J. Inst. Electrostat. Jpn. 論 文

ガラス溶解炉向け オゾン注入・ケミカル複合脱硝処理システム - 半乾式モデル装置による試験-

黒木 智之*, 山本 柱**·1, 藤島 英勝*, 高田 大地*, 山戸 雄介*, 大久保 雅章*

(2013年9月10日受付;2013年12月25日受理)

NO_x Removal for Flue Gas in Glass Furnace Using an Ozone Injection Chemical Hybrid Process

- Laboratory Experiments with Semi-Dry Model System -

Tomoyuki KUROKI^{*}, Hashira YAMAMOTO^{**,1}, Hidekatsu FUJISHIMA^{*},

Daichi TAKADA*, Yuusuke YAMATO* and Masaaki OKUBO*

(Received September 10, 2013; Accepted December 25, 2013)

In order to develop a new NO_x and SO_x simultaneous removal technology for flue gas in glass furnaces, a plasma and chemical hybrid process is employed and laboratory-scale experiments are carried as a model study. It is clarified that it is necessary to cool the exhaust gas temperature less than 100°C in order to obtain a high efficiency in the oxidation of NO to NO₂ with ozone. The effects of water spray, the ozone injection amount, and the reducing agent solution (Na₂SO₃) concentration for the simulated high temperature exhaust gas are investigated. As a result, de-NO_x performance is maintained stable during 120 min experiment, and NO outlet concentration is reduced to 11 ppm from 100 ppm, with total NO_x outlet concentration of 39 ppm. In the range of treated exhaust gas temperature, stable performance for NO_x removal by the plasma-chemical reactions is obtained. It is confirmed that the application of the plasma-chemical hybrid process to existing glass furnace with semi-dry-type de-SO_x equipment is very effective.

1. はじめに

ガラス製造工場では図1に示すように溶解炉内におい て原料(珪砂,石灰,ソーダ灰,芒硝,カレット(ガラ スの破砕物))を重油やLNGの燃焼によって約1500℃で 溶解し,ガラスびんなどの製品を成形している.この溶 解工程における排ガスにはSO_xやNO_x,ばい塵といった 環境負荷物質が含まれている.一般的にSO_xは苛性ソー ダ(NaOH)を脱硫剤として用いる半乾式または湿式脱 硫装置により除去され、その反応物である硫酸ナトリウ ム(芒硝)(Na₂SO₄)やばい塵(灰や原料飛散物)など の微粒子も電気集塵機やバグフィルタといった集塵装置 によって処理されている.しかしながら,NO₄に対しては, 大気汚染防止法で定められる国内排出規制(O₂ = 15%換 算で450 ppm)が緩やかであることに加え,排ガス中に 含まれる燃料およびガラス原料由来の粘着ダストや高濃 度 SO₄等が触媒被毒となるために石炭火力発電所の排ガ ス処理などで用いられる選択触媒還元法¹¹を導入するこ

- **キーワード**:ガラス溶解炉,非熱プラズマ,オゾン,ケミカル,排ガス処理,脱硝
 - * 大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻 (〒599-8531 堺市中区学園町1-1)
 Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan
 - ** 日本山村硝子株式会社 (〒660-8580 尼崎市西向島町15番1) Nihon Yamamura Glass Co., Ltd. 15-1, Nishimukojimacho, Amagasaki, Hyogo 660-8580, Japan
 - yamamoto_h3@yamamura.co.jp





Fig. 1 Glass bottle production process and flue gas treatment system.

とが困難である²⁾. このため, ガラス溶解炉排ガスの処 理施設において排煙脱硝装置が設置された事例はほとん どない. 一方, 低 NO_x バーナーや低空気比燃焼による NO_x 発生抑制(現状の NO_x 排出濃度 = 350~400 ppm)も 行われているが, これらの技術は主に排出規制値を満た すために用いられ, 大幅な NO_x 排出低減は本質的に困難 である. しかしながら, 世界的な環境問題に対する関心 の高まりからガラス溶解炉排ガスに対しても今後, NO_x 規制が厳しくなると予想されることから, NO_x 排出を十 分に抑制できる後処理技術の確立が望まれている.

