

廢氣處理

海洋儲存溫室二氧化碳氣體之功能評估回顧

陳佩貞*、白曛綾**

摘要

溫室效應為一日漸受到重視之全球性問題，其中又以二氧化碳(CO_2)氣體對溫室效應的影響最大。目前我們應已具備相當成熟的煙道 CO_2 氣體控制技術，然而這些被吸收分離之 CO_2 氣體卻缺乏適當之處置，在大氣中二氣化碳濃度持續增加的情況下，若能利用海洋做為二氣化碳主要儲存槽，將可減緩地球的溫室效應。本文之主旨旨在評估海洋儲存二氣化碳的技術可行性，以提供相關決策者在評估二氣化碳處理策略於國內實際應用時之參考。文中將回顧分析國際中各項已發展或發展中之深海掩埋 CO_2 技術的優缺點，並以技術可行性及經濟成本的觀點來評估何者為目前最佳的深海掩埋二氣化碳技術。結果顯示，將二氣化碳以液體形式注入中間深度的海洋中稀釋儲存應該是目前最有效率的方法。

【關鍵字】

1. 溫室氣體
2. 二氣化碳
3. 深海掩埋

* 國立交通大學環境工程研究所研究助理

** 國立交通大學環境工程研究所教授

一、前　　言

1992 年 6 月於巴西里約熱內盧舉行的「地球高峰會議」中，各國簽訂了針對溫室氣體排放管制的“氣候變化綱要公約(Convention on Climate Change)”，其中最大的規範是明訂出 2000 年時，所有溫室氣體之排放須維持在 1990 年之水平⁽¹⁾。而在 1997 年 12 月，上述公約國於日本京都又再度針對溫室氣體排放量削減，訂出更明確的規範而共同簽署了所謂的「京都議定書」，條約中更是明確訂定各國溫室氣體的減量表。就 38 個已開發國家而言，其在 2008 與 2012 年間，平均需將其溫室氣體排放量(與 1990 年排放水平相較)削減 5.2%。此舉堪稱全球最具規模的環境公約，預期將對各國的下一世紀的經濟發展造成重大衝擊。

因 CO₂ 乃造成人為溫室效應之首要氣體，所以各國多將溫室效應氣體的管制著重在 CO₂ 氣體之管制上，其中的管制策略中，除了節約能源、提昇發電效率，增加再生能源之使用⁽²⁻⁴⁾等抑制 CO₂ 氣體排放的方案外，從傳統的火力發電廠煙道去除 CO₂，亦為目前各先進國家研究重點之一。二氧化碳氣體之控制與處置(treatment and disposal)技術指的是由電廠或工業鍋爐燃燒後之煙道氣體中將 CO₂ 氣體予以分離並回收溶劑，而後 CO₂ 氣體再加以適當之運輸及處置(如回收供化學工廠再利用或深海二氧化碳掩埋)。此項技術較其他的管制策略而言，應可在較短的時間內有效地達到抑制 CO₂ 氣體排放至大氣中之目的⁽⁵⁻⁶⁾。不過由於由煙道氣中分離出之二氧化碳氣體被工業界再利用之數量有限，因此將其拋置於深海、廢油井或廢天然氣井中之可行性，就成為國際間所探討及研究的方向⁽⁷⁾。

海洋覆蓋了地球約 70% 的表面積且平均深度為 3,800 公尺，所含的無機碳含量約達 38,000 Gt C(IPCC, 1990)，因此海洋可說是一個巨大的二氧化碳容槽。對於台灣這個海島地形的國家而言，大型發電廠與海洋之距離較其他國家為近，因此利用深海處置二氧化碳之經濟性可能性較其他國家為優。然而海洋儲存二氧化碳亦有其潛在之問題，如深海掩埋二氧化碳之技術是否足夠成熟、其對海洋生態環境是否造成衝擊，以及這些被儲存至深海中之二氧化碳氣體是否能在深海中處於平衡、穩定的狀態，而不致於短期內再逸散至大氣中等，都是國際之政策決定者及學者專家們所亟欲了解的問題。因此，本文之主要目的，即以技術可行性、經濟性及生態衝擊性

等觀點，來探討我國執行深海儲存二氧化碳方案之可行性，以提供決策者評估二氧化碳處理策略應用於溫室氣體減量之適用性參考。

二、二氧化碳於深海中之宿命與海洋動力

2.1 海洋中的碳酸鹽系統

海洋中所含的碳量約為大氣中的六十倍，而對於過量的二氧化碳，海洋權充為主要的容槽。

大部份海洋的表面混合層(wind-mixing layer)(深度少於二百公尺)對二氧化碳而言，應均屬於飽和。反之在二百公尺至平均三千八百公尺深的深海層，除非很接近他們的水源地區，如北大西洋北方及威得耳海(Weddell Sea)，否則並未受到過量二氧化碳的影響⁽⁸⁾。隨著表層與深層的海水在界面間慢慢地交換，因此越來越多的過量二氧化碳逐漸滲透入深海中。圖 1 為太平洋中二氧化碳濃度隨深度的變化，在 1,000 公尺深的海水中，二氧化碳總濃度可達 2.4×10^{-3} moles/kg(約等於 0.1kgm^{-3})，但仍遠小於相對深度之二氧化碳溶解度(50kgm^{-3})，故我們可說，深層海水為二氧化碳高度不飽和的狀態⁽⁷⁾。

目前在海洋中最重要的系統之一即為二氧化碳-碳酸根系統，此為一個能使海水的酸度(pH 值)維持在一很小範圍內的緩衝系統，其作用形式可由下列的方程式說明：



由於海水具有很大的緩衝因子，因此即使大氣中的二氧化碳分壓改變了百分之十，但海水中的總二氧化碳值(TCO₂，指的是碳酸(H₂CO₃)、碳酸氫根(HCO₃⁻)及碳酸根(CO₃²⁻)離子等三種碳酸物質的總濃度)僅改變大約百分之一，此因碳酸根離子會和二氧化碳作用形成碳酸氫根離子(CO_{2(g)} + CO₃²⁻ + H₂O = 2HCO₃⁻)，產生了極大的緩衝能力之故⁽⁹⁾。Haugan(1996)⁽¹⁰⁾也指出自工業革命以來，大氣中急遽增加的人造二氧化碳經由大氣-海水界面漸漸侵入海洋中，造成了表層海水的 pH 值以每年 0.0015 的單位下降，近 200 年來 pH 的累積減量為 0.1 單位。目前的改變量雖不大，但學者

預估如二氧化碳未加節制地持續排放至大氣中，下個世紀末的海水 pH 值將降低 0.2~0.3 單位，此時累積的 pH 值減少量將對海洋生態造成相當程度的影響。

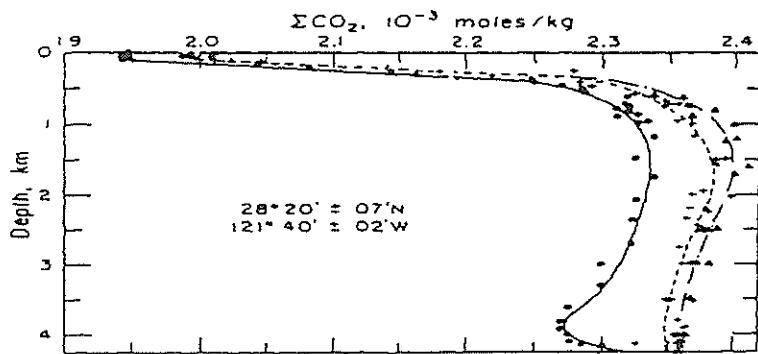
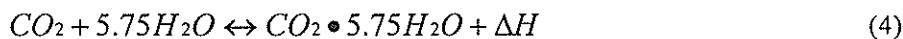


圖 1 海洋中總二氣體濃度(ΣCO_2)隨深度之變化⁽⁷⁾

2.2 二氣體於深海中之宿命

由於不斷排放至大氣中的二氣體與海面持續地進行交換時，將導致淺海中之二氣體濃度含量增加，影響淺海深海環境，而大氣中之二氣體又造成溫室效應現象，因此直接由煙道中直接去除純二氣體氣體，再注入於深海中，成為另一個替代方案。當回收後的二氣體若以氣態或液態形式注入於淺海中，因其和海水界面處於不穩定狀態，故將破碎成泡泡或液滴，並逐漸被稀釋、分散於較淺的海域。相對地，在深海的環境條件下(壓力小於 4.45Mpa 且溫度小於 283K)，二氣體則會和水反應形成一穩定的水合物(hydrate)結晶⁽¹¹⁾，反應方程式如下：

