO_2 形態は気体あるいは液体であるが、今回の実験結果および過去の研究成果等に基づき判断すると、海洋内の水圧と低温によって CO_2 特有の状態の変化が生じることが想定される。まず数 100 m の中層海域に圧入された気体 CO_2 の場合は、例えば 500 m 深度で 14°C 以下の温度であれば容易に液化することが今回の実験で確認されている。また一定時間、液体 CO_2 が水との圧力・温度の平衡状態にさらされれば CO_2 表面には水和物膜が生成されることも今回の実験で確認された事実から、この深度であれば放出後短時間で液化し、その密度は水の密度より小さいため、海洋表面方向に緩やかに上昇し、その間に表面には水和物膜が生成されるであろう。水和物膜で表面を覆われ密度を増した液体 CO_2 の粒子あるいは塊は、さらに速度を落としゆっくりと上昇しながら海水内に CO_2 を拡散していく過程を辿ると思われる。液体 CO_2 が粒子化され、微少化される程、表面水和物による密度増加の割合は大きくなるから遂には垂直降下するであろう。したがって管端からの気体～液体の放出は微少泡化しておくことが CO_2 の安定長期貯蔵の点からは有利である。液体状態で放出される場合も同様の経過を辿ることが予想される。いずれの場合も拡散した CO_2 溶液は海水より重いため海底へ向かって降下し比較的希薄な、かつ濃度勾配の小さい分布状態を形成するであろう¹⁾。3000 m を超える深海に投入された液体 CO_2 の場合は、海水との界面に水和物²⁾が生成されこれを介してあるいは CO_2 そのものからの CO_2 分子の拡散が起こることを今回の実験にて確認した。 CO_2 溶液の密度は海水密度よりも大きいことも今回の実験で数値として把握したが、この重力方向体積力のためため、単純に上方への拡散に対して抵抗が働き、その結果海底の液体 CO_2 表面近傍で高濃度となった濃度成層を形成する^{3),4)}。また海洋表面への浮上あるいは海底での地殻変動等、何らかの原因で平衡状態からの圧力降下あるいは温度上昇が生ずれば、一旦生成された水和物は容易に激しい CO_2 気泡あるいは CO_2 液を生じながら分解してしまう。

3. 中高圧低温環境下での水中挙動実験

3.1 中層海域環境下での実験（実験1）

(1) 実験目的

数 100 m の深度での液体 CO_2 が水中で示す行動をシミュレートするために蒸留水の清水を入れた圧力容器内で 5 MPa の高圧状態を作り、清水の上面に液体 CO_2 を置き、両液界面での状態変化の観察、水和物の生成状況、界面を通

Fig. 1 Test Device of 5 MPa LCO₂ Hydrate and Diffusion

Fig. 2 Pressure Vessel of 5 MPa LCO₂

しての CO_2 分子の拡散、さらに水和物の分解状況を観察実験した。

Photo. 1 Test Device of 5 MPa LCO₂ Hydrate and Diffusion

(2) 実験装置および構成

実験装置を Fig. 1, Fig. 2 および Photo. 1 に示した。本体は小径の 2 重構造容器を基本構造とし内筒の設計圧力は 9.8 MPa である。内筒に液体 CO₂ および清水を封入し、内外円筒の空間にはおよそ 2°C の冷却水を循環して容器内部を 7°C 以下の低温状態に維持する。加圧および圧力維持は N₂ ボンベあるいは CO₂ ボンベから高压ガスを送ることによって行った。まず容器内に CO₂ ガスをおよそ 2 MPa まで送り込み、その後 N₂ ガスあるいは CO₂ ガスによる加圧を行えば CO₂ ガスは容易に瞬時に液化し清水の上面に液化 CO₂ が形成される。この状態で 5 MPa の圧力を維持し、2 液界面の観察と水中の CO₂ 濃度を計測した。外部からの観察は 20 mm 直径の 3 個のバイレックスグラスを用いた耐圧構造のサイトグラスを通して行い、CCD カメラによる写真撮影と同時にファイバースコープによるビデオ撮影を行った。一方水中の CO₂ 濃度計測は炭酸イオン濃度によって清水の電気伝導度に変化することを利用し、3 つの深さ位置に設けた導電率計を用いて行った。容器の下端にはマグネット誘導式の回転式攪拌器を設置し、容器内に置かれた鋼球で清水と液体 CO₂ を強制的に混合攪拌し、水和物の生成実験を行った。以上の装置を用いた実験様式の概念を Fig. 3 に示した。

