

東京大学大学院工学系研究科 教授

定方 正毅

「途上国に適合する連鎖反応を利用した乾式脱硫プロセスの開発」

1. 研究実施の概要

1. 1 基本構想

連鎖反応は少量のラジカルを与えるだけで目的の反応を迅速に起こさせることができる。本研究では年々深刻化する途上国の酸性雨問題を解決するために途上国のニーズに適合する脱硫技術として連鎖反応を利用した省水型で有価な副生成物を生む低コスト乾式脱硫プロセスの開発を行う。本プロセスが完成すれば途上国に広く普及することが期待でき、大気環境問題・酸性雨問題・砂漠化問題の同時解決が可能となる。研究では、乾式脱硫プロセスの開発だけではなく、新脱硫プロセスの導入と総合的なエネルギー利用効率向上の施策による環境改善効果の予測モデルを作成する。

1. 2 背景と目標

年々、深刻化する中国はじめ途上国の酸性雨問題を解決するために、わが国をはじめとする先進諸国がこれまで開発した脱硫技術の途上国への技術移転が試みられている。しかしながら、高コストと水を大量に使用する湿式プロセスが主流であるため、ほとんど成功していないのが現状である。一方、途上国では、安価で有価な副生成物を生み、水を使用しない乾式脱硫プロセスの開発が望まれている。

本研究では、まず上記条件を満足する脱硫プロセスとして連鎖反応を利用した乾式脱硫プロセスの開発を目指す。すなわちこれまで電子ビーム脱硫、脱硝反応（および硫酸イオン溶液中内反応）で示唆されている $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ の連鎖反応サイクルを抽出してイオン、ラジカルを吹き込むことにより、これを積極的に生ぜしめ排ガス温度 $350^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲で、 SO_2 の迅速な硫酸化をはかるもので、従来プロセスに比べて

- 1) 脱硫剤および設備が不要のためコストが 1/3～1/5 で済む
- 2) 水を使用しない
- 3) 有価副産物が得られる
- 4) 運転が簡単
- 5) 省エネルギー型

などの特徴を有する。さらに、新脱硫プロセスの導入と総合的なエネルギー利用効率向上

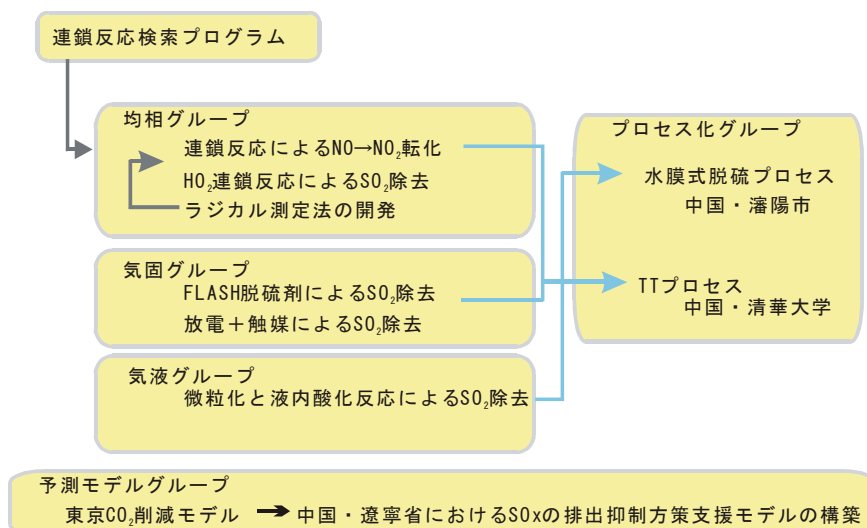


Fig. 1 研究体制

の施策による環境改善効果の予測モデルを作成する。

1. 3 主な成果の概要

5年間のプロジェクトの得られた代表的な成果としては、以下の項目を完成させることができた。

① 低コスト水膜脱硫プロセスの開発と中国への導入 (Fig. 2)

建設コスト・運転コストを従来の50～80%に抑えることができる、簡易湿式型の脱硫プロセスにおいて、脱硫率98%以上を実現した。すでに、中国国内で3号機が完成しており、普及が進んでいる。

② 乾式脱硫プロセス (TT プロセ) の開発成功 (Fig. 3)

200Nm³/hr 規模のテストプラントにおいて、乾式にて脱硫率 82%を達成することができた。また、反応生成物はプロセス内で自動的に分離されるため、付帯設備が少ないこと、副産物は土壌改良材として利用可能であることが示された。

③ 脱硫副産物による中国砂漠地域の土壌改良による農耕化 (Fig. 4)

脱硫副産物である石膏による、中国アルカリ土壌地域・砂漠地域の不毛地帯を耕作可能にすることができた。施用効果は5年以上続いている。また、重金属の影響についても調べた。