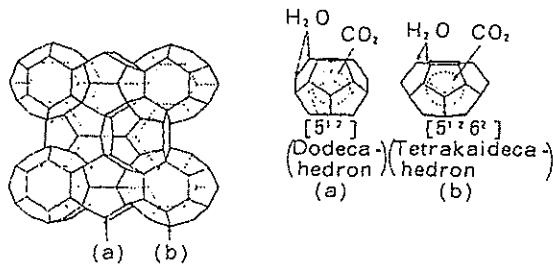


$$\Delta H = 60.4 \text{ kJ/mol (at 277K)}$$

Sakai *et al.* (1990)⁽¹²⁾曾發現二氧化碳含量豐富的海流(約含 86% CO₂)隱藏於距海底 1,335-1,550m 處，其在和海水接觸後，一薄層的二氧化碳水合物(CO₂-hydrate)將在海流表面迅速形成。在不同時間下觀察 CO₂ 海流之行為，發現當深度大於 360m 時，CO₂ 海流和海水交界處形成之水合物是穩定的，但小於 360m 時，水合物則易分解。Shindo *et al.* (1995)⁽¹³⁾及 Teng *et al.* (1996)⁽¹⁴⁾也指出在高壓低溫的深海環境中，二氧化碳液滴(droplet)的外層將形成一水合物薄膜(hydrate film)，其會降低二氧化碳擴散至海水中的速率，延長了二氧化碳於深海中的滯留時間。此外，近來的研究發現，將二氧化碳注入 3,000 公尺以上的海底時，將形成二氧化碳湖(CO₂-lake)，而湖面上和海水交界面處更有水合物薄層(hydrate layer)的存在，此穩定的水合物薄層將有效地防止 CO₂ 液體溶入海水中，使其能長久儲存於深海底。因此，我們可說二氧化碳於深海中的宿命和其水合物的行為有很大的相關性⁽¹⁵⁾。

2.3 二氯化碳水合物(CO₂-hydrate)的形成與其在深海中的穩定性

在 CO₂-H₂O 系統中，水分子於適當的溫度、壓力下會以氫鍵鍵結，形成含有很
多空穴的結構(hydrate cells)。CO₂ 分子則像是外來者(guest)般佔據這些空穴，如圖 2
即為二氧化碳水合物的單位晶格結構。此單位晶格由 46 個水分子構成了 2 個小洞(5¹²)
及 6 大洞(5¹²6²)，8 個 CO₂ 分子則可擠進洞穴中，形成化學式為 8CO₂ • 46H₂O(或 CO₂
• 5.75H₂O)的體心結晶。因二氧化碳分子的凡得瓦直徑(van der Waals diameter)為
5.12 Å，小於水合物洞穴的自由直徑(約 5.76 Å)且其數量常無法填滿水合物洞穴，
因此二氧化碳分子在水合物晶格中的位置是可遷移的，且水合物的穩定性也受周圍
海水中之二氧化碳莫耳分率的影響⁽¹⁶⁻¹⁷⁾。

圖 2 二氣體水合物(CO_2 -hydrate)的單位晶格結構⁽¹¹⁾

Sakai *et al.*(1990)⁽¹²⁾及 Honda *et al.*(1995)⁽¹³⁾針對 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系統，提出一壓力(p)對溫度(T)的多相圖關係來說明水合物的形成與分解為一相改變的現象。在壓力大於 4.5Mpa 且溫度小於 283K 的海洋環境中(稱為水合物形成區，hydrate-formation-region)，二氧化碳將以液體狀態存在且二氧化碳水合物即可穩定存在，而約 440 公尺以下的海洋深處，其溫度及壓力即滿足上述系統的穩定度。因此許多學者由此推論，二氧化碳水合物一旦在適當的環境條件下形成，其比重又較海水大，應可長期穩定地儲存於深海中。

然而，Teng(1997)⁽¹⁴⁾以熱力學的觀點指出二氧化碳水合物的穩定性不能僅從 p-T 圖決定，應由化學潛能決定整個系統的化學平衡，而化學潛能為壓力(p)、溫度(T)及二氧化碳莫耳分率(mole fraction of CO_2 , x_{CO_2})的函數。當周圍海水為 CO_2 高度不飽和時，水合物中的 CO_2 分子將慢慢擴散至海水中，而當水合物之 CO_2 莫耳分率($x_{\text{CO}_2}^H$)小於 0.098 時，其結構開始不穩定而發生崩解⁽¹⁵⁾。因此二氧化碳水合物若要穩定存在於深海中除了系統之壓力、溫度要符合形成條件外，海水必須是二氧化碳飽和及過飽和狀態。

近來許多學者經由實驗模擬證明海水為 CO₂ 高度不飽和狀態，此意味著二氧化碳水合物即使在落在水合物形成區，但 CO₂ 在水合物的化學潛能比在海水中大，故系統不能達到完全之熱力學穩定的需求，CO₂ 水合物將漸漸溶入海水中而呈現不穩定的狀態^(19,20)。因此，先前多位研究者預測二氧化碳水合物將永久存在於深海中的說法似乎有待更深入之評估⁽²¹⁻²³⁾。但是相信深海處置 CO₂ 之技術越完善，則可獲得較長之緩衝期，使人類有足夠的時間因應地球暖化之問題，因此美、日等先進各國家一直致力於發展先進之海洋儲存 CO₂ 技術。茲將各技術單元介紹如下：

三、海洋儲存二氧化碳之技術單元簡介

由於大氣中的 CO₂ 會與海洋形成自然的平衡狀態，自 1970 年代後期起，科學家即著手研究將 CO₂ 注入海中之可行性，Marchetti(1977)⁽²¹⁾ 即為文獻中第一位提出將 CO₂ 注入於深海中者，隨後 Hoffert *et al.*(1979)⁽²²⁾ 亦建議了多個深海處置 CO₂ 之方案。其中，CO₂ 之儲存技術逐漸被區分為兩大類，一類為以“CO₂ 湖泊”的方式(lake-type storage concept)將 CO₂ 儲存於深海中，另一種則利用“稀釋儲存”的概念(dilution concept)處置注入的 CO₂。前者利用 CO₂ 水合形成碳酸鹽類礦物質，並將其置於海底盆地中使其不易擴散至海水中；後者為使注入的 CO₂ 快速溶解於不飽和的海水中而不會逸散至大氣中⁽²³⁾。此外 CO₂ 的注入深度、運輸方式等技術單元亦將依成本、效率及技術可行性等考量分別詳述如下。

3.1 二氧化碳的注入形式^(7,22)

3.1.1 高 CO₂ 濃度的海水溶液注入

將壓縮的二氧化碳溶入海水中，以形成高 CO₂ 濃度的海水溶液後，再將此溶液棄置於深海中。因為二氧化碳濃縮液的密度比海水高，因而會產生負向浮力，故釋放於較淺處的溶液可能沿著傾斜的海底漸沈入較深的海洋中，增加二氧化碳滯留於深海中的時間。如要製造密度大的二氧化碳溶液可在岸邊靠幫浦將海水打入吸收塔中，或在現地將壓縮的二氧化碳用幫浦打入合適的海深。這些過程需大量海水進入吸收塔中，因此所需的能量花費大。如將二氧化碳充分壓縮後，則可使用較少的水進入幫浦；但如欲將溶液打入較深的海水中，幫浦所耗用的能量則變大，同時建造

一高壓吸附系統的花費也增加了⁽⁷⁾。

3.1.2 以氣體形式注入

二氣化碳也可以氣體形式直接注入深海。氣態的二氣化碳必須被壓縮至壓力等於或大於釋放深度的靜水壓 (hydrostatic pressure)，此淨水壓每深 100 公尺約增加 10atm。為了將氣態二氣化碳釋放至 500~1,000 公尺深處，需要傳送的壓力為 5~100atm，此外仍需一外加壓力抵抗氣體自散氣閥強烈噴出，故所需的能量花費高⁽⁷⁾。因此，以二氣化碳氣體形式注入法僅可適用於小於 500 公尺以內的深度，但其 CO₂ 滯留時間相對地較短，故此法未能廣泛地應用。

