Plasma-Chemical Hybrid NO_x Reduction System for Commercial Cogeneration Boiler

— Recent Status Report —

Tomoyuki Kuroki Non-member (Osaka Prefecture University, kuroki@me.osakafu-u.ac.jp)

Hidekatsu Fujishima Non-member (Osaka Prefecture University, fujisima@me.osakafu-u.ac.jp)

Masaaki Okubo Member (Osaka Prefecture University, mokubo@me.osakafu-u.ac.jp)

Keywords : nonthermal plasma, plasma-chemical process, boiler, emission control, NO_x, scrubber

Operation tests of the smoke-tube boiler emission NO_x treatment plant which consists of a plasma ozonizer using a pressure swing adsorption (PSA) oxygen generator and silent discharge for indirect NO oxidation and a counter-flow type packed column scrubber using a Na₂SO₃ aqueous solution as a strong reducing agent are carried out for regional cogeneration boilers which uses a city gas and heavy oil as a fuel based on our proposed plasma-chemical hybrid NO_x reduction principle.

Figure 1 shows a schematic diagram of pilot scale experimental setup. The flue gas is generated from the 2.0 t/h of steam generation boiler and is treated by the scrubber after passing through an economizer (exhaust gas heat exchanger). The ozone from the ozonizer is injected into a flue gas duct and NO contained in the flue gas is oxidized to NO₂. The NO₂ is reduced to N₂ by Na₂SO₃ in the scrubber. The experiments are carried out with monitoring oxidation-reduction potential (ORP) and pH of scrubbing solution at tributary line which is connected to the sump for operation control of the scrubber. The gas temperature and concentrations of the flue gas constituents are measured at the sampling points, MP1 (the boiler outlet), MP2 (the scrubber inlet) and MP3 (the scrubber outlet).

With regard to relation between the amount of NO removed and the amount of injected O₃, it is clear that amount of NO removed is almost same as the amount of corresponding O₃ concentration to oxidize NO regardless of fuels and flow rates of flue gas. The

relation between ORP and the NO_x removal efficiency is obtained for each flow rate of flue gas. Based on the results, continuous operation tests of this plant are performed.

Figure 2 shows the time-dependent NO_x and NO concentrations at boiler exit and scrubber exit for the flue gas at a flow rate of 410 Nm³/h when the city gas is used. The NO complete removal and the decrease in NO_x from 32 ppm to 3 ppm are achieved for 300 min by keeping -30 mV of ORP.

Figure 3 shows the time-dependent NO_x and NO concentrations at boiler exit and scrubber exit for the flue gas at a flow rate of 630 Nm³/h when heavy oil is used. The decrease in NO_x from 90 ppm to less than 25 ppm is maintained for 250 min.

It is demonstrated that the high NO_x removal performance can be maintained for a long time by keeping the optimum value of ORP.

Fig. 2. Time-dependent NO_x and NO concentrations at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the city gas combustion

Fig. 3. Time-dependent NO_x and NO concentrations at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the heavy oil combustion

Fig. 1. Tested boiler plant with indirect plasma O₃ injection and chemical hybrid NO_x removal

プラズマ-湿式ケミカル複合 NO_x 浄化法による 熱供給用ボイラ排ガス処理システム

— 最近の研究成果 —

非会員 黒木 智之* 非会員 藤島 英勝*

正 員 大久保雅章*

Plasma-Chemical Hybrid NO_x Reduction System for Commercial Cogeneration Boiler — Recent Status Report —

Tomoyuki Kuroki*, Non-member, Hidekatsu Fujishima*, Non-member, Masaaki Okubo*, Member

Operation tests of the smoke-tube boiler emission NO_x treatment plant which consists of a plasma ozonizer using a pressure swing adsorption (PSA) oxygen generator and silent discharge for indirect NO oxidation and a Na₂SO₃ chemical scrubber are carried out for cogeneration boilers which uses a city gas and heavy oil as a fuel based on our proposed plasma-chemical hybrid NO_x reduction principle. It is clear that amount of NO removed is almost same as the amount of corresponding O₃ concentration to oxidize NO regardless of fuels and flow rates of flue gas. After the relation between oxidation-reduction potential (ORP) and the NO_x removal efficiency is obtained, continuous operation tests of this plant are performed. For gas firing boiler emission, the NO complete removal and the decrease in NO_x from 32 ppm to 3 ppm are achieved for 300 min by keeping -30 mV of ORP. For the treatment of heavy oil boiler emission, the decrease in NO_x from 90 ppm to less than 25 ppm is maintained for 250 min. It is demonstrated that the high NO_x removal performance can be maintained for a long time by keeping the optimum value of ORP.