一方,プラズマを用いた NO₄処理に関する研究が多 数報告されている^{1,321)}.そのうち,触媒を使用しないプ ラズマと他の反応とを組み合わせたプラズマ・ケミカル 法^{1,35,7,8,14,1720} はガラス溶解炉排ガス処理に適している. 著者らはこれまで大気圧非平衡低温プラズマと化学反応 プロセスを組み合わせた湿式プラズマ・ケミカル複合脱 硝処理技術について基礎研究を行い^{1,35,17)},その結果を 基にボイラ排ガス処理システムを完成させた¹⁸²⁰⁾.本技 術を既設のガラス溶解炉排ガス処理設備(半乾式脱硫装 置)に組み込むことができれば、新たな脱硝装置の配置 スペースが不要となり、設備改造コストも低く抑えるこ とができる.これにより、低環境負荷のガラス製造プロ セスが実現可能となる.

本研究ではプラズマ・ケミカル複合脱硝処理技術をガ ラス溶解炉排ガス処理に応用することを目的として,実 際の脱硫装置を模擬した小規模モデル試験装置を試作 し,実験室試験による,その基本特性の把握を行った.

プラズマ・ケミカル複合脱硝処理技術のガラス溶解 炉排ガスへの応用

プラズマ・ケミカル複合脱硝処理をガラス溶解炉排ガ スに応用した場合に想定される NO_x (= NO + NO₂ と定 義する.)除去プロセスは次のとおりである^{22,23)}.まず, 式 (1)の反応により排ガス中の NO を大気圧非平衡低 温プラズマで発生させたオゾンによって水溶性の NO₂ に酸化させる(プラズマプロセス).次に,脱硫プロセ スにおいて式(2)の反応により副生する亜硫酸ナトリ ウム(Na₂SO₃)により,式(3)の反応によって NO₂ を N₂ ガスに還元させる(ケミカルプロセス).このように して NO_xの完全除去が達成される.なお,NO₂の還元 によって発生する Na₂SO₄ はガラス原料として再利用す ることができる.

 $SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$ (2)

 $2NO_2 + 4Na_2SO_3 \rightarrow N_2 + 4Na_2SO_4$

図1に示したガラス溶解炉の排ガス処理装置としては 半乾式脱硫装置が一般的に使われている.反応塔の中の 式(2)の脱硫プロセスで生成される亜硫酸ナトリウム は排ガス中で酸素により酸化され,最終的に粒子状の硫 酸ナトリウムとなり下段の電気集塵装置で捕集される が,集塵率の低下を防ぐために半乾式脱硫装置出口での 排ガス温度を200℃以上に維持する必要がある.一方, これまでの研究から排ガス温度が150℃を超えるとオゾ ンによる NO 酸化性能が低下するという結果が得られて おり,150℃を超える高温排ガスに対しても NO 酸化性 能の低下を抑制する必要がある.

本研究では半乾式脱硫装置における溶液噴霧領域が気 化熱によって局所的に低温になることに着目した. その 低温領域にオゾンを供給することによる NO 酸化性能と NO_x 除去性能への影響をガラス溶解炉の脱硫装置の反応 塔の排ガス温度を模擬した小規模モデル試験装置を用い た実験により明らかにする.

3. 実験装置および実験方法

実験装置概略図を図2に示す.NO,NO2,N2ボンベ からガスをマスフローコントローラに導入し,流量10 L/min,濃度100 ppmになるように調節して模擬排ガス を作製した.模擬排ガスは管状炉で加熱後,リアクタ内 に導入される.このリアクタは,内径54.9 mm,高さ 1,000 mmのSUS304 製の円筒管であり,リアクタ入口か らリアクタ出口までは600 mmとなっている.溶液噴霧 ノズル(B1/4TT-SS+TX-SS1,スプレーイングシステム スジャパン社製)が取付けられたステンレス管はリアク タ頂部においてボワードスルー継手で固定されているた め,リアクタ入口からのノズルの高さを任意で調整可能 である.既設の半乾式排ガス処理装置には備わっていな いが,実験装置ではガス温度を制御するためにリアクタ