3.1.3 以純液體形式注入

將二氣化碳以壓縮液體的形式大量地運至深海棄置顯然是目前最有效率的方法⁽⁷⁾。液態二氣化碳可以管線、貨船或運油船從源頭直接輸送至棄置場址，再將 CO₂ 液體以曝氣孔在合適的深度下釋放出來，使其分散成液滴稀釋於海水中。液滴周圍在此深度下會形成一水合物薄層，水合物在海水中的溶解速率和液滴的穩定性相關，且常產生水合物結塊堵住曝氣孔造成輸送不良⁽²⁴⁾，故陸續有許多相關的研究在探討水合物的特性及改進 CO₂ 液體的注入技術⁽²⁵⁻²⁶⁾。通常，注入的深度越淺，液滴的半徑越小，且於海水中的溶解速度越快⁽²⁷⁾。Aya *et al.* (1995)⁽²⁶⁾由模擬實驗計算出有水合物膜的液滴，其收縮速率為 $4.67 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{-1}$ ($T=1.9\text{--}7.2^\circ\text{C}$)，此值約比純液滴的收縮速率($5 \times 10^{-6} \text{ m/s}^{-1}$)小十倍。

3.1.4 以固體形式注入

將二氣化碳固體塊自海面直接拋下後，因固態二氣化碳比海水密度大很多(其密度為 1560 kgm^{-3} ，溫度為 -79°C)，故將快速沈入海底與大氣分離。此法最大的問題為固化二氣化碳的能量需求及運輸成本皆比液態二氣化碳高很多，且運輸系統須保持一定的溫度與壓力以避免 CO₂ 固體發生揮發或溶解，但因乾冰有較好的沈降特性，故未來仍值得針對固態二氣化碳形式的海拋方案加以開發^(13,23)。

3.1.5 以固化之 CO₂ 水合物(CO₂-hydrate)形式注入

CO₂ 水合物的密度遠大於海水，故棄置於海洋中將逐漸往下沈。在溫度、壓力及組成等合適的狀態下，水合物可在海拋現場自然產生，也可以在岸邊製造二氣化碳水合物再以管線注入深海。不論何種製造方法，此法最大的不確定性即為水合物

在沈降過程或棄置於海床上發生溶解的問題⁽⁷⁾。此外，水合物注入深度小於 500 公尺時，應避免氣泡的產生⁽²⁸⁾。

3.2 二氧化碳注入的深度

3.2.1 淺海注入(Shallow injection)

淺海注入指的是距海面 500 公尺以內的注入的深度(圖 3)⁽²⁹⁾，此深度的溫度及壓力環境使二氧化碳多以氣體存在。當連續注入二氧化碳氣體時，將產生大量的泡沫或膠羽往上升，然後在斜溫層(thermocline, 離海面約 1,000 公尺內的中間水層，可將較熱的表面水層及較冷的深水層分開)逐漸稀釋於海水中。因二氧化碳注入的深度較淺，故工程花費及耗用能量及成本最低，但 400 至 500 公尺的注入深度並不足以將二氧化碳長時間固定於海洋中，故二氧化碳逸散至大氣中的機會較大⁽³⁰⁾。

3.2.2 中間深度釋放(Intermediate-depth release)

此處指的是二氧化碳被注入 500~3,000 公尺間的深度。二氧化碳於此深度的溫度、壓力狀態下，將以一具有正向浮力的液滴或膠羽存在，而二氧化碳水合物也會在此時形成。如果將二氧化碳注入在斜溫層內，液滴或膠羽將上升並在注入點上方被捕獲而稀釋於海水中。如將二氧化碳注入在斜溫層之下，一旦液滴形成水合物膜時，液滴的密度將比海水重而漸往下沈，延長了滯留的時間⁽³⁰⁾。Teng(1998)⁽¹⁷⁾指出若單以成本的觀點考量，在很多的海域中，最佳的注入深度約為 500 公尺。Adams(1995)⁽³¹⁾指出將 CO₂ 注入 1,000 公尺左右的深度，可達到數百年以上的滯留時間，故其建議以液態二氧化碳形式注入 1,000 至 1,500 公尺間的深度為最佳的海洋處置 CO₂ 方案。

3.2.3 深海隔離(Deep-sea sequestration)

當二氧化碳被注入 3,000 公尺以上的深度時，因 CO₂ 水合物的形成，二氧化碳液滴具有一負向浮力，故將慢慢沈入海底形成二氧化碳湖，預估可被海洋長久地隔離。因此，二氧化碳於此注入深度下的滯留時間最長⁽³⁰⁾。然而，將二氧化碳液化及輸送至 3,000 公尺以上的海底所需的能量成本相當高，而目前對於海底之 CO₂ 水合物的行為及穩定性，甚至對深海生態的衝擊性也尚未完全瞭解，故有待研究者進行更深入的評估^(11,30)。

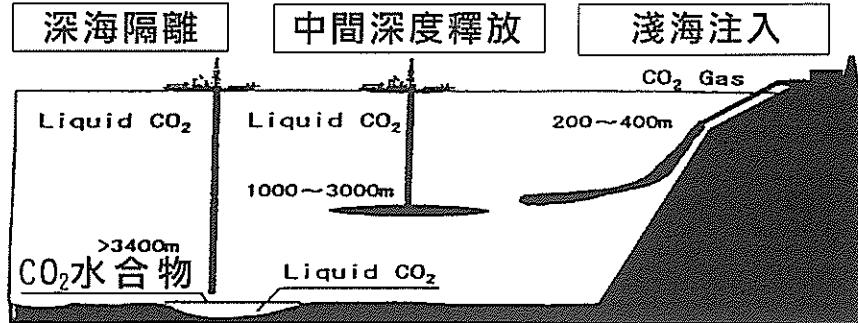


圖 3 不同注入深度之海洋掩埋 CO₂ 方案比較圖⁽²⁹⁾

3.3 二氧化碳的儲存方式

3.3.1 稀釋儲存概念(Dilution concept)

稀釋儲存的概念多用於淺海及中間深度注入法，故 CO₂ 多以氣泡或液滴的形式注入。CO₂ 稀釋儲存法最重要之技術關鍵，即在於如何使 CO₂ 迅速溶解於不飽和海水中而不會逸散至大氣中⁽²³⁾。Teng and Yamasaki (1997)⁽¹⁴⁾藉由質傳理論分析，指出深度小於 3,000 公尺的海洋中，二氣化碳液滴的溶解距離和液滴的半徑有關，例如直徑 2mm 大小的液滴(具有水合物膜)，其溶解距離約為 232 公尺，而在此深度內所形成的液滴將會向上漂浮，同時並逐漸被周圍 CO₂ 不飽和狀態的海水逐漸溶解而消失。

此外，許多研究者研發一些加速 CO₂ 完全溶解於海水中的裝置。Adams et al. (1995)⁽³¹⁾建議將 CO₂ 注入一個半開放式之倒眼空間的海域中，如此可得到 CO₂ 濃度含量較高之海水，同時可造成一個重力較大之海流向下方流動、擴散而不致於馬上向上傳輸(圖 4)。Kajishima et al.(1997)⁽²⁹⁾則建議另一個 GLAD(Gas-Lift Advanced Dissolution)系統，其可將 CO₂ 氣體由電廠打入一個深約 200 公尺的倒 J 形管路內，並通入鄰近之海水(見圖 5)，此時 CO₂ 氣泡將逐漸被海水所溶解，而於該管線的另一端(約 1,000 公尺深處)放流至深海中。