④ 予測モデル完成による、地球環境保全のための政策支援

また、プロジェクト進行中に、次の発見・発明がなされ新しい技術を確立することができた。

⑤ OH、HO₂ ラジカル吹き込みによる低温での脱硫連鎖反応の予測と実証

⑥ 酸素負イオンラジカル吹き込みによる脱硫と、新しい酸素負イオン発生法の発明

⑦ 水中放電による、SO₂ 吸収溶液自動再生型の高効率脱硫法の開発



Fig. 2 低コストの水膜式脱硫装置
98%以上の脱硫率（3号機を建設中）

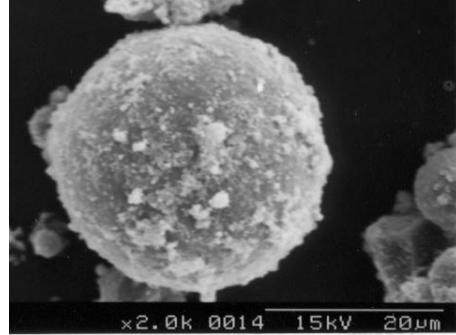


Fig. 3 開発した乾式脱硫プロセス（TTプロセス）用の
高活性・低コスト脱硫剤
FLASH 乾式にもかかわらず 85%以上の脱硫率を達成



Fig. 4 脱硫プロセスからの廃棄物を用いた、
内モンゴル地域での土壌改良効果の効果

1. 4 各グループの成果概要

《気固反応グループ(TTプロセス)》

石炭灰フライアッシュと生石灰 CaO から、新規脱硫剤 FLASH の開発に成功した。FLASH 脱硫剤は、一般的な脱硫剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に比べ、4～5倍の脱硫活性をもつ。この脱硫剤と循環流動層型反応器の組み合わせによるプロセスにより、最大 83%の脱硫率を達成することができた（TTプロセスと命名）。さらにこのプロセスでは、脱硫副生成物を自己回収することができた。副産物は、土壌改良剤として使用可能であることを確認した。さらに排ガス中の成分の一つである NO 、 NO_2 共存下で、より有価な副生成物が生産可能であった。反応機構解析によりは、 NO_x が脱硫剤表面上で触媒的な働きをし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 と SO_2 との反応速度を向上させていることが明らかになった。

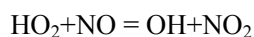
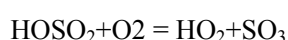
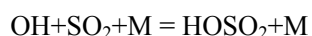
《プロセス化グループ》

東京大学で提案された T-T プロセス・ラボスケール実験での良好な結果を受け、中国・清華大学構内に T-T プロセスのパイロットプラントが建設した。内径 20cm、高さ 5.5m の循環流動層を用いて実用化・スケールアップに向けたデータ収集が行なった。脱硫実験では、最大で 82%の脱硫率を達成できた。また広い SO_2 濃度に渡り安定した脱硫性能を示すことが確認できた。脱硫剤の活性も、ラボスケールで作られた脱硫剤に比べ低いため、脱

硫剤調整工程を見直すことでも、脱硫率の更なる改善が見込まれる。

《均相反応グループ》

各種燃焼炉からの排ガスに含まれる SO₂ を気相連鎖反応により効率よく SO₃ に酸化する反応系を見出すために、詳細化学反応機構を構築した。多くの燃焼炉の排ガス温度領域（600-800K）においては、SO₃ は熱力学的には SO₂ より安定である。この温度領域において、少量の NO 存在下において、NO と SO₂ の NO₂ と SO₃ への同時酸化が以下の連鎖反応により可能となる。



これらの連鎖反応系を阻害する HO₂+OH=H₂O+O₂などの連鎖停止反応の寄与を抑制するための条件を反応シミュレーションにより検討した。この連鎖反応系を開始させるためには連鎖担体となる化学種（OH または HO₂）を発生させる必要がある。ラジカル発生のためのいくつかの添加物について検討した結果、HNO₃ がラジカル発生剤として適当であることを見出した。

シミュレーションの結果を検証するために、加熱流通型反応器を用いた実験を行った。750K 反応時間 0.5 s の条件において SO₃ の生成が確認され、SO₂、NO の同時酸化が可能であることが実証された。

《気液反応グループ》

微小液滴とその液滴内酸化反応を利用して SO₂ の吸収速度および量を増加させることにより、現行の湿式脱硫法より格段に水処理量の少ない脱硫法の開発を目指し実験を行った。実験としては酸化剤等を添加した微小液滴を静電微粒化により生成し SO₂ の取り込み量の測定を行った。

液内で酸化反応を起こすことで SO₂ の吸収が促進し、特に過酸化水素の添加により脱硫率は著しく向上した。その際の噴霧した液量と処理ガス量の比は 0.3l/Nm³ と従来の湿式脱硫法の 1/10 程度の水量で処理できることがわかった。

液相内の OH ラジカルを用いた SO₂ 連鎖酸化反応を過酸化水素のフェントン反応および放電内への水滴吹き込みによって検討を行ったが、両方法において酸化連鎖反応は確認できなかった。

オゾンおよび NO₂ に関しては酸化剤として過酸化水素ほど顕著な促進効果はないが、NO₂ に関しては鉄イオン存在化で SO₂ 除去率は向上し、またパルスコロナ放電場内に NO を導入する実験でも高次に酸化された窒素酸化物により SO₂ の除去率が向上することがわかった。

《気固反応グループ(放電)》

非平衡プラズマを用いた燃焼排気ガス浄化方法はこれまでに様々な分野で研究されている。アンモニア(NH₃)や過酸化水素(H₂O₂)などの添加剤が有効であることが知られているが、添加剤の使用は高コスト化を招く。本研究では非平衡プラズマを用いた SO₂ 除去プロセスを検討した。主目的は SO₂ に NO が共存することによる SO₂ と NO 除去の相乗効果の可能性の追及、そして NH₃ など添加剤を必要としない、もしくは NH₃ の使用を最小限に留めたシステムの検討であった。

液体の中にアンモニウムイオン(NH₄⁺)が存在することは SO₂ の液体中への吸収に効果的であることより、NO₃⁻からの NH₄⁺生成を検討した。鉄電極を用いた電気分解および放電を用いることにより液体中の NO₃⁻から NH₄⁺生成が可能であった。放電を用いたときの NH₄⁺収率は 3.09×10⁻³mol/C であり、電気分解を用いた場合(1.58×10⁻⁶mol/C)と比較して 1000 倍の効率を示した。NO₃⁻溶液に H₂O₂ が共存する場合、電気分解では NH₄⁺生成が阻害されたが放電を用いた場合は阻害されなかった。また SO₄²⁻が共存する場合、NH₄⁺生成の阻害は観察されなかった。これは放電場に液膜を形成させた湿式反応器を用いることにより、NO_x の吸収による NO₃⁻から NH₄⁺生成が可能であることを示した。