図2 実験装置概略図

(3)

Fig. 2 Experimental setup for de-NOx system. (Plasma and chemical hybrid process)

Туре	OZS-EPIII-05
Supply gas	O ₂
O ₃ generation	Air-cooled surface discharge
Cylindrical discharge element	OC-05 6 mmφ×108 mmL×1
O ₃ mass flow rate	0-1.26 g/h
O ₃ concentration	0-95 g/Nm ³
O ₃ volume flow rate	0.1-1.0 NL/min
Voltage	5~8.6 kV
Frequency	9.6 kHz
Power consumption	40 W
Dimension	$190 \text{ mmW} \times 250 \text{ mmD} \times 160 \text{ mmH}$

表1 オゾナイザの仕様 Table.1 Specification of ozone generator

の外側には上段と下段に分かれた2つのジャケットヒー タが取りつけられている。小規模な本実験装置では壁面 への熱損失が大きい. そのためジャケットヒータを取り 付け、リアクタを加熱し、ガス温度を実機と同じ条件に なるように設定温度を調整することで、溶液噴霧時に実 際の脱硫装置の排ガス温度条件(入口:300℃,出口: 250℃)を再現できるようになっている.沿面放電式オ ゾナイザ (OZS-EPIII-05 増田研究所製) により生成され たオゾンはリアクタ入口から 100 mm の高さの注入口か らリアクタ内の溶液噴霧領域に供給され NOを NO2 に 酸化させる. その後, 生成した NO2 は噴霧液中の Na2SO3 と反応し除去される.処理後のガスはリアクタ出口から 排出される. 蒸発しなかった溶液は、リアクタ底部に設 けられた排水口より排出される. ガス分析はリアクタ出 口で行い, NO_x計(PG-240 堀場製作所製)を用いて NOx, NO, O2の濃度を測定した. 噴霧溶液は粉末状の Na₂SO₃を水に溶解させて調製した.溶液中のSO₃²濃度 についてはパックテスト亜硫酸(高濃度)(共立理化学 研究所製)により溶液を発色させ、可視光分光光度計 (COLORIMETER CO7500 WPA 社製)を用いて吸光度を 計測することにより測定した. また, 溶液の pH, ORP (酸 化還元電位)はハンディメータ(堀場製作所製 D-53) を用いて測定した. ORP については値が低いあるいは 負の場合には還元反応雰囲気となり、逆に高い場合には 酸化反応雰囲気となる. 還元雰囲気では NacSO₃と NO₂ が接触することで NO2 が N2 に還元される.

試験開始と共に噴霧溶液で満たされた容器からダイア フラムポンプ(NDP-5FST ヤマダコーポレーション製) で溶液を送り、噴霧ノズルによりリアクタ内に噴霧させ た、噴霧溶液流量は流量計を確認しながらダイアフラム ポンプに供給する窒素ガス圧を減圧弁のバルブで調節す ることにより設定した. 噴霧された Na:SOs 水溶液はリ アクタ内で大部分が蒸発するが,一部は蒸発せずにリア クタ下部に設けられた液溜部に流入する.液溜部にたま った溶液は排液バルブを開放することにより排出され, リアクタ内の液面確認のために取付けられた逆U字管 をオーバーフローした後ドレンタンクに貯められた.

模擬排ガス温度測定は3箇所として,リアクタ前の模 擬排ガス配管部,リアクタ下部(リアクタ入口),リア クタ上部(リアクタ出口)で行った.試験中は排ガス成 分,排ガス温度はそれぞれ2分間隔で測定した.