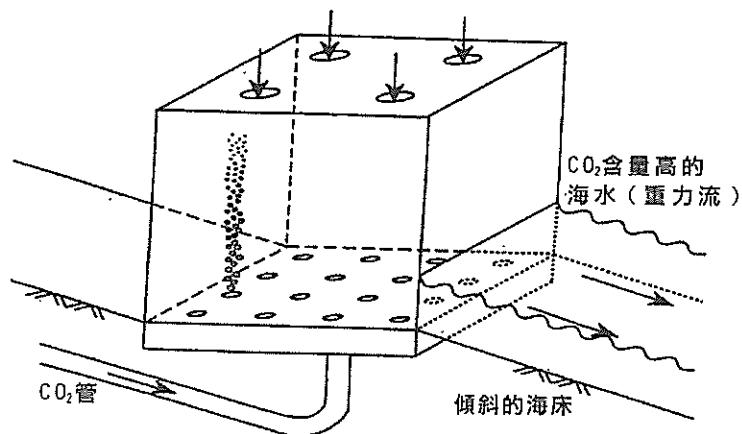


圖 4 增加海水中 CO₂ 濃度的裝置⁽³¹⁾

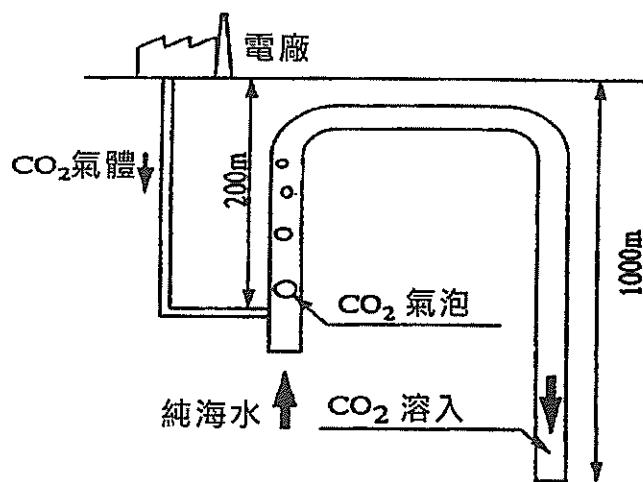


圖 5 GLAD 系統裝置示意圖⁽²⁹⁾

3.3.2 湖泊式儲存(Lake-like storage concept)

湖泊式儲存 CO_2 的概念近年來在日本的發展最為迅速。研究者指出將液態二氧化碳注入 3,000 公尺深的深海盆地中，由於液態二氧化碳的密度大於周圍海水，故將以穩定狀態沈積於海底，形成一類似湖泊之 CO_2 湖，而湖表面也形成一 CO_2 水合物或碳酸鹽礦物層覆蓋其上，以減緩液態二氧化碳擴散而溶入海水中(圖 6)⁽³²⁾。二氧化碳湖可被分為兩類：利用深海平原儲存之 CO_2 湖及利用深海窪地儲存之 CO_2 湖^(15,20)。

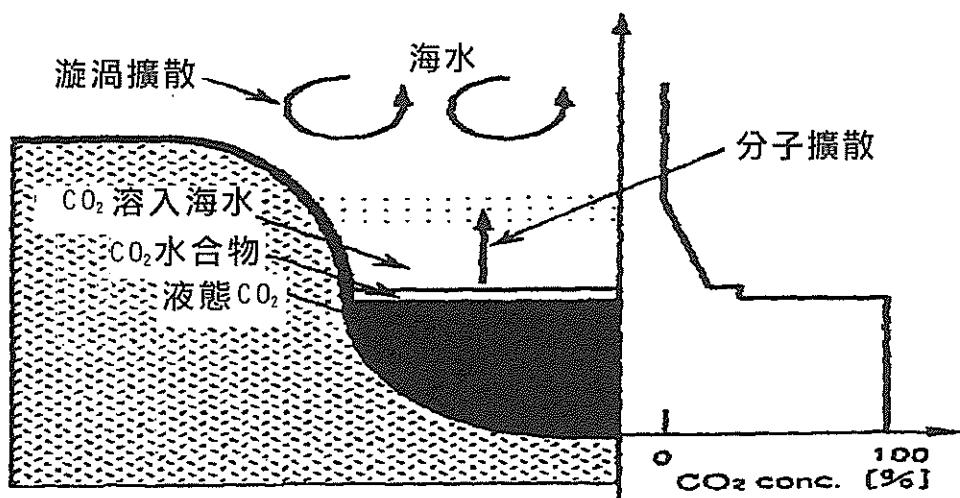


圖 6 深海儲存 CO_2 的概念示意圖~ CO_2 湖的形成⁽³²⁾

在平坦的海底平原形成的 CO₂ 湖，其形狀較為淺、廣，且常因海底的水流及紊流作用而漸漸溶解、擴散至周圍海水中，最後將完全混和於海底邊界層(benthic boundary layer, BBL)，其儲存之有效性預期可達數百年。若在深海窪地形成的 CO₂ 湖則較為窄、深，湖面上除了有 CO₂ 水合物薄層(CO₂-hydrate layer)覆蓋於上外，更因有部份二氧化碳溶入海水，形成一密度較大的海水層滯留於水合物薄層上，而有效地減緩二氧化碳液體溶入海水中的速率，預估將可獲得更高的儲存效率⁽¹⁵⁾。但是，深海底部的環境未必是完全靜止的狀態，即使儲存在深海溝中，CO₂ 湖表面仍可能受水流及紊流等外力的影響，終將導致二氧化碳水合物薄層破碎^(15,26)。因此，二氧化碳水合物薄層的溶解速率不僅能預測 CO₂ 湖的儲存效率，且對於溶解的 CO₂ 將造成湖周圍海水的 pH 下降之潛在衝擊性分析亦相當重要。

由於湖泊式儲存法積聚了大量的二氧化碳於深海底，因此可能造成深海局部海水的 pH 值明顯地下降，因而對海床上的生物造成最大的影響，而目前二氧化碳於深海中的宿命尚未完全被人類了解與控制，故建議以稀釋儲存法迅速地將二氧化碳分散於海水中，如此應可減少其對海洋環境的衝擊^(10,33)。

四、各項深海掩埋二氧化碳之技術及成本比較

4.1 二氧化碳深海掩埋技術

表 1 所示為各項 CO₂ 深海掩埋技術的比較，包括了注入形式、注入深度、儲存方式及對海洋生態的影響等。以下分別就其不同之運輸方式，說明各項深海掩埋二氧化碳技術的優缺點，以及其成本分析比較。

4.1.1 以管線輸送氣體/液體形式的二氧化碳

此法利用管線將氣體或液體形式的二氧化碳輸送至水深 1,000 至 2,000 公尺處，再將其分散(disperse)至海水中⁽⁷⁾。Haugan and Drange(1992)⁽³⁴⁾提出 CO₂ 淺海掩埋法常使用管線鋪設注入技術，此基於海水密度會隨著 CO₂ 的溶入而增加，然後沿著傾斜的海溝形成一重力流流向海洋深處，而 CO₂ 泡泡在離海面 200-400 公尺深處即可完全稀釋、溶解於海水中。因流通的管線鋪設限制通常為 1,000 公尺內的深度，且運送 CO₂ 之管線必須於適當的溫度壓力下操作，以避免 CO₂ 於 60°C 時揮發。

表 1 各項 CO₂深海掩埋技術比較表

技術分類	管線法	運輸船法	二氧化碳湖法	直接棄置 CO ₂ 法	OTEC 法
運輸方式 ^(29,34,36,38,39)	架設管線(如 GLAD 系統)	陸地上稀釋系統、現地稀釋系統、釋放前稀釋系統、噴灑管系統及拖曳管系統	注入船導管、半沉浮台導管、浮管、張力柱浮台導管	直接沈降棄置	利用浮台及其上的溶解及電解單元
注入形式 ^(2,22)	氣體或液體	液體(形成液滴)	液體(形成 CO ₂ 湖)	乾冰或水合物	液體
注入深度 ^(29,30)	淺海注入(<500 m)	中間深度釋放(1000~1500m);	深海隔離(>3000m)	深海隔離(>3000m)	中間深度釋放(1000~1500m)
建議注入尺寸 ^(23,24,27)	氣泡半徑約 1~2cm	視注入深度而定 *若注入 1000~1500m，液滴至少為半徑 1~2cm 才可穩定	不須考慮	邊長 3m 的立方塊(乾冰)	NA
儲存方式 ^(15,31)	稀釋儲存概念	稀釋儲存概念	湖泊式儲存概念	湖泊式儲存概念	稀釋儲存概念
滯留於海洋中的時間 ^(27,30)	最短(小於 50 年)	次之(注入 1000m 時，約滯留 200 至 300 年)	較長	較長	NA
成本比較 ⁽⁴²⁾	成本較低	最有效率的方法	成本高	能量需求及運輸成本較高	NA
對海洋生態之影響 ⁽³¹⁾	較小	較小	較大	較大	NA