《予測モデルグループ》

予測モデルグループでは、Tokyo Half Project(以下 THP と略記)において、東京における消費活動に由来する温暖化ガスを半減するとした場合にどのような対策が必要となるかについて検討した研究成果を踏まえ、同様な分析の枠組みを中国遼寧省に適用し、CO₂ を主とする温暖化ガス、並びに大気汚染物質である SO₂ の排出削減のために必要な対策と効果を定量的に評価する研究を行った。その結果 ①各種対策技術の効果を中国遼寧省の産業連関表に基づいて分析可能なモデルの構築および、②対策技術の技術的特徴、対象地域の地域的特長を詳細に考慮した線形計画モデル「最適電源構成モデル」を用いた、発電部門における SO_x・CO₂ 排出削減対策技術を包括的に評価できる政策支援シミュレーションを構築することができた。

2. 研究構想

連鎖反応は少量のラジカルを与えるだけで目的の反応を迅速に起こさせることが出来る。本研究では年々深刻化する途上国の酸性雨問題を解決するために途上国のニーズに適合する脱硫技術として連鎖反応を利用した省水型で有価な副生成物を生む低コスト乾式脱硫プロセスの開発を行う。本プロセスが完成すれば途上国に広く普及することが期待できる。さらに、新脱硫プロセスの導入と総合的なエネルギー利用効率向上の施策による環境改善効果の予測モデルを作成する。

2. 1 研究の内容

年々、深刻化する中国はじめ途上国の酸性雨問題を解決するために、わが国をはじめと

する先進諸国がこれまで開発した脱硫技術の途上国への技術移転が試みられているが、高コストと水を大量に使用する湿式プロセスが主流であるため、ほとんど成功していない。

途上国に適合する脱硫技術として安価で有価な副生成物を生み、水を使用しない乾式脱硫プロセスの開発が求められている。

本研究では、上記条件を満足する脱硫プロセスとして連鎖反応を利用した乾式脱硫プロセスの開発を目指す。すなわちこれまで電子ビーム脱硫、脱硝反応（および硫酸イオン溶液中内反応）で示唆されている $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ の連鎖反応サイクルを抽出してイオン、ラジカルを吹き込むことにより、これを積極的に生ぜしめ排ガス温度 $350^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲で、 SO_2 の迅速な硫酸化をはかるもので、従来プロセスに比べて

- 1) 脱硫剤および設備が不要のためコストが 1/3~1/5 で済む
- 2) 水を使用しない
- 3) 有価副産物が得られる
- 4) 運転が簡単
- 5) 省エネルギー型

などの特徴を有する。このため本プロセスが完成すれば途上国に広く普及することが期待できる。

2. 2 研究計画（当初の計画）

1年目

当研究室で開発する連鎖反応発見プログラムを用いて、石炭燃焼排ガス中 $110^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲で可能性のある連鎖反応を見出す。可能性のある反応として

- 1) 電子ビーム反応での連鎖反応スキーム
- 2) 液相でのイオン連鎖反応スキーム
- 3) NO 触媒型連鎖反応スキーム

を考える。また、環境改善効果の予測モデル構築のためのデータ収集を行う。

2年目

プログラムで選ばれた反応スキームに関して、実際に連鎖反応が生じるかどうかを、実験的に確認する。実験的に連鎖反応が確認されたものについて最適反応条件および反応速度を明らかにする。また、東京を対象として予測モデルによる環境改善効果を推算する。

3年目

実験的に検証が得られた連鎖反応について、これを実用化するための要素技術の研究を行う。

- I) 連鎖反応の開始剤となるイオンラジカルの発生技術の開発
- II) 触媒作用が期待できるフライアッシュによる硫酸回収技術の開発

また、沈陽(中国)を対象として予測モデルによる環境改善効果を推算する。

4年目

要素技術を組み合わせたパイロットスケールの脱硫プロセスシステムの設計と製作

5年目

パイロットスケール実験とそのまとめ

商用プラントへのスケールアップの指針の提示

2. 3 研究項目（当初の計画）

1) 連鎖反応発見プログラムの開発と計算

連鎖反応の反応サイクルを検索するためのプログラムを開発する。連鎖反応としては気相ラジカル反応だけではなく、気相イオン反応、液相反応および固気相反応も含める。

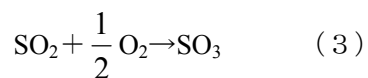
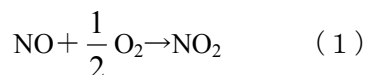
2) 均相ラジカル、イオン実験

発見プログラムで選ばれた均相反応スキームに関して実際に連鎖反応が生じるかどうかを、実験的に確認する。実験的に連鎖反応が確認されたものについて、最適反応条件および反応速度を明らかにする。

3) 液相ラジカル反応実験

静電微粒化により微小液滴を生成し、液滴内で、ラジカル連鎖反応を生じさせる条件を見出す。実験的に連鎖反応が見出されたものについて最適反応条件を見出す。

4) 固気相反応実験



(1)、(2) の連鎖反応を実現する触媒を見出す。また、(3) の酸化触媒を見出す。

5) 環境改善効果の予測モデルの構築

脱硫プロセスの導入と総合的なエネルギー利用率向上の施策による環境改善効果の予測モデルを作成する。第一段階は、データを得やすい日本の都市を対象としたモデル、第二段階は中国の都市を対象としたモデルを構築する。