表1にオゾナイザの仕様を示す.オゾナイザは酸素を 原料とし,空冷式沿面放電によって,円筒型放電素子と 酸素の接触によりオゾンを発生させる.オゾン発生量0 ~1.26 g/h,オゾン濃度0~95 g/Nm³,オゾン流量0.1~ 1.0 NL/minの能力を持ち,電圧5~8.6 kV,周波数9.6 Hz,消費電力40Wの高周波高電圧電源を使用する.



図 3 ガス温度別における NO 酸化試験結果 Fig. 3 Effect of gas temperature in plasma process.



図 4 NO 酸化試験における温度毎の NO 酸化率 Fig. 4 Oxidation efficiency of NO in plasma process.

4. 実験結果および考察

4.1 NO酸化試験

まず、リアクタ内での溶液噴霧がない場合におけるオ ゾンによる NO 酸化に対するガス温度依存性を確認し た. 実験は NO 109 ppm, 流量 10 L/min の模擬排ガスを リアクタに導入し、リアクタ下部および上部のガス温度 を25(常温).100.200.300℃に変化させた状態でオ ゾン注入を行った.なお、オゾン注入量は流量を 0.2 L/ minに固定し、濃度を変化させることで調整した、図3 に模擬排ガス温度を変化させたときの NO 減少量△ NO とオゾン注入量から算出した混合後のオゾン濃度の関係 を示す。オゾンとNOの理論上の反応は等モルであり、 過去の研究^{23,24)}から150℃付近を境にオゾン注入量に対 する NO 酸化率が低下していくことがわかっている. 実際、図4に示すように排ガス温度が25℃や100℃では NO酸化率はオゾン量に対して9割程度の反応であるが、 200℃では5割程度,300℃では1割程度に低下している. このことから、溶液噴霧領域においてガス温度が100℃ 程度まで冷却されていることが NO を効率よく酸化させ るための条件であるといえる.

図5に模擬排ガス温度を300℃に設定し、噴霧ノズル をリアクタ入口から300mmの位置に固定した状態で水 を噴霧させた時のリアクタ入口およびリアクタ出口にお けるガス温度を示す.水噴霧によりリアクタ出口のガス 温度を目標とする250℃付近に維持しつつ、リアクタ入 口のガス温度を80℃付近まで冷却することに成功した. これにより、NOとオゾンが効率よく反応する温度まで 冷却可能なことが確認できた.次に300℃の模擬排ガス に対して水噴霧した状態でのオゾン注入による NO 酸化 試験を行った.図6、図7にオゾン注入量と NO、NO、 濃度の時間推移をそれぞれ示す.なお、水噴霧量は60 mL/minで、0~64 min 噴霧した.オゾン量 0.12 gh(混



図5 水噴霧におけるガス温度推移

Fig. 5 Gas temperature transition by water spray.



図 6 注入オゾン量の時間特性 Fig. 6 Time-dependent characteristic of ozone injection.



図 7 NO 酸化試験における NO, NO_x 濃度 Fig. 7 NO and NO_x concentrations in plasma process.

合後オゾン濃度 = 71 ppm) 注入時において NO 濃度は 25 ppm まで減少し, NO 減少率は 74% であった. また, NO₄ 濃度は 60 ppm まで低下しており,これは生成した NO₂ の一部が噴霧液に吸収されたためと考えられる. こ れより,リアクタ内の水噴霧による局所冷却領域にオゾ ンを注入することにより高温排ガスに対する NO 酸化率 の低下を抑制することが可能であることがわかった.

4.2 NO2除去試験

リアクタの運転条件を決定するため、常温下で、噴霧 溶液の SO_3^{-2} 濃度、噴霧溶液流量、噴霧ノズル高さをパ ラメータとした NO_2 除去実験を行った.実験にはオゾ ンを使用せずに、濃度 1000 ppm、流量 1 L/min の NO_2 ガスと 流量 9 L/min の N_2 ガスをそれぞれマスフローコ ントローラで調整して混合し、 NO_2 濃度 100 ppm、流量 10 L/min の模擬排ガスを作製し用いた.

図 8 に 噴霧 溶液の SO^{3⁻} 濃度を 1000, 5000, 10000, 20000 ppm に変化させた時の NO₂ 除去試験結果を示す.