*NA:資料不足

GLAD 系統為一架設在 200 公尺深的海床上的一座倒 J 型輸送管裝置（參見前圖），目的在使二氧化�能迅速溶解於海水中，使含量豐富的海水能有效地傳輸至深海中。此系統將二氧化以氣體的形式注入 200 至 300 公尺深的淺海域中後，以形成一具有浮力的泡沫，當 CO₂ 泡泡往上升時便會溶解於抽入的海水中，形成了二氧化含量豐富的密緻海水則從管子的另一邊釋出。此裝置最大的特徵即是利用幫浦效果造成了水循環，加速了液體向上流動，而新鮮的海水於二氧化注入點的供應則促進了二氧化的溶解作用，故可預防二氧化泡泡在完全溶解前產生水平擴散⁽²⁹⁾。

4.1.2 利用運輸船分散液體形式的二氧化碳

若因距離太遠或地形不佳的原因而無法將二氧化碳從海岸鋪設管線至海拋點，則可利用船隻接駁的方式將液態的二氧化碳(包括經過稀釋及純二氧化碳液體兩種)運送至合適地點，再經由浮台上懸掛的固定管線注入海中棄置。此外，也可以將二氧化碳隨著船隻移動經由船上附設的拖曳管注入中間深度的海洋分散、稀釋。此兩種方法皆利用稀釋儲存的概念，大量地使二氧化碳溶解於海水中稀釋，如此可減少二氧化碳對海洋環境的衝擊及許多的工程成本，故此技術被認為是目前有效率的方案^(28,35)。圖 7 為五種 CO₂ 稀釋技術裝置圖，其可分為陸地上稀釋(Dillution on land)系統、現地稀釋(Dillution at Site)系統、釋放前稀釋(Dillution before Release)系統、噴灑管(Spraying Pipe)系統及拖曳管(Towing Vehicle)系統。前三種技術屬固定點的注入方式，而後兩種稀釋技術由於將隨著船的移動注入，故可加速 CO₂ 的稀釋速度。此外，因釋放前稀釋系統僅單從一個固定點釋放 CO₂，且需消耗較多的能量用於抽取海水稀釋 CO₂，故成本較高。如利用拖曳管船將二氧化碳液體分散於中間海域的方法，因有移動船的推動增加了二氧化碳的稀釋效率，且可釋放的範圍較廣，故被認為是目前最有效率及對生態衝擊較小的技術⁽³⁶⁾。

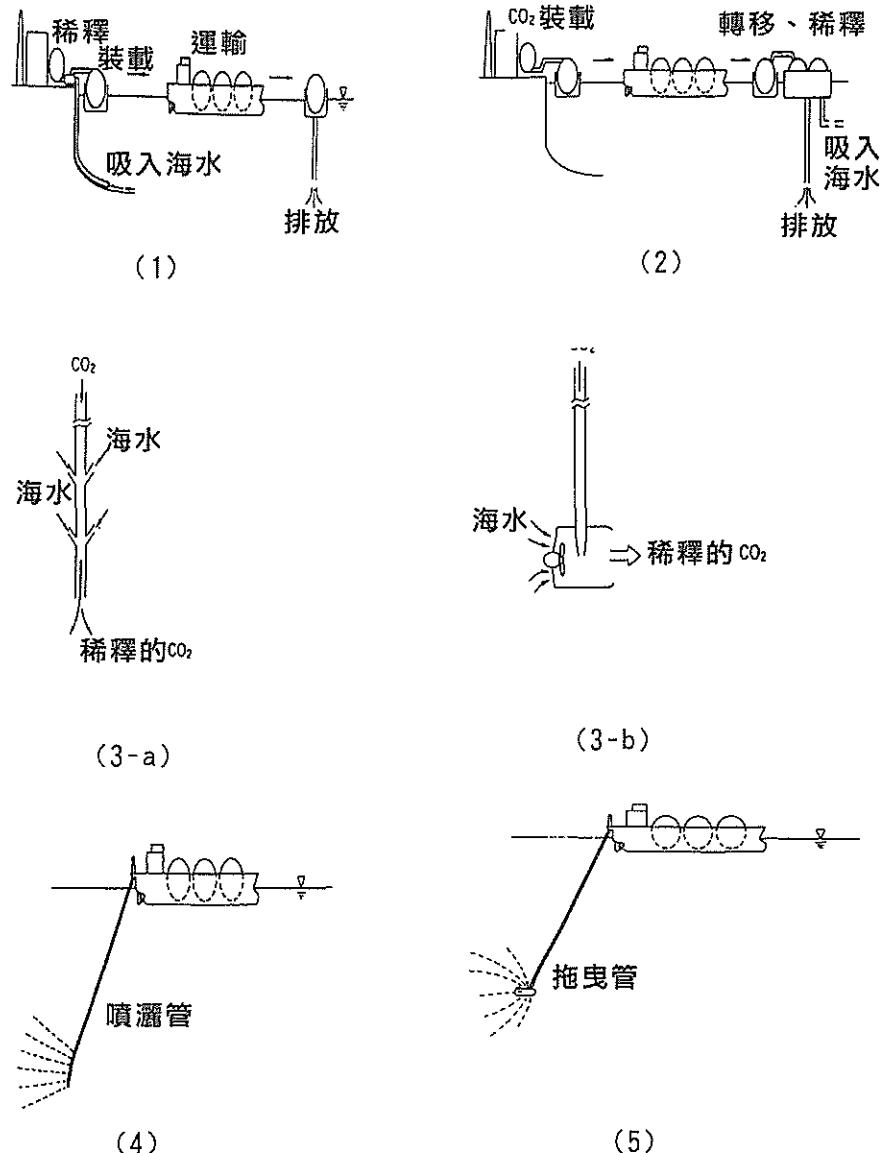


圖 7 利用運輸船分散二氧化碳液體的五種稀釋裝置(1)陸地上稀釋(Dillution on land)系統、(2)現地稀釋(Dillution at Site)系統、(3-a)及(3-b)釋放前稀釋(Dillution before Release)系統、(4)噴灑管(Spraying Pipe)系統及(5)拖曳管(Towing Vehicle)系統⁽³⁶⁾。

圖 8 附設拖曳管的運輸船的整個系統單元，包含陸上液體儲槽、運輸船及 CO₂ 分散器⁽³⁵⁾。CO₂ 液體在整個運送的過程中須保持在 -55°C 及 0.6 MPa 的狀態以避免揮發，陸上的液體儲槽在 0.6Mpa 下的最大容量為 20,000m³，內徑 34 m、厚度 50mm。根據商業標準設計，每艘船可裝設四個容積為 5,500m³ 的容槽，故每艘船的運送總體積為 22,000m³。如果將 CO₂ 液體從運輸船經由拖曳管注入 1,000 至 2,000 公尺之間的海水中，隨著船的移動將加快 CO₂(l) 的分散效率。假設噴出的 CO₂(l) 因管線攪動會產生渦流，如果管線的直徑為 0.263 米、以 0.3 knot 的速率移動且 CO₂(l) 從洞中被噴出的量為 100 kg/s，則約花費 44 秒即可將 CO₂ 液體的濃度稀釋 3200 倍⁽³⁵⁾。