6) プロセス化とスケールアップのための要素技術の研究

I) 連鎖反応の開始剤となるイオンラジカルの発生技術の開発

II) 触媒作用が期待できるフライアッシュによる硫酸回収技術の開発

7)パイロットプラント実験

排ガス流量 $50\text{m}^3/\text{hr}$ の乾式脱硫パイロットプラントにより実証試験を行う。

2. 4 研究の新展開から生まれた課題等

1) 低コスト水膜式脱硫プロセスの開発 (1998年～)

中国清華大学のグループ(代表 徐教授)が、プロジェクト前より進めていた水膜式脱硫プロセスについて、性能・建設コスト・運転コストの詳細を検討を行った結果、従来湿式法に比べ、同等以上の脱硫率で、50～80%のコストで建設・運転が出来ることを見出された。ただし、硫酸腐食など克服すべき課題もあったため、本プロジェクトで解決を目指すとともに、テストプラント実験を行った。テストプラントは、本プロジェクトの主要課題である連鎖反応実験に対応できるように設計を行い、プロジェクト後半に計画しているプロセス化の実験に供与できる構造とした。

2) 高性能・低コスト脱硫剤による乾式脱硫プロセスの開発 (1999年～)

石炭灰フライアッシュと生石灰 CaO から、新規脱硫剤 FLASH の開発に成功した。FLASH 脱硫剤は、一般的な脱硫剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に比べ、4～5倍の脱硫活性をもつ。この脱硫剤と循環流動層型反応器の組み合わせによるプロセスにより、最大83%の脱硫率を達成することができた(TTプロセスと命名)。さらにこのプロセスでは、脱硫副生成物を自己回収することができた。副産物は、土壌改良剤として使用可能であることを確認した。さらに排ガス中の成分の一つである NO 、 NO_2 共存下で、より有価な副生成物が生産可能であった。反応機構解析によりは、 NO_x が脱硫剤表面上で触媒的な働きをし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 と SO_2 との反応速度を向上させていることが明らかになった。

3) 酸素負イオンラジカルによる脱硫連鎖反応(1999～)

初年度の連鎖反応スキームを検討する過程で、酸素負イオンラジカルと大気汚染物質の反応性が極めて良く、ラジカル連鎖反応の有望な候補であることが見出された。しかしながら、マイナスイオンは、大気圧での測定が困難であり、研究が極めて少ないのが現状であった。本プロジェクトでは、脱硫反応への応用を目標として、大気圧中での酸素負イオンの測定法の開発を行った。その結果、 O_3^- をキーとする連鎖反応を実験的に見出すことができた。また、開発した大気圧負イオン測定装置は、空気清浄器に内蔵されているマイナスイオン発生装置の評価にも利用することができた。

4) 酸素負イオンラジカルの生成 (2001～)

脱硫に関して酸素負イオンが有用であることがわかったが、既存技術(放電法)では負イオンの生成に莫大な電力がかかっており、実用化は難しいと考えられる。そこで、放電に寄らない酸素負イオン発生法の開発を行った。研究の過程で、アルミナセメントのひとつ

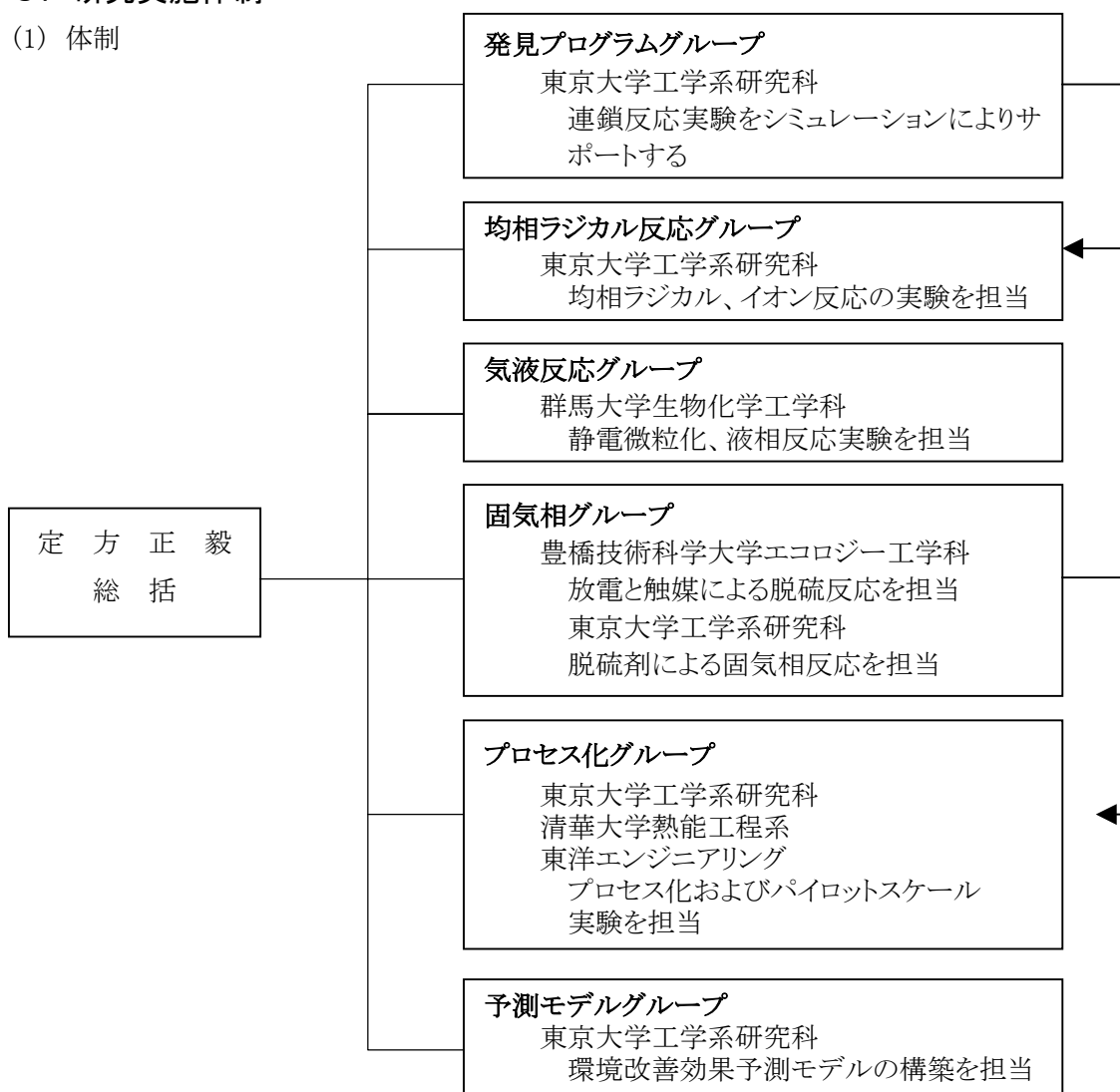
つである $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (通称 C12A7) から、高濃度で純粋な O^- ラジカルを生成できることが発見された。C12A7 は、カルシウムとアルミナからなるため環境負荷がほとんどなく、また耐熱性も優れていることから、環境浄化用の素材として極めて高いポテンシャルを有していると考えられる。