(3) 水和物生成と分解の実験経過と結果

まず容器に CO₂ ボンベよりガスを 2 MPa まで注入し、CO₂ 液化量を一定に維持するため圧力維持は N₂ ガスによって行い、5 MPa を維持し最下端のサイトグラスまで CO₂ の液生成を行う。この状態で攪拌器で液面が踊らない 450 rpm 程度の回転数で混合すると、ほんの数 10 秒程度で回転数が落ちてきて Photo. 2 の白濁部に示すように全体が水和物化する。このように温度および圧力が CO₂ 水和物の平衡領域内にあり、かつ両液の分子の接触が十分であれば水和物の生成は容易であることが確認できた。

次に同様の手順で生成した液化 CO₂ を清水と接触させ

Fig. 3 Concept of 5 MPa Pressure Test

Photo. 2 CO₂ Hydrate Formation with Forced Stirring

Photo. 3 CO₂ Hydrate Formation with Natural Contact of LCO₂ and water

自然放置した。液化 CO_2 が水面上に広がると Photo. 3 に見られるように、両液の界面に白色の薄膜が生成され、10 分後には装置を揺らしても薄膜は動かなくなり、5 時間の経過後には約 1 mm の厚さに成長した⁵⁾。このように全く動きの無いスタティックなコンタクトを維持した場合、水和物の生成は確認できたがその成長速度は緩やかで目視観察で判断すれば日単位のものである。この結果から判断すれば水和物の成長すなわち厚み方向の増加のためには界面での両分子の接触がいかにリフレッシュされるかがキーポイントである。実際の海洋においてはかなりの動きがあるため成長は促進されるものと予想される。例えば管端から一定以上の速度で投入する場合には両液間には渦発生による攪拌効果が予想されるため水和物の粒子生成、あるいは CO_2 粒子表面での水和物生成が起こるであろう^{6),7)}。

一旦全体的に生成された水和物に対して次の 2 方法で分解を試みた。先ず冷却水の循環を停止し温度上昇を与えたところ、時間と共に水和物から気泡が発生し始め水和物は次第に小さくなり遂には完全消滅した。次には N_2 ガスを徐々に開放し容器内圧力を下げていくと、同様に Photo. 4 の上半部に示すように気泡が発生しながら水和物は完全消滅した。この時減圧を急激に行うと内部での自己冷却現象のため水和物全体が凍結してしまう。このことから水和物の分解時の吸熱反応を確認することが出来た。

(4) CO_2 の水中拡散および CO_2 溶液の流動実験

今回の実験のように高圧水中での CO_2 濃度を計測することは汎用の CO_2 濃度計では不可能であるため著者らは CO_2 溶液の電導度変化を計測することで行った。これは溶存した CO_2 溶液はイオン解離した重炭酸イオン HCO_3^- の割合が 90% 以上を占めているが、イオン溶液の電導度はイオンの解離度に依存していることを利用したものである。Fig. 4 に作動原理を示したが実験装置本体を陰極、電極部を陽極として溶液に接している。 CO_2 濃度が高くなり、解

Fig. 4 Concept of Electric Conductivity Measurement

Fig. 5 Sensitivity of Volt to Temperature

Fig. 6 CO_2 Concent.-Volt Calibration Curve

Photo. 4 CO_2 Hydrate Dissociation by Depression of Pressure

離イオン濃度が増加すると水中の電導度が上昇して電圧示度が高くなる。先ず清水(純水)の電圧値を計測すると Fig. 5 に示すように大気中の電解質溶解のために 0 V を示さず、且つ温度変化に敏感に反応している。そこで今回は以降の実験温度を 5°C に設定した。 CO_2 溶液については、イオン濃度と電導度すなわち電圧値との関係を予め中和滴定によって CO_2 濃度を測定した溶液を準備し、今回のセンサーを用いてそれらの電圧を計測した後 5°C での蒸留水の値