図8 SO_3^{-2} 濃度ごとの NO_2 除去試験結果 Fig. 8 Effect of SO_3^{-2} concentration in chemical process.



図 9 噴霧溶液流量ごとの NO₂ 除去試験結果 Fig. 9 Effect of the flow rate of spray in chemical process.

なお、噴霧溶液流量は 60 mL/min とし経過時間が 0 ~30 分の間噴霧を行った、また、噴霧ノズルの高さはリアクタ 入口から 300 mm とした. SO₃²濃度が 1,000 ppm 時は NO_x 濃度が 65~75 ppm, 5,000 ppm 時は 40~43 ppm, 10,000 ppm のときは 28~35 ppm, 20,000 ppm 時は 21~25 ppm まで低下しており、SO₃²濃度が高いほど NO_x が減少し ていることがわかる. しかしながら、SO₃²濃度が 10,000 ppm 時と 20,000 ppm の NO_x 低減の差は他の濃度条件に 比べそれほど大きくないことから、以降の試験は SO₃^{2⁻} 濃度 10,000 ppm で行う.

図 9 に噴霧溶液流量を 20,40,60 mL/min で変化させ た場合の NO₂ 除去試験結果を示す.SO₃²⁻濃度は 10,000 ppm (ORP = $-131 \sim -27$ mV) である.実験開始直後は Na₂SO₃ 噴霧溶液流量が 40 mL/min の時に NO_x 濃度は最 も低いが,20 分後以降は 60 mL/min と同程度になって いることから両者はほとんど差がないといえる.また, 20 mL/min の時は試験時間 20~30 min において,NO_x 濃



図 10 噴霧位置における NO₂ 除去試験結果 Fig. 10 Effect of spray position in chemical process.

度が上昇傾向にあり、これは流量を絞りすぎたためにノ ズルの噴霧液量が不安定になったためと考えられる。今 後の試験においては噴霧溶液流量 40 mL/min 以上で行う こととする。図 10 にケミカル溶液噴霧位置変化における NO₂ 除去試験の結果を示した。リアクタ入口より 300 mm 上部に設置されたノズル位置を下段噴霧位置,リアクタ 入口より 500 mm 上部に設置されたノズル位置を上段噴 霧位置とする。噴霧溶液流量は 60 mL/min で、上段噴霧 位置の場合の気液接触時間は 0.75 s、下段噴霧位置の場 合の気液接触時間は 0.45 s である。試験結果を比較した ところ、下段噴霧時の NO_x 除去率はおよそ 70% であり、 上段噴霧時のほうが良好であった。これはガスと液体の接 触時間が上段噴霧の方が長いためであると考えられる。

4.3 統合試験

模擬排ガスに対するプラズマによる 4.1 NO 酸化試験及 び 4.2 NO₂ 除去試験による NO_x 除去を組み合わせた統合 試験を行った.実験条件は模擬排ガス流量,温度及び NO 濃度を 10 L/min, 300℃, 100 ppm に設定し,オゾン流量 及び注入量を 0.2 L/min, 0.18 g/h とした.また, SO₅²濃度 が 10000 ppm の Na₂SO₅ 噴霧溶液流量を 40 mL/min に設定 した. 図 11 に 120 分の統合試験における NO, NO_x 濃度 の時間変化を示す.なお,噴霧ノズルはリアクタ入口から 500 mm の位置とし,噴霧時間は 10~120 min である.オ ゾン注入時間は 2~110 min で,下部温度が 78~84℃の局 所冷却域にオゾン注入を行った.この結果,オゾンによる NO 酸化効果を損なうことなく反応させ,NO 濃度を最大 で 11 ppm まで減少させることができた.NO_x 濃度は 39 ppm まで減少させることができた.4.2 NO₂ 除去試験では NO₂ を出発ガスとして,Na₂SO₃ と直接反応させたため,高



図 11 統合試験における NO, NO_x 濃度推移 Fig. 11 NO and NO_x concentrations in plasma and chemical hybrid process.