5) 脱硫副産物による土壌改良

脱硫プロセスから排出される石膏・硫酸は、土壌改良効果があることが知られており、中国遼寧省瀋陽市における実地試験においても、極めて優れた改良効果が確認された。そこで、本プロジェクトで開発した水膜式プロセスや TT プロセスから排出される副産物についても実地試験を行った。

3. 研究実施体制

(1) 体制



4. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成9年11月4日	第1回推進会議	東京大学 工学部5号館 大会議室	約15名	研究進展報告、打ち合わせ等（発表者：山田、原野、金、定方）
平成10年3月17日	第2回推進会議	東京大学 工学部5号館 大会議室	約20名	研究進展報告、打ち合わせ等（発表者：山田、原野、金、定方）
平成10年10月30日	第3回推進会議	東京大学 工学部5号館 大会議室	約25名	研究進展報告、打ち合わせ等（発表者 Senel、金、山田、原野、越）
平成11年5月26日	第4回推進会議	東京大学 工学部5号館 大会議室	約25名	研究進展報告、打ち合わせ等（発表者 Senel、金、石谷、花木、原野、越）
平成13年3月22日	第5回推進会議	東京大学 工学部2号館 セミナー室	約30名	研究進捗報告、打ち合わせ等（発表者 定方、牛嶋、金、原野、水野、ステーブ、高橋、吉田）
平成13年12月14日	第6回推進会議	東京大学 工学部5号館 大会議室	約25名	研究進捗報告、打ち合わせ等（発表者 定方、牛嶋、宋、越、原野、水野、高橋、吉田）
平成14年12月6、7日	CREST International Symposium on Advanced DeSOx Process	学士会館本館	約70名	CREST 成果最終報告、および招待講演

5. 主な研究成果

(1) 論文発表（国内 11 件、海外 49 件）

G. Senel, M. Sadakata, "Gas phase Removal of Nitrogen Oxide in Combustion Flue Gas using Di-tert-Butyl Peroxide (DTB)", Combustion and Flame, submitted.

Q. X. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata: "Absolute emission current density of O from C12A7 crystal", Applied Phys. Letts, 80(18), 1-3, (2002)

Q. X. Li, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Hosono, M. Hirano, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata: "Reproducibility of O Negative Ion Emission from C12A7 Crystal Surface", Jpn. J. Applied Phys., in press (Vol.41, L530-L532, 2002)

Q. X. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M.

Sadakata: "High-intensity atomic oxygen radical anion emission from $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal surface" *Surface Science*, in revision.

Q. X. Li, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata: "Desorption of C_2 anion from Au-C-deposited Y_2O_3 stabilized ZrO_2 Surface", *Journal of Physical Chemistry B*, in revision

M. Nishioka, Y. Torimoto, H. Kashiwagi, Q. X. Li, M. Sadakata: "Features and Mechanism of Atomic Oxygen Radical Anion Emission from the Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte" *J. Catalyst*, submitted

H. Ohneda, A. Harano, M. Sadakata and T. Takarada: "Improvement of NO_x Removal Efficiency Using Atomization of Fine Droplets into Corona Discharge", *J. Electrostatics*, Vol.55, Issues 3-4, pp.321-332 2002

Azuchi Harano, Koji Shimada, Tatsuya Okubo and Masayoshi Sadakata: "Crystal Phases of TiO_2 Ultrafine Particles Prepared by Laser Ablation of Solid Rods", *J. Nanoparticle Research*, Vol.4, Issue 3, pp.215-219 2002

原野 安土、宝田 恭之、定方 正毅:「静電微粒化法を用いた新しい環境浄化技術の開発」, *エアロゾル研究*, Vol.17, No.1, pp.23-28 (2002)

Hee-joon Kim, Alkira Mizuno, Yuhei Sakaguchi, Guoqing Lu, and Masayoshi Sadakata, 'Development of a New Dry-Desulfurization Process by a Non-Thermal Plasma Hybrid Reactor', *Energy&Fuels*, Vol.16 No.4, pp.803-808 USA (2002)