 Fig. 7 Concept of CO₂ Diffusion in Water at 5 MPa

 Fig. 8 CO₂ Concentration in 5 MPa Water

0.7 V を補正したカーブを作成し Fig. 6 に示す。このため実際の実験での電圧値は清水の電圧値 0.7 V を差引いて求めている。同図では高濃度で電圧値が飽和状態となるが、今回の CO₂ 溶液濃度は 0.15-0.3 V にあるため、その間を平均線 (図中点線) で結んだ線上で CO₂ 濃度を読み取った。実験概念を Fig. 7 に示すが、CO₂ ガスを供給しながら 5 MPa の圧力維持を行うと液体 CO₂ が清水の上に溜まり始め、それとほぼ同時に水和物薄膜が生成した。この状態で 29 時間の濃度計測を行いその結果を Fig. 8 に示した。実験開始と共に CO₂ の清水側への拡散が始まり、CO₂ に近いセンサーから順に電圧が上昇を始め急速な濃度増加を示した。実験中には CO₂ の拡散溶解に伴い圧力が低下してくるため CO₂ 供給を継続する。上、中および下位位置のセンサー値は時間と共に差が減少して上記時間後には全センサーがほぼ 6.9 V で飽和状態に近づくことも読み取れる。上下センサー間の値の近づき方の速さから見ても、単なる濃度勾配に基づいた拡散のみではなく密度増加に基づいた流動

 Fig. 9 Test Device of 30 MPa LCO₂ Hydrate and Diffusion

 Photo. 5 Test Device of 30 MPa LCO₂ Hydrate and Diffusion

が生じていると判断される。

3.2 深海域環境下での水中 CO₂ 挙動実験 (実験 2)

(1) 実験目的

3000 m クラスの深海に投入された液化 CO₂ の挙動を見るために小型の圧力水槽内で清水と CO₂ との界面を作り実験を行った。

(2) 実験装置の概要

Fig. 9 の外形図および Photo. 5 の全景に示すように円形内筒の設計圧力が 36 MPa の圧力容器と、角柱の外筒で構成された 2 重構造で両筒間には中圧実験と同様に冷却水を流す。本実験では液体 CO_2 タンクを装置上部に独立して設け、300 MPa までの加圧は N_2 ガスによる加圧器を用いた。前回実験と同様に電圧計測のための導電率計測電極を 3 個、パイレックス耐圧ガラスによる覗き窓を 3 個、温度計測用の熱電対 4 個を設けている。

(3) 水和物生成実験

5 MPa での実験と基本的に異なる点は 30 MPa では液

Fig. 10 Concept of 30 MPa Pressure Test

Photo. 6 Liquid CO_2 and Water Contact at Start

化 CO_2 の密度が清水より大きいことで、容器内での両液体の上下位置が逆転する。しかし先ず CO_2 を注入して、次に清水を注ぐと両液体の界面での擾乱が発生し部分的な混合が起こる。この不具合を防止するため内筒に清水を注入して全体を 30 MPa まで N_2 ガスで加圧後、(2) で述べた独

Photo. 7 Liquid CO_2 and Water Contact, One hour from Start

Photo. 8 Liquid CO_2 and Water Contact, Two hour from Start

 Photo. 9 CO₂ Hydrate Formation, Three hour from Start

 Photo. 10 CO₂ Hydrate Formation, Five hour from Start

立置きタンク内で、先ず液化 CO₂ を作り 30 MPa に加圧して本体容器内と均圧にした上で自然水頭を利用して容器下端から最下端のサイトグラスまで静かに液化 CO₂ を注入し、清水を持ち上げる方法を採用した。以上の概念を

Fig. 11 pH-Volt Relations

Fig. 10 に示した。この状態で静置した液界面の観察と電極での電圧変化をフォローした。本実験では Photo. 6, 7 および 8 に見られるように、それぞれのほぼ中央部にある CO₂ の液面が時間と共に徐々に上昇する現象が観察されたが、容器上部の N₂ ガスが清水に溶解して水面が上昇したことも考えられるが原因確認は出来ていない。一方液界面での薄膜の生成は観察されず Photo. 9 および 10 の白濁部に見られるように 3 時間後に CO₂ 側に全体的な水和物生成が観察された。

(4) 水中拡散および溶液流動実験

CO₂ 濃度計測の基本原理は前回と同じであるが、今回は CO₂ 濃度と電圧との関係把握を、前回の相当に面倒な化学操作を必要とし且つ時間も要する中和滴定の方法に代わって pH 計測器とイオン解離計算の手法を用いて行った。先ず種々の pH 値を示す CO₂ 溶液を予め作り、これらの電導度を計測しておきこれを Fig. 11 に示した。次に pH 値と全炭酸濃度との関係を CO₂ の水中 2 段階解離の平衡解析より求め、結果として電圧値の読みから全炭酸濃度を求める手順を取った。