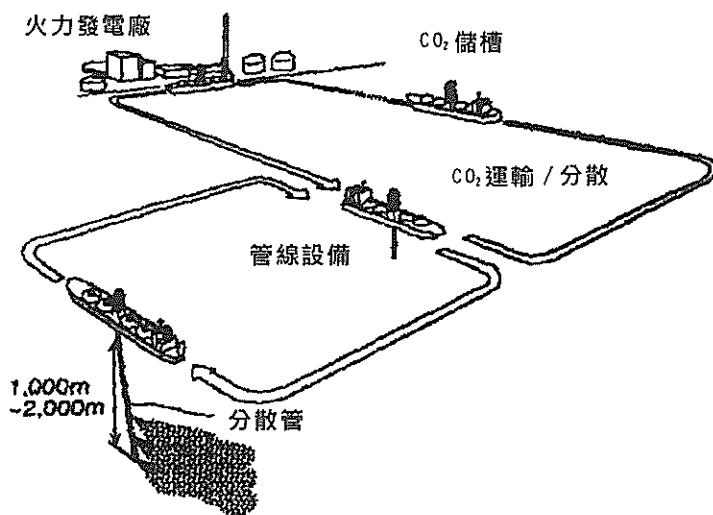


圖 8 拖曳管船系統⁽³⁵⁾

4.1.3 利用二氧化碳湖的形式儲存 CO₂ 液體及其水合物

此法利用管線將 CO₂ 液體直接從陸地或經由運輸船注入 3,700 公尺深的海底中，以形成一類似 CO₂ 儲槽的 CO₂ 湖棄置。CO₂ 液體的密度在 3,700 公尺深的海洋中將比周圍含有溶解性 CO₂ 的海水重，因此如果靠近海底之渦流現象很微弱，則將有密度層化的現象發生在 CO₂ 湖上，如此可避免 CO₂ 液體擴散至海水中且 CO₂ 湖可穩定的存在^(15,37)。在日本，由於從陸地鋪設海底管線的合適地點很少，因此多以運輸船將 CO₂ 液體運送至選定的海拋場址直接注入或經由海上浮台(platform)裝置注入⁽³⁸⁾。圖 9 為四種 CO₂ 的注入系統，分別為注入船導管(Pipes form an injection vessel)、半沉浮台導管(Pipe from a semi-submersible platform)、浮管(Floating pipe)、張力柱浮台導管(Pipe from a tension leg. platform)。若以技術及經濟性可行性的觀點來比較上述四種注入系統，浮管系統被認為是較佳的注入方式，此因其構造較簡單、成本較低且可預防海浪引起之轉動及波動而造成的損害⁽³⁶⁾。

4.1.4 直接棄置固體形式的二氧化碳

此法為將固體形式的二氧化碳(乾冰)運送至合適的地點後，直接拋入海中使其自然沉降至深海底堆置。Nakashiki et al. (1991)⁽¹⁵⁾ 在日本沿海地區，以起降機將固體 CO₂ 慢慢從船上降至不同深度的海中，同步以照相機拍攝固態 CO₂ 的溶解速率，並測量固態 CO₂ 立方體在海水中自由降落的速率。其發現：CO₂ 在高壓下的溶解速度是周圍海水沈降速率及立方塊的大小的函數，且藉由偵測周圍海水溫度隨時間的變化，可用來計算固體 CO₂ 立方塊的自由沈降速率。因此邊長 3 公尺的 CO₂ 立方體降落至 3,000 公尺深時，每邊皆會融化至原來質量的一半，而剩下的固體和溶化的液體將繼續下沈至海底，此因溶解的二氧化碳液體在此深度下比海水重。此法最大的問題為將氣體凝固為固體的能量需求很高，約為凝結成液體的兩倍，此外，固化的二氧化碳在輸送的過程中必須以壓力筒保存以避免發生揮發或溶解。因此，固體二氧化碳的製造、運輸及保存成本均比液態二氧化碳高很多，故較不通行，但因固態二氧化碳有較好的沈降特性且對環境造成的衝擊最低，故未來仍值得加以開發^(7,23)。

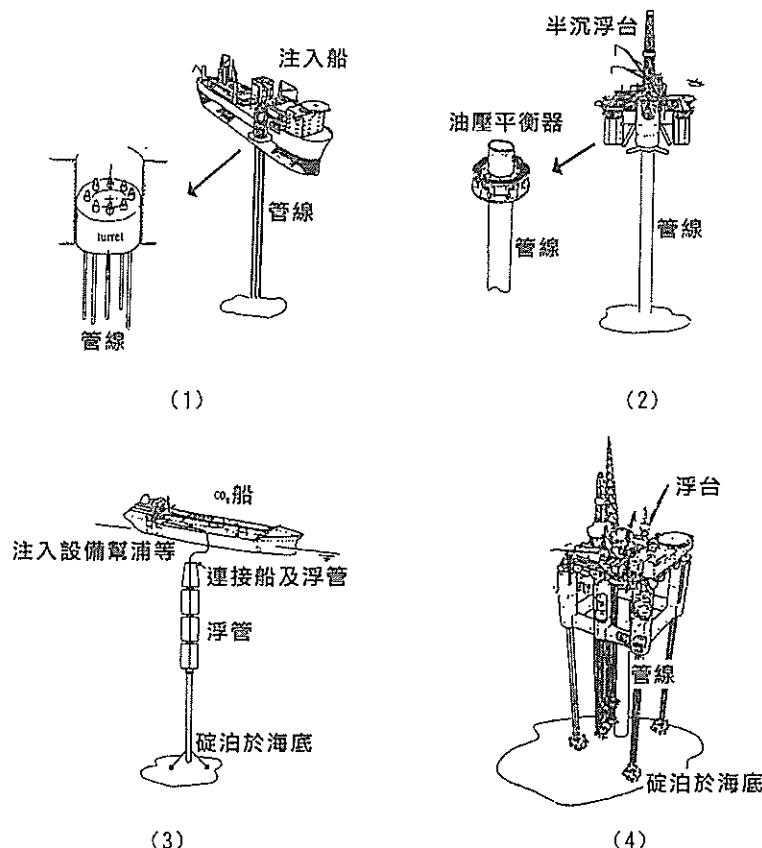


圖 9 四種 CO₂的注入系統(1)注入船導管(Pipes from an injection vessel)、(2)半沉浮台導管(Pipe from a semi-submersible platform)、(3)浮管(Floating pipe)、(4)張力柱浮台導管(Pipe from a tension leg, platform)(36)。

4.1.5 海洋熱能轉換系統(OTEC)法

此系統有一個 CO_2 溶解單元及一個 H_2O 電解單元位於浮台上。其主要是利用幫浦抽取海水來冷凝 OTCE 系統並溶解 CO_2 液體，然後再將 CO_2 溶液送回深海，此外 OTEC 產生的電流可將海水電解產生氫氣，再用 H_2 氣運輸船將其運回陸地上利用^(36,39)。此法應屬於較新的技術，故目前相關的資料較少。

4.1.6 海床注入(seabed)處置法

將 CO_2 注入深海海床底下儲存比將其棄置在內陸含水層或直接拋棄於海洋中來得安全，因為即使少量的 CO_2 滗漏出海床，也終將被海水稀釋分散。日本工程協會 (Engineering Advancement Association, ENAA) 估計約有二十億噸的 CO_2 以超臨界流體的形式存在日本島嶼間的石油和天然氣儲槽中 (Tanaka *et al.*, 1994)⁽⁴⁰⁾，因此將 CO_2 注入海床下儲存的方法應較適用於海島型國家。

若依 CO_2 注入的海床深度不同可分為淺海床(shallow sub-seabed)、深海床處置(deep sub-seabed)及超深海床處置(superdeep sub-seabed)法三種，參見圖 10。一般來說，淺海床處置法通常將二氣化碳注入距海面 200 至 300 公尺的海床下，故各地傾斜的大陸棚皆適用，同時也可利用石油及天然氣的裝備，故此法的設備花費較少，在經濟及技術上也較具可行性。深海床處置法的注入深度大於 300 公尺，因在此環境條件下會形成 CO_2 水合物覆蓋於海床上，減少了二氣化碳的擴散速率，故大量的 CO_2 應可被完全隔離於深海床下，此為最具經濟性及保護性的儲存方式。至於超深海床的二氣化碳處置法，因注入的深度大於 3,700 公尺，故技術上較不易達到且花費頗高，而在海床表面常覆蓋了厚厚的沈澱物可能有豐富的海底生物生存其中，故將二氣化碳注入此鬆散的海床將影響其上的生物生態⁽⁴¹⁾。

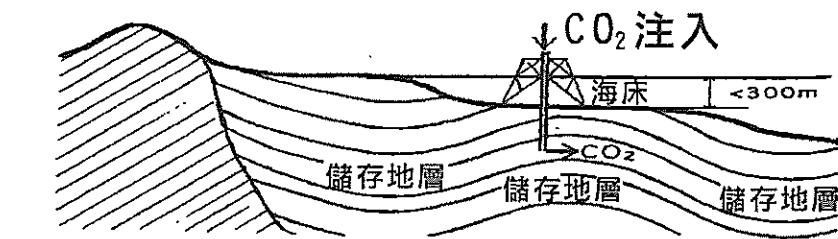
4.2、成本比較

4.2.1 假設條件

針對上述管線法、 CO_2 湖法、拖曳管船分散法、乾冰棄置法及 OTCE 法等五種 CO_2 海拋方案(參見圖 11)之成本，Fujioka *et al.*(1997)⁽⁴²⁾作了如下的分析：假設各方案皆包括傳統的火力發電廠(pulverized coal power plant)、 CO_2 分離單元、 CO_2 液化和傳輸單元，且在各方案使用相同的發電廠和分離廠，但液化和傳輸的過程卻不相同的條件下，針對電廠、 CO_2 分離單元、液化單元、傳輸單元、其他能量及員工消耗