玄地裕、菅原有希、大友順一郎、温慶茹、高橋宏、稲葉敦: 太陽電池パネル設置時の屋上面熱収支の実測とモデルの構築、*環境システム研究論文集* Vol.30、2002年10月 pp271-276
T. Takesita and K. Yamaji, Assessment of Electric Power Options for Reducing SO_x and CO_2 Emissions in Northern China, *Environmental Economics and Policy Studies*, Vol.5 (2002), pp63-103

Hee-joon Kim, Guoqing Lu, Tianji Li, Masayoshi Sadakata, 'Binding and Desulfurization Characteristics of Pulp Black Liquor in Biocoal briquettes', *Environmental Science & Technology*, The American Chemical Society, Vol.36, No.7, pp1607-1612 (2001)

Hee-Joon Kim, Guo-Qing Lu, Hidenobu Maruchi, Tian-Ji Li, Hiroyuki Noda, and Masayoshi Sadakata 'Self-Desulfurization and Self-Denitrification Properties and Mechanisms in Biobriquette Combustion' *The Australasian Research Journal*, Vol.9, No.3/4 pp267-279, Australia (2001)

Hee-Joon Kim, Guo-Qing Lu, Ichiro Naruse, Jianwei Yuan and (the late) Kozutomo Ohtake: "Experimental and Numerical Study on Combustion Characteristics of Biobriquettes", *Journal of Energy Resources Technology*, ASME (American Society of Mechanical Engineers), Vol.123, pp 27-31 (2001)

Kim, H. J.; G. Q. Lu; I. Naruse; J. W. Yuan; K. Ohtake: 'Modeling on Combustion Characteristics of Biocoal briquette' *Journal of Energy Resource Technology*, ASME, 123, 1-5 (2001)

Hyun Ha Kim, Chunxi Wu, Youhei Kinoshita, Kazunori Takashima, Shinji Katsura, Akira Mizuno,

"The influence of Reaction Conditions on SO₂ Oxidation in a Discharge Plasma Reactor", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol.37, No.2, pp480-487, MARCH/APRIL 2001

Kraines, S. B., D. R. Wallace, Y. Iwafune, Y. Yoshida, T. Aramaki, K. Kato, K. Hanaki, H. Ishitani, T. Matsuo, H. Takahashi, K. Yamada, K. Yamaji, Y. Yanagisawa, and H. Komiyama. An integrated computational infrastructure for a virtual Tokyo: concepts and examples. Journal of Industrial Ecology. Vol.5, No1 (2001) pp35-54

岩船、山地：住宅部門における各種省エネルギー施策の総合的評価、電気学会論文誌 B Vol21-B (2001) pp1076-1084

伊藤貴輝、北尾修、高橋宏：二酸化炭素排出による生分解性プラスチックの評価 GICSJ Bulletin (Chemical Information and Computer Sciences The Chemical Society of Japan) Volume19, Number2 April (2001) pp6-9

岩船、山地：業務用建物における各種省エネルギー施策の総合的評価、電気学会論文誌 B、2001.5 121B、pp581-589

Y. Torimoto, K. Shimada, M. Nishioka, M. Sadakata, "Continuous Emission of O⁻ Radical Anions from Solid Electrolyte Surface", J. of Chme. Engin. of Jpn, Vol.33, No.3, (2000)

S. Noda, A. Harano, M. Hashimoto, M. Sadakata, "Development of Selective Noncatalytic Reduction by Ammonia the Presence of Phenol", Combustion and Flame, Vol.122, No.4, (2000)

H. J. Kim, G. Q. Lu and M. Satakata: 'Experimental Study on Combustion and Pollution Control of Biobriquette' Energy & Fuel, 14, 1133-1138 (2000)

Guo-Qing Lu and Qing-Yue Wang, Kazuhiko Sakamoto, Hee-Joon Kim, Ichiro Naruse, Jian-Wei Yuan, Toshihiko Maruyama, Mitsushi Kamide, and Masayoshi Sadakata: "Study on Combustion Experiment and Pollutant Control of Biobriquette", *Energy & Fuels*, Vol.14 No.6, pp.1133-1138 USA (2000)

Q. Y. Wang, G. Q. Lu and H. J. Kim: 'Studies on Combustion and Sulfur Fixation Characteristics of Coal-Biomass Briquette' J. Aerosol Res., Jpn., 15, 364-371 (2000)

H. H Kim, K Takashima, S Katsura and A Mizuno, "Low-temperature NO_x reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalysts", Journal of Physics D: Applied Physics, in press

H.H. Kim, C. Wu, Y. Kinoshita, K. Takashima and A. Mizuno, "The influence of reaction conditions on SO₂ oxidation in a discharge plasma reactor", IEEE Trans. on IAS, in press

H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno, "Performance Evaluation of Discharge Plasma Process for Gaseous Pollutant Removal", Journal of Electrostatics, in submission

H. H. Kim, I. Yamamoto, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Incinerator Flue gas Cleaning using Wet-Type Electrostatic Precipitator", Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.33, pp.669-674, 2000

Steven Kraines, et al., "An Integrated Computational Infrastructure for a Virtual Tokyo: Concepts

and Examples", *Journal of Industrial Ecology*, submitted paper

K. Yamada, H. Fukunaga, K. Tanaka, A. Endo and C. Wen: Design/Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell System and Electrode Reaction Modeling, 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, 355-364 (2000)

K. Tanaka, C. Wen and K. Yamada: Design and evaluation of combined cycle system with solid oxide fuel cell and gas turbine, *Fuel*, 79, 1493-1507 (2000)

K. Tanaka, C. Wen and K. Yamada: Design and evaluation of combined cycle system with solid oxide fuel cell and gas turbine, *Fuel*, 79, 1493-1507 (2000)