水中での CO₂ のイオン解離の関係は第 1 段および第 2 段階解離定数を K₁, K₂ として次式で表わされる。

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+, K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1)$$

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+, K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (3)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4)$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (5)$$

以上の式を解くことにより各イオンのモル濃度 (mol/l) が求められ、これから pH 値に対応した全炭酸濃度が次式から求まる。

$$\Sigma \text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

ここで高圧溶液における K₁ は、30 MPa での CO₂ の最大溶解量を 14 mol/l として、今回の実験での pH 値が 4.63 であることから K₁ = 3.938 × 10⁻¹¹ mol/l と求めた。一方 K₂

Fig. 12 CO₂ Concentration in 30 MPa Water

は 5.012×10^{-11} mol/l とした。

計測は液体 CO₂ の注入と同時に開始したが、初期に急速な濃度上昇が起こりセンサー間では上下でかなりの濃度差があり、4 時間後でもその差は埋まらずむしろ大きくなっていることが分かる。この傾向は中圧での液体 CO₂ が清水より上位にあった場合との顕著な相違で、これからも CO₂ 溶液密度増加による流動が生じていることを窺い知ることが出来る。同時に上部の空間に存在する N₂ ガスの影響が現れている可能性もある。4 時間に互った CO₂ 濃度の計測値を Fig. 12 に示した。

4. CO₂ の分子拡散および CO₂ 溶液の密度差流動解析によるデータ分析

3 で得られた 2 系統の CO₂ 濃度分布の時間変化データはこれを支配している次の 3 種類の諸元の存在を示唆している。

- (1) 液体 CO₂/清水界面での物質移動係数
- (2) CO₂ 分子の水中での拡散係数
- (3) CO₂ 溶液濃度の密度増加係数

そこで以下において流れ場としてはその速度の大きさから非乱流場として、軸対称 2 次元円柱座標系 (r, z) での分子拡散流動解析を行い、計測値より上記 3 諸元を求めることにする。記号は速度を u, v 、濃度を c 、密度を ρ 、圧力を p 、分子動粘性係数を ν 、拡散係数を D 、濃度の密度当量を m 、CO₂ 側濃度を c_0 とし、液界面での物質移動係数を K で表わした。支配方程式は質量保存式、半径および軸方向の運動量保存式および CO₂ 濃度保存方程式で、Fig. 13 に示す座標系でそれぞれ次式で表わされる。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial ru}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{1}{r} \frac{\partial ru^2}{\partial r} + \frac{\partial uv}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial ru}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + g_r \quad (8)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} + \frac{1}{r} \frac{\partial ruv}{\partial r} + \frac{\partial v^2}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z}$$

Fig. 13 Calculation Model and Cylindrical Coordinate System

$$+ \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + g_z \quad (9)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{1}{r} \frac{\partial cru}{\partial r} + \frac{\partial cv}{\partial z} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (10)$$

体積力項は密度の時間変動 $\Delta c / \Delta t$ に伴う重力で実験 1 と 2 では方向が逆になり、上式では中圧実験では +、高圧実験では - とする。

境界条件は対称軸と容器壁面では non-slip、2 液界面では $-D(\partial c / \partial z) = K(c_0 - c)$ とし、 c_0 値はそれぞれ十分時間経過後の溶液飽和値を与えた（それぞれ 0.341 mol/l、0.0130 mol/l とした）。容器底面では中圧の実験 1 では濃度対称とし、高圧の実験 2 では加圧用の N₂ 空間への CO₂ ガス拡散による CO₂ 濃度の存在を考慮して一定時間後は飽和濃度として $c_0 = 5.68 \times 10^{-3}$ mol/l を与えた。数値計算は差分法により、MAC スキームを採用し、セル分割は 1 cm × 1 cm の等分割とし実験 1 では 5 × 71 個、実験 2 では 6 × 110 個のセルを取っている。

以上のスキームで $K = 10^{-6} - 10^{-2}$ m/s、 $D = 10^{-6} - 10^{-2}$ m²/s、 $m = 0 - 200$ kg/kmol の範囲でのシリーズ計算を実施し計算値と実験値との整合状況を評価した。その結果次のような値を得ることが出来た。

中圧実験 ($P = 5$ MPa) : $K = 2.5 \times 10^{-6}$ m/s、 $D = 10^{-5}$ m²/s、 $m = 50$ kg/kmol

高圧実験 ($P = 30$ MPa) : $K = 2.5 \times 10^{-6}$ m/s、 $D = 5 \times 10^{-5}$ m²/s、 $m = 50$ kg/kmol