い NO_x 除去率になっていた.一方,統合試験においては NO をオゾンで酸化させ,その後に Na₂SO₃ と反応させた ため,NO 酸化率の分が NO_x 除去率の差となった.

NO酸化・NO² 還元プロセス一括の統合試験において, リアクタ内温度推移, NO, NO^x 濃度推移の変動は少なく, 120 分間の試験においてプラズマ・ケミカル複合脱硝処 理方式を用いて安定した NO^x 除去性能を達成した.

5. まとめ

プラズマ・ケミカル複合脱硝処理をガラス溶解炉排ガ スに応用することを目的として,実際の脱硫装置を模擬 した小規模モデル試験装置を用いた実験室試験を行っ た.主な結果は以下の通りである.

- (1) 300℃の模擬排ガスに対してリアクタ内で水噴霧を 行うことで、リアクタ出口でのガス温度 250℃を維持しつつ、噴霧領域の温度を 80℃程度まで低下させ、そこにオゾンを注入することで効果的に NO を 酸化させることに成功した.
- (2) NO₂ 除去試験において,噴霧溶液の SO₃⁻² 濃度及び 噴霧溶液量がNO₂除去に及ぼす影響を明らかにした. 効果的な NO₂ 除去を行うためには,SO₃⁻² 濃度を 10000 ppm 以上,噴霧液流量を 40 mL/min 以上にす る必要がある.また,噴霧ノズルの位置については リアクタ内の高い位置に設置する方が気液接触時間 が長くなり NO₄ 除去率が向上した.
- (3) NO 酸化と NO² 除去を組み合わせた統合試験を 120 分間実施し、模擬排ガス NO 濃度 100 ppm を最大 11 ppm まで減少させることができ、NO_x 濃度は 39 ppm まで減少させることができた. NO, NO_x 濃度 の変動は少なく、安定した NO_x 除去性能を得た.

終わりに,実験に協力された吉田昂太氏(卒研学生) に感謝する.本研究は大阪府立大学先端科学共同研究プ ロジェクト研究費と日本山村硝子(㈱共同研究費の補助を 受けて行われた.

参考文献

- 1) 大久保雅章,藤島英勝,大塚馨一:燃焼機器排ガスのプ ラズマ複合処理技術.プラズマ・核融合学会誌,89[3] (2013) 152-157
- Yang B, Shen Y, Shen S, Zhu S. Regeneration of the deactivated TiO₂-ZrO₂-CeO₂/ATS catalyst for NH₃-SCR of NO_x in glass furnace. J Rare Earths, **31** [2] (2013) 130-136
- Yamamoto T, Yang CL, Kravets Z, Beltran M. Plasma-assisted chemical process for NO_x Control. IEEE Trans Ind Appl., 36 [3] (2000) 923-927
- Yamamoto T, Okubo M, Hayakawa K, Kitaura K. Towards ideal NO_x control technology using a plasma-chemical hybrid process. IEEE Trans Ind Appl, **37** [5] (2001) 1492-1498
- Kuroki T, Takahashi M, Okubo M, Yamamoto T. Single-stage plasma-chemical process for particulates, NO_x and SO_x simultaneous removal. IEEE Trans Ind Appl. 38 [5] (2002) 1204-1209
- Chang MB, Lee HM, Wu F, Lai C. Simultaneous removal of nitrogen oxide/nitrogen dioxide/sulfur dioxide from gas streams by combined plasma scrubbing technology. J Air Waste Manage Assoc., 54 (2004) 941-949
- Okubo M, Kuroki T, Kitaura K, Yamamoto T. Diesel engine emission control using pulsed corona plasma-chemical hybrid process. J Environ Eng., 1 [1] (2006) 29-38
- Yoshida K, Yamamoto T, Kuroki T, Okubo M. Pilot-scale experiment for simultaneous dioxin and NO_x removal from garbage incinerator emission using the pulse corona induced plasma chemical process. Plasma Chem Plasma Process, 29 [5] (2009) 373-386
- 9) Zhou Q, Yao SC, Russell A, Boyle J. Flue gas NO_x reduction using ammonia radical injection. J Air Waste Manage Assoc, 42 [9] (1992) 1193-1197
- Nishida M, Yukimura K, Kambara K, Maruyama T. NOx removal using ammonia radicals prepared by intermittent dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. Jpn J Appl Phys., 40 (2001) 1114-1117
- 11) Dinelli G, Civitano L, Rea M. Industrial experiments on pulsed corona simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas. IEEE Trans Ind Appl, 26 [3] (1990) 535-541
- 12) Chang JS, Urashima K, Arquillq M, Ito T. Reduction of NOx