Yamamoto, T., M. Koyama, S. B. Kraines, H. Komiyama. Connection of distributed modules with DOME - modeling and evaluation of the electric power supply system in Tokyo (in Japanese). Conference Proceedings of the Chemical Eng. Society of Japan, Spring 2000, Tokyo, Japan

工藤祐揮、石谷久、松橋隆治、吉田好邦、盛田幸治、香月伸一、小林紀、「動的交通流モデルを用いた電気自動車導入の環境影響評価」、*エネルギー・資源*、21 巻、3 号(2000)、259-265

工藤祐揮、石谷久、松橋隆治、吉田好邦、盛田幸治、香月伸一、小林紀、「動的交通流モデルを用いた電気自動車導入の環境影響評価」、*エネルギー・資源*、21 巻、3 号(2000)、259-265

Tanaka, K., Wen, C., Yamada, K. (2000), Design and Evaluation of Combined Cycle System with Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine, *Fuel*, 79, 1493-1507.

K. Kato, H. Fukunaga and K. Yamada : Life-cycle Evaluation of solar Home System and Small Engine System in Rural Areas, *Journal of Arid Land Studies*, 9, 175-180 (1999).

加藤和彦、温慶茹、岡島敬一、山田興一：住宅用太陽光発電システムのライフサイクル分析と CO₂ 排出削減効果の経済性、*エネルギー・資源学会誌*、20、(4)、78-84(1999)。

H. H. Kim, K. Tsunoda, K. Shimizu, S. Tanaka, T. Yamamoto, and A. Mizuno, "Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-thermal Plasma Process in Flue Gas Cleaning", *Journal of Advanced Oxidation Technology*, Vol.4, No.3, pp347-351, 1999

H.H. Kim, K. Tsunoda, S. Katsura, and A. Mizuno, "A Novel Plasma Reactor for NO_x Control using Photocatalyst and Hydrogen Peroxide Injection", *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol.35, No.6, pp1306-1310, 1999

S. NODA, M. NISHIOKA, M.SADAKATA: Gas:Phase Hydroxyl Radical Emission in the Thermal Decomposition of Lithium Hydroxide, *J. Phys. Chem. B* Volume 103, Number 11, P. 1954-1959, 1999

Y. Li, M.SADAKATA: Study of Gypsum Formation for Appropriate Dry Desulfurization Process of Flue Gas, *Fuel*, 78/9, 1089-1095, 1999

Y. Li, M. NISHIOKA, M.SADAKATA: High Calcium Utilization and Gypsum Formation for Dry Desulfurization Process, *Energy and Fuel*, Volume 13, Number 5, 1015-1020, 1999

Guangwei Husng, Kun Yang and Nobuyuki Tamai (1999): A New Model for Solar Radiation Estimation, *Journal of Hydroscience and Hydraulic Engineering*, Vol.17, No.2 November, pp.

31-35.

加藤和彦、温慶茹、岡島敬一、山田興一：住宅用太陽光発電システムのライフサイクル分析と CO₂ 排出削減効果の経済性、エネルギー・資源学会誌、20、(4)、78-84(1999).

K. Kato, H. Fukunaga and K. Yamada : Life-cycle Evaluation of solar Home System and Small Engine System in Rural Areas, Journal of Arid Land Studies, 9, 175-180(1999).

Huang, G., Yang, K., Tamai, N. (1999), A New Model for Solar Radiation Estimation, Journal of Hydroscience and Hydraulic Engineering, Vol.17, No.2, November, pp.31 – 35.

Tanaka, K., Huang, G., Yamazaki, A., Yamada, K. (1998), Study on High Efficiency Operation Condition of Solid Oxide Fuel Cell and Its System Evaluation (in Japanese), Article Series of Chemical Engineers, Japan, 24, No.4, pp.597 – 602.

Kato, K., Huang, G., Okajima, K., Yamada, K. (1999), Life Cycle Analysis of Residential Solar Photovoltaic Generation System and Economic Feasibility of CO₂ Emission Reduction (in Japanese), Journal of Japan Society of Energy and Resources, 20 (4), 78 – 84.

Kato, K., Fukunaga, J., Yamada, K. (1999), Life-cycle Evaluation of Solar Home System and Small Engine System in Rural Areas, Journal of Arid Land Studies, 9, 175 – 180.

A. Harano, Y. Imaizumi and M. Sadakata: “Novel Surface Discharge NO_x Removal Technique”, J. Chem. Eng. Jpn., vol.31, No.5, pp.694-699 1998

A.Harano, K. Murata, K. Takamizawa and M. Sadakata: “Oxidation of Carbonaceous Particles in Silent Discharge Reactor”, J. Chem. Eng. Jpn., vol.31, No.5, pp.700-705 1998

Yangwen Jia and Nobuyuki Tamai (1998) : Integrated Analysis of Water and Heat Balances in Tokyo Metropolis with A Distributed Model , Journal Japan Society Hydrology and Water Resources, Vol.11 No.2, 150-163.

田中加奈子、温慶茹、山崎章弘、山田興一：固体酸化物燃料電池の高効率化運転条件とシステム評価（英文題目：Study on High Efficiency Operation-Conditions of Solid Oxide Fuel Cell and its System Evaluation）、化学工学論文集 24、No.4, pp 597-602 (1998)

Michihisa Koyama, Kanako Tanaka, Koichi Yamada, Hiroshi Takahashi, Hiroshi Komiyama, “Evaluation of a solid oxide fuel cell and gas turbine combined cycle with different cell component materials” Solid Oxide Fuel Cells VII, S. C. Singhal and M. Dokiya, Editors, to be published as a proceedings volume of The Electrochemical Society Inc.