等支出成本，分別使用下列的公式進行年度總支出計算：

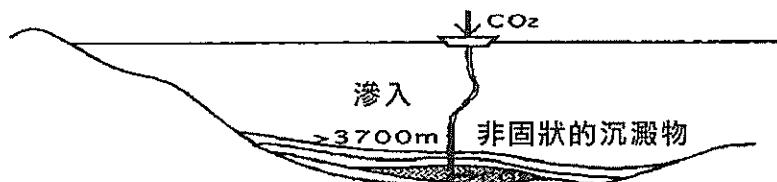
$$\text{CO}_2 \text{處置成本} = (\text{有處置 CO}_2 \text{的總電力成本} - \text{無處置 CO}_2 \text{的總電力成本}) / (\text{無處置時排放的 CO}_2 \text{量} - \text{有處置時排放的 CO}_2 \text{量})$$



(1)

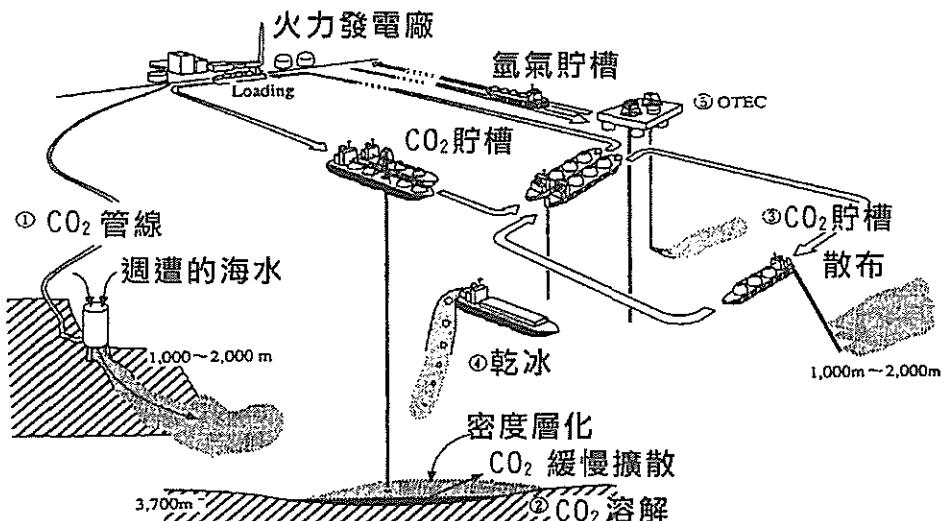


(2)



(3)

圖 10 (1)淺海床處置(shallow sub-seabed)法、(2)深海床處置(deep sub-seabed)法及
(3)超深海床處置(superdeep sub-seabed)法(41)

圖 11 各項深海處置 CO₂技術⁽⁴²⁾

4.2.2 成本比較

圖 12 為五種 CO₂海拋方案的電力成本比較。未進行 CO₂處置時之電力成本為 53 mills/kWh，而以管線法處置 CO₂所耗用的電力成本為其 2.3 倍、CO₂湖法及拖曳管船分散法為 2.5 倍，乾冰處置法為 3.5 倍，OTEC 法則為 2.8 倍。由此推論以管線法處置 CO₂之電力成本最低，約為每噸\$90(美元)；而使用運輸船輸送 CO₂由於須經過較複雜的液化程序，故其電力成本較高，但運輸費用卻明顯降低；乾冰法的固化電力成本又比液化電力成本高了 2.5 倍；至於 OTEC 法的電力成本明顯高於管線法，此顯示利用此系統產生之自然能處置 CO₂的電力成本遠高於傳統的火力發電⁽⁴²⁾。

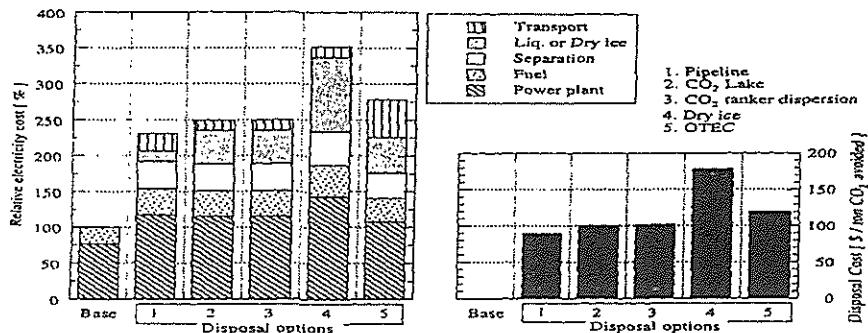


圖 12 五種 CO₂海拋方案的電力成本比較⁽⁴²⁾

而其他因素如海拋輸送之距離、電廠大小及電廠本身之效能均會影響上述之結果。如果海拋的地點靠近陸地(約距離 50 至 100 公里)，則以管線法處置 CO₂較合適。一旦海拋場址距離陸地超過 300 公里時，CO₂管線法的處置成本將比 CO₂湖法及拖曳管分散法來得高，此因管線法的成本和傳輸距離成比例，而運輸船法和運輸距離則沒有明顯的關係，故通常建議利用管線將 CO₂液體從電廠輸送至碼頭，再利用運輸船接駁運送至海拋場址，如此的搭配方案會得到最低的成本。至於 4000MW 的電廠排放的 CO₂須利用直徑 60 公分的管線來輸送，如果電廠數目增加或 CO₂液體的海拋總量加大，則必須增加其他的管線輔助。新型的電廠如 PFBC(Pressurized Fluid Bed Combustion)或 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle)將產生較高的電廠效率，此可減少 CO₂的捕捉及處置成本，故即使高效能的電廠之造價明顯較高，但整體來說仍較有利⁽⁴²⁾。

4.2.3 小結

(1)CO₂處置的成本估計約為 \$ 90~\$ 180/(tons CO₂)，而利用深海處置 CO₂之電力成本將增加 2~2.5 倍。

- (2)以成本的觀點來看，以管線法、CO₂ 湖法及拖曳船分散法來處置 CO₂ 較佳，其成本視電廠至海拋點的距離而定；距電廠較近的海拋點而言，使用管線法的成本最低。
- (3)如電廠至海拋地點的距離較遠或 CO₂ 的處置量大，則以船隻運輸 CO₂ 的 CO₂ 處置成本最低。

五、結論

利用海洋儲存自煙道回收的溫室二氧化碳氣體，相較於其他的管制策略而言，應可在較短的時間內有效地達到抑制 CO₂ 氣體排放至大氣中之目的，以減緩地球的溫室效應。目前就各種國外的海洋儲存技術來看，將二氧化碳以液體形式注入中間深度的海洋中棄置，顯然是目前最有效率的方法，此因二氧化碳可迅速溶解稀釋於 CO₂ 濃度不飽和的海水中，此外，CO₂ 滯留於海洋中的時間預估將比淺海注入法長。但如海拋的地點距離陸地較遠或 CO₂ 的處置量較大，則建議先將回收的二氧化碳收集於岸邊的儲槽，再以運輸船接駁將其運送至合適的海拋地點棄置。而利用拖曳管船將二氧化碳液體分散於中間海域的方法，因為藉由移動船的推動可增加二氧化碳的稀釋效率，且可進行稀釋儲存的範圍較廣，故被認為是目前最有效率及對生態衝擊較小的技術。至於湖泊式儲存法，在理論上應可將二氧化碳長期儲存於深海底，但由於目前對二氧化碳水合物的穩定性尚未充分的了解，且推估此法將對海底局部生態造成較大的影響，故此技術尚未達成熟發展之階段。