 Fig. 14 CO₂ Concentration in 5 MPa Water, Measured and Calculated

 Fig. 15 CO₂ Concentration in 30 MPa Water, Measured and Calculated

これらの値を用いた計算値を実験値と比較してプロットしたものをそれぞれ Fig. 14 および Fig. 15 に示した。さらに良い一致を見るには他にも考慮すべき要因があると思われるが、全体の変化とセンサー間の相対差の傾向は表わすことが出来たと思われる。

圧力の両ケースでそれぞれの係数値は D 値を除いてほぼ同じ値となった。界面での物質移動係数は圧力によっては大きな変化はないようである。密度の増加割合もほぼ同じで、いずれも CO₂ 溶液は清水および海水に対してより大きい密度となり、これによる流動を考慮すべきことを示している。高圧水中での以上の値で得られているのは拡散係数は圧力 10 MPa まで⁸⁾で、今回の研究により他の諸元も含めて 30 MPa までの値を得ることが出来た。

5. 結 論

海洋に液体 CO₂ を投入して処理する場合の海洋内での CO₂ の挙動を見るために、2 つの海洋深度すなわち 500 m レベルの中層域、および 3000 m レベルの深海域を対象にして、それぞれ圧力 5 MPa および 30 MPa での液体 CO₂ と清水とを接触させ界面での挙動ならびに水中での CO₂ 分子移動状況を実験し、水和物の生成確認ならびに水中移

動時の 3 個の基礎諸元を求めた。その結果静置界面では水和物生成は 5 MPa 実験では薄膜が直ちに形成されたが、その成長は緩やかなものであること、30 MPa 実験では薄膜の生成は確認できず、3 時間後に全体が水和物化された。このように水和物生成は温度および圧力の平衡条件を満たすことは必要条件であるが、ほかの要因も左右しているようである。一方強制的に両液体を混合すれば容易に水和物生成が可能である。逆に圧力あるいは温度を平衡状態からずらせば容易に水和物の分解が生じ、この時吸熱現象のため温度低下が生じることも確認された。拡散と物質移動の諸元は基本的には 5 MPa と 30 MPa との場合では大きい差はないことが判明したが、界面に生じる水和物が物質移動に対してバリアーとしての機能を有することが今回の実験で一度は確認されたが、再現性があるものかどうかは今後再実験を必要としよう。CO₂ の溶液は海水よりも密度増加するため重力方向の対流が生じることを突き止めた。したがって CO₂ を投入する深度には注意が必要になる。

謝 辞

本研究の実施に当たり高圧実験で終始ご協力頂いた福岡酸素(株)技術開発部花田新一次長および田中毅社員に深謝致します。

なお本研究は文部省科学研究費補助金ならびに造船学術研究推進機構の研究交付金により実施したことを付記する。

参 考 文 献

- 1) N. Nakashiki, T. Ohsumi: Dispersion of CO₂ Injected into the Ocean at the Intermediate Depth, CARBON DIOXIDE REMOVAL, PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBON DIOXIDE REMOVAL, SEPT. 1996, pp. 355-360
- 2) 古林義弘: CO₂ のクラスレイト水和物化による深海処理について, 日本造船学会論文集, 第 174 号, 1993, pp. 805-814
- 3) 古林義弘, 秋川史朗: 定常深海流下における Hydrate からの CO₂ 拡散と Ph 分布, 日本造船学会論文集, 第 175 号, 1994, pp. 181-185
- 4) N. Nakashiki, T. Ohsumi: Simulation of the Near-Field Behavior of CO₂ from a Source on the Deep-Sea Floor, Proceedings of the International Symposium on CO₂ Fixation and Efficient Utilization of Energy, 1993, pp. 331-336
- 5) Y. Kobayashi, K. sato: Formation of CO₂ Hydrate and Disposal in the Ocean, International Conference on Technology for Marine Environment, MARIEV, 1995, pp. 896-900
- 6) Aya, Yamane: 2 酸化炭素の深海投棄に関する研究, 日本機械学会, 環境工学総合シンポジウム, 1992, pp. 265-269
- 7) 山根, 綾, 山田: 地球温暖化抑制対策としての CO₂

の深海貯留について, 日本造船学会誌, 第 770 号,
1993, pp. 13-17

8) 富田祥央, 長島昭: 第 14 回熱物性シンポジウム講
演要旨集, 1994, pp. 407