Yoshida K., Ishitani, H., Matsubishi, R., Classifying CO₂ emissions with Life-Cycle Considerations by Reflecting the Influence of Regional Activities, Journal of the Japan Institute of Energy (in Japanese), 77, No.859 (1998) 1054-1061

Jia, Y., Tamai, N. (1998), Integrated Analysis of Water and Heat Balanced in Tokyo Metropolis with a Distributed Model, Journal of Japan Society Hydrology and Water Resources, Vol.11, no.2 150 – 163.

吉田好邦、石谷久、松橋隆治「LCA 的な概念による地域活動に伴う CO₂ 総排出量の構造分

析」、日本エネルギー学会誌、77 巻、11 号(1998)、1054-1061.

(2) 特許出願 (10 件)

発明者：定方正毅、野田優

発明の名称：固一気一固触媒反応による排ガスの酸化処理方法

出願人：科学技術振興事業団

特願平 11-38180、平成 11 年 2 月 17 日

発明者：定方正毅、金熙濬

発明の名称：脱硫方法

出願人：科学技術振興事業団

特許出願平 10-276435、平成 10 年 7 月 31 日

発明者：定方正毅、李岩、西岡 将輝

発明の名称：脱硫用吸収剤および脱硫剤の製造方法

出願人：科学技術振興事業団

特願 2000-309631、平成 12 年 10 月 10 日

発明者：定方正毅、李岩、西岡 将輝

発明の名称：新規脱硫剤による副生物分離可能な脱硫方法および脱硫装置

出願人：科学技術振興事業団

特願 2000-309632、平成 12 年 10 月 10 日

発明者：金 熙濬、定方 正毅

発明の名称：石炭ブリケット固体燃料

出願人：科学技術振興事業団

特開 2002-161290、平成 12 年 11 月 28 日

発明者：定方正毅、越 光男

発明の名称：HO₂ ラジカルを SO₂ 酸化のラジカル連鎖反応における OH 生成反応種とする排ガス中の SO₂ の酸化処理方法および装置

出願人：科学技術振興事業団

特開 2002-361034、平成 13 年 6 月 1 日

発明者：定方正毅、細野秀雄、平野正浩、林克郎

発明の名称：負電荷酸素原子の生成法

特願 2001-、平成 13 年 12 月 13 日

発明者：定方正毅、西岡将輝、細野秀雄、平野正浩、林克郎

発明の名称：負電荷酸素原子の連続生成法

特願 2002-235599、平成 14 年 8 月 13 日

発明者：定方・西岡・徐

発明の名称：被処理ガス中に NO および／または NO₂ を共存させて SO₂ を CaSO₄ として
回収する脱硫方法および脱硫装置

特願 2002-246125・平成 14 年 8 月 27 日

発明者：定方正毅、越 光男

発明の名称：硝酸による排ガス中の SO₂ の酸化処理方法および装置

出願人：科学技術振興事業団

特開 2002-361034、平成 14 年 12 月 1 日

(3) 新聞報道等

① 新聞報道

「中国の環境問題」 A E R A (朝日新聞社) 2002 年 3 月 25 日

「酸素負イオンビーム高電流密度に生成」 日刊工業新聞, 2002 年 3 月 15 日

「世界最強の酸化剤」 読売新聞夕刊, 2002 年 3 月 15 日

「群馬大学 NO_x を 3 倍の効率で低減 - 発電所用放電排ガス処理装置 静電微粒化
法で」 日本工業新聞 2000 年 11 月 22 日

「酸性雨・砂漠化防止への果敢な実践」 日本経済新聞 2000 年 10 月 29 日

「恐竜の足跡」(中国での土壌改良) 朝日新聞夕刊一面 1998 年 8 月 1 日

「土壌改良」朝日新聞夕刊一面 1998 年 7 月 20 日

ほか

② 受賞

化学工学会研究賞、「発展途上国のために大気汚染防止技術研究」、平成11年4月

中国清華大学、客員教授、平成 11 年

③ その他

岩波新書 「中国で環境問題にとりくむ」・単著・2000年9月 出版

日本燃焼学会誌・TOPIC 「日中共同の脱硫プロセスの開発」Vol 44(130), pp.235-236, 2002

(4) その他特記事項

1. 水膜式脱硫プロセス

本プロジェクトにより開発された、簡易湿式脱硫プロセス（略称「水膜式」）は、1号機遼寧省瀋陽市、2号機 3号機が建設・稼動するにいたっており、広く中国に普及すると見られている。本プロジェクトは研究だけでなく、実際の中国環境問題の改善に寄与していると言える。

2. C12A7

脱硫反応を詳細に調べる過程で、酸素負イオン (O^- , O_2^- など) が極めて高速な反応特性を示すことがわかった。本プロジェクトでは、この酸素負イオンについて新しい発生法を検討していたが、東工大・細野氏との研究の中で $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (通称 C12A7) を発見した。これは C12A7 の結晶内に存在する O^- を気相に取り出し反応に供するものであり、従来技術とは全く異なる、酸素負イオン発生法である。本成果は、脱硫プロセスだけでなく、あらゆる酸化プロセス（例えば、半導体プロセス・殺菌・空気清浄・表面改質）に応用可能であり、今後の展開が期待される。

3. 空気マイナスイオン

前述の C12A7 同様、酸素負イオン (O^- , O_2^- など) の研究を進める過程で、大気中の負イオン測定装置の開発を行った。これは、現在健康ブームで騒がれている「空気マイナスイオン」の測定に転用することができ、いくつかの空気清浄器から発生するマイナスイオン種の測定を行った。また、ポータブル型の測定装置の開発にも着手している。