六、致謝

感謝環保署(計畫編號：NSC 89-EPA -Z-009-001)於研究經費上的補助，及康育豪同學於資料收集方面的協助，使本文得以順利完成。

參考文獻

- 1.United Nations , United Nations Framework Convention on Climate Change , June , 1992 .
- 2.Blok, K., E. Worrell, R. Cuelenaere and W. Turkenburg, "The Cost Effectiveness of CO₂ Emission Reduction Achieved by energy conservation" *Energy Policy*, pp.656-667,1993.
- 3.Huang, J. P., "Energy Substitution to Reduce Carbon Dioxide Emission in China" *Energy*, Vol.18, No.3, pp.281-287, 1993.
- 4.魏仲宏，“電力部門之二氧化碳管制方案探討”，碩士論文，交通大學環境工程研究所，新竹市，1994。
- 5.Booras, G. S. and S. C. Smelser, "An Engineering and Economic Evaluation of CO₂ Removal from Fossil-Fuel-Fired Power Plants" *Energy*, Vol. 16, No.11, pp.1295-1305, 1991.
- 6.陳茂松，“二氣化碳回收及其處理技術”，台電工程月刊，第 527 期，54-59 頁，1992。
- 7.Golomb, D. "Ocean disposal of CO₂-feasibility, economics and effects" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 34, No.9-11, pp.967-976, 1993.
- 8.柳中明，陳振東，“我國專屬經濟海域內海洋吸收 CO₂ 之涵容量估算”，溫室效應機制及預測因應氣候變化綱要公約之整合計畫，pp5-6，1995（計畫編號 EPA85-1003-09-13）
- 9.Chen, C. T. A. and S. L. Wang. "Effect of CO₂ Increase on the pH of Seawater and on the Saturation States of Calcite and Aragonite" Symposium on Global Environmental Change: The Remedy for Global for Global Warming and Greenhouse Effect, Taipei, Taiwan, ROC, November 9-11, 1995.
- 10.Haugan, P. M. and H. Drange. "Effects of CO₂ on the Ocean Environment" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 37, No.6-8, pp.1019-1022, 1996.
- 11.Saji, A. et al., "Fixation of Carbon dioxide by Clathrate-Hydrate" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 33, No.5-8, pp.643-649, 1992.

- 12.Sakai, H. et al. "Venting of Carbon Dioxide-Rich Fluid and Hydrate Formation in Mid-Okinswa trough Backarc Basin" *Science*, 248, pp.1093-1096, 1990.
- 13.Shindo, Y., T. Hakuta, Y. Fujioka, K. Takeuchi and H. Komiyama, "Controlling Effect of CO₂ Hydrate Membrane on CO₂ Dissolution into Water Surface of Liquid CO₂" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 36, No.6-9, pp.479-484, 1995.
- 14.Teng, H. and A. Yamasaki . "Dissolution of CO₂ Droplets in the Ocean" *Energy* Vol. 22, No.8, pp.751-761, 1997.
- 15.Nakashiki, N. "Lake-Type Storage Concepts for CO₂ Disposal Option" *Waste Management*, Vol. 17, No. 5/6, pp. 361-367, 1997.
- 16.Teng, H., A. Yamasaki, M.-K. Chun and H. Lee. "Why does CO₂ Hydrate Disposed of in the Ocean in the Hydrate-Formation Region Dissolve in Seawater" *Energy* Vol. 22, No.12, pp.1111-1117, 1997.
- 17.Teng, H. and A. Yamasaki. "Can CO₂ Hydrate Deposited in the Ocean Always Reach the Seedbed" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 39, No.10, pp.1045-1051, 1998.
- 18.Honda, M. et al. "CO₂ Hydrate Formation and Inversion of Density between Liquid CO₂ and H₂O in Deep Sea: Experimental Study Using Submersible *Shinkai 6500*. *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide*. N. Handa and T. Ohsumi, eds. Tokay: Terrapub. pp.35-44, 1995.
- 19.Teng, H., A. Yamasaki and Y. Shindo. "Stability of the Hydrate Layer Formed on the Surface of a CO₂ Droplet in High-Pressure" *Chemical Engineering Science* Vol. 51, No.22, pp.4979-4986, 1996.
- 20.Ohsumi, T. "Prediction of Solute Carbon-Dioxide Behavior around a Liquid Carbon-Dioxide Pool on Deep-Ocean Basins" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 34, No.9-11, pp.1059-1064, 1993.
- 21.Marchetti, C. " On Engineering the CO₂ Problem" *Climate Change*, Vol. 1, pp. 55-68, 1977.
- 22.Hoffert, M. I. et al. "Atmospheric Response to Deep-Sea Injections of Fossil Fuel Carbon Dioxide" *Climate Change*, Vol. 2, pp. 53-68, 1979.

- 23.Ohsumi, T. "CO₂ Storage Options in the Deep Sea" MTS Journal Vol. 29, No. 3, pp.58-66, 1995.
- 24.Teng, H., A. Yamasaki and Y. Shindo. "Influence of Disposal Depth on the CO₂ Droplets Produced From a Circular Orific" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 38, Suppl., pp.S325-S329, 1997.
- 25.Shindo, Y., et al. "Kinetics of the Formation of CO₂ Hydrate on the Surface of Liquid CO₂ Droplet in Water" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 37, No. 4, pp.485-489, 1996.
- 26.Aya, I., K. Yamane and N. Yamada "Simulation Experiment of CO₂ Storage in the Basin of Deep Ocean" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 36, No.6-9, pp.485-488, 1995.
- 27.Herzog, H., D. Golomb and S. Zemba "Feasibility, Modeling and Economics of Sequestering Power Plant CO₂ Emissions in the Deep Ocean", *Environmental Progress*, Vol.10, No.1, pp.64-74, 1991.
- 28.De Baar, H. J. W. "Options for Enhancing the Storage of Carbon Dioxide in the Oceans: a Review" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 36, No.6-9, pp.479-484, 1995.
- 29.Kajishima, T. et al., "A Gas-Lift System for Release into Shallow Sea Water" Energy Vol. 22, No. 2/3, pp. 257-262, 1997. in *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide*. N. Handa and T. Ohsumi, eds. Tokay: Terrapub. pp.35-44, 1995.
30. Adams, E.E., D. S. Golomb, H. J. Herzog "Ocean Disposal of CO₂ at Intermediate Depth" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 36, No.6-9, pp.447-452, 1995.
- 31.Adams, E. E., D. S. Golomb, X. Y. Zhange and H. J. Herzog "Confined Released of CO₂ into Shallow Seawater" in *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide*. N. Handa and T. Ohsumi, eds. Tokay: Terrapub. pp. 153-164, 1995.
- 32.Fujioka, Y., M. Ozaki, K. Takeuchi, Y. Shindo, Y. Yanagisawa. "Ocean CO₂ Sequestration at the Depths Larger than 3700m" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 36, No.6-9, pp.479-484, 1995.
- 33.Haugan, P. M "Impacts on the Marine Environment from Direct and Indirect Ocean Storage of CO₂" *Waste Management* Vol. 17, No.5/6, pp.323-327, 1997.

- 34.Haugan, P. M. and H. Drange " Sequestration of CO₂ in the Deep Ocean by Shallow Injection" *Nature*, Vol. 357, 28, pp. 318-320, 1992.
- 35.Ozaki, M. "CO₂ Injection and Dispersion in Mid-Ocean Depth by Moving Ship" *Waste Management* Vol. 17, No.5/6, pp.369-373, 1997.
- 36.Nakashiki, N., T. Ohsumi and N. Katano. "Technical View on CO₂ Transportation onto the Deep Ocean Floor and Dispersion at Intermediate Depths" in *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide*. N. Handa and T. Ohsumi, eds. Tokay: Terrapub. pp. 183-193, 1995.
- 37.Golomb, D. S. et al. "The Fate of CO₂ Sequestered in the Deep Ocean" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 33, No.5-8, pp.675-683, 1992
- 38.Ozaki, M. et al., "Sending CO₂ into Deep Ocean with a Hanging Pipe from Floating Platform" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 36, No.6-9, pp.475-478, 1995.
- 39.Nihous, G. C., Technological Challenges Associated with the Sequestration of CO₂ in the Ocean" *Waste Management* Vol. 17, No.5/6, pp.337-341, 1997.
- 40.Tanaka, S., H. Koide and A. Sasagawa. "Possibility of CO₂ underground sequestration in Japan" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 36, pp.527-530, 1994.
- 41.Koide, H. et al. "Deep Sub-Seabed Disposal of CO₂ - The Most Protective Storage" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 38, Suppl., pp. S253-S258, 1997.
- 42.Fujipka, Y. et al. "Cost Comparoson in Various CO₂ Ocean Disposal Options" *Energy Convers. Mgmt* Vol. 38, Suppl., pp. S273-S277, 1997.