from combustion flue gases by corona discharge activated methane radical injections. Combust Sci Tech. **133** (1998) 31-47

- Sano K, Yoshioka Y. Effect of oxygen injection and HC addition on NO removability of ozone injection method. IEEJ Trans FM, 123 [10] (2003) 1030-1035
- Yamamoto T, Kajimoto A, Okubo M, Kuroki T, Yoshida K.
 PM and NO_x removal for diesel engine emission using ozonizer and chemical hybrid reactor. IEEE Trans Ind Appl, 44
 [5] (2008) 1431-1435
- 15) Simachev VY, Novoselov SS, Svetlichnyi VA, Gavrilov AF, Gorokhov MV, Semenov VI, Ryzhikov VA, Demchuk VV. An investigation of the ozone-ammonia method of simultaneous desulphurisation and denitrification of flue gases when burning Donetsk coals. Thermal Eng, **35** [3] (1988) 67-70
- 16) Novoselov SS, Gavrilov AF, Simachev VY, Svetlichnyi VA.
 The ozone method of SO₂ and NO₂ from the flue gas of thermal power stations. Thermal Eng, **33** (1986) 496-499
- 17) Fujishima H, Haruna S, Kuroki T, Okubo M, Yamamoto T. NOx removal using indirect plasma oxidation and chemical hybrid process (comparison of air radical injection with direct oxidation). Trans JSME., **71B** [711] (2005) 2816-2822 (in Japanese)
- 18) Yamamoto T, Fujishima H, Okubo M, Kuroki T. Pilot-scale NOx and SOx removal from boiler emission using indirect plasma and chemical hybrid process. IEEE Trans Ind Appl, 46 [1] (2010) 29-37

- 19) Kuroki T, Fujishima H, Otsuka K, Ito T, Okubo M, Yamamoto T, Yoshida K. Continuous operation of commercial scale plasma-chemical after treatment system of smoke tube boiler emission with ORP and pH control. Thin Solid Films, **516** (2008) 6704-6709
- 20) Fujishima H, Kuroki T, Ito T, Otsuka K, Okubo M, Yamamoto T, Yoshida K. Performance characteristic of pilot-scale indirect plasma and chemical system used for the removal of NO_x from boiler. IEEE Trans Ind Appl, **46** [5] (2010) 1707-1714
- 21) Fujishima H, Kuroki T, Tatsumi A, Tanaka A, Otsuka K, Yamamoto T, Okubo M. Improvement in NO_x removal performance of pilot-scale boiler emission control system using an indirect plasma-chemical process. IEEE Trans Ind Appl, 46 [5] (2010) 1722-1729
- 22) Luke C, Jin-Wei Lin, Chen-Lu Y. Absorption of NO₂ in a packed tower with Na₂SO₃ Aqueous solution. Environmental Progress, **21** [4] (2002) 225-230
- 23) Fujishima H, Takekoshi K, Kuroki T, Tanaka A, Otsuka K, Okubo M. Towards ideal NO_x control technology for bio-oils and a gas multi-fuel boiler system using a plasma-chemical hybrid process. Applied Energy, **111** (2013) 394-400
- 24) 黒木智之,藤島英勝,大久保雅章:排気ガスの処理方法 および処理装置,特願 2009-117734 (2010)