キーワード：非熱プラズマ，プラズマ化学反応，ボイラ，排ガス浄化，NO_x，スクラバ

Keywords：nonthermal plasma, plasma-chemical process, boiler, emission control, NO_x, scrubber

1. はじめに

近年，規制強化と環境問題への企業意識の高まりから，発電所ボイラのみならず，大都市部の病院，工場，ホテル，複合施設などに設置されている地域冷暖房，コージェネレーションボイラに対しても窒素酸化物（NO_x）排出の上乗せ規制が求められている。一方，省エネルギーと CO₂ 排出削減の観点から，燃焼が困難な廃油，バイオ燃料，低質重油を使用した場合にも，都市ガス燃料並みの NO_x 排出が実現できるボイラの需要は大きい。

これまで，プラズマによる NO_x 浄化に向けた研究は多数報告^{(1)~(17)}されている。その例を表 1 に示す。触媒との併用⁽⁷⁾やプラズマでアンモニアなどをラジカル化させ NO_x を浄化するラジカル注入法^{(8)~(14)}，オゾンで NO を NO₂ に酸化させて処理するオゾン注入法^{(15)~(17)}などが研究されているが，実

用化にはいたっていない。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プラズマ-湿式ケミカル複合 NO_x 浄化技術について基礎研究を行ってきた^{(18)~(28)}。また，近年，有力ボイラ製造メーカーである高尾鉄工所の協力を得て，プラズマ複合プロセスを実機ボイラ排ガス処理に適用したパイロット規模での試験を行い，アンモニアや尿素を使用する選択触媒還元（SCR）法の数分の

表 1 プラズマを用いた NO_x 処理の研究

Table 1. Investigations of NO_x removal using plasma.

Methods		Discharge type	Combined with	References
Direct plasma	Plasma only	Pulse corona	—	(1)
		Dielectric barrier	—	(2), (3), (5)
	Plasma + catalyst	Pulse corona	TiO ₂ , γ-Al ₂ O ₃	(6)
		Pulse dielectric barrier	Cu-ZSM-5	(7)
Indirect Plasma	Radical and ozone injection	Corona	CH ₄ , NH ₃ , O ₃	(4), (11)–(14)
		Dielectric barrier	O ₃ , HC, NH ₃	(8)–(10), (15)–(17)

* 大阪府立大学大学院工学研究科
〒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

1の低運転コストで、同等のNOx除去率を得ることに成功した⁽¹⁸⁾。最近、このNOx処理装置をさらに小型化した装置を開発し、都市ガス燃料の場合に大気汚染防止法の大都市上乗せNOx規制値(O₂ = 5%換算で10 ppm)をクリアする超低エミッション連続運転に成功した⁽²⁹⁾。

本稿では、プラズマ-湿式ケミカル複合NOx浄化法とこれまで実用化に向けて実施された本装置による都市ガス-重油ボイラ排ガス処理試験の最新の結果を解説する。

2. プラズマ-湿式ケミカル複合NOx浄化法

プラズマ-湿式ケミカル複合NOx浄化法とはNOの酸化にのみプラズマを用い、生成されたNO₂を還元剤溶液スクラバで処理する我々独自⁽¹⁹⁾の方法であり、プラズマ単独で処理する場合に比べ、低エネルギーで、かつN₂OやCOなどの反応副生成物を発生させずに処理することが可能である。

ボイラ排ガス処理ではガス量が大きく、プラズマで直接処理をする場合には大型プラズマ発生装置が必要となる。また、窒素雰囲気でのNOxのN₂への還元処理においては直接処理が有効であるが⁽³⁰⁾、燃焼排ガス中のNOの酸化処理の場合には、処理効率はプラズマによって発生するオゾンの発生効率に主として依存するため、燃焼排ガスよりも流量が少なく、酸素濃度の高い大気をプラズマによって活性化させ、排ガスに注入する方式(間接プラズマ方式と呼ぶ)のほうが、直接プラズマで処理する方式に比べ、効率よくNOを酸化できる。このような間接プラズマ方式は表1に記載のアンモニアラジカル注入法^{(8)~(14)}などによっても有効

性が確かめられている。以上のことから、プラズマで発生したオゾンを煙道内の排ガスに注入しNOを酸化するオゾン注入方式を採用している。我々のボイラ排ガス処理システムにおけるNOx浄化原理は以下の反応による。

3. プラズマ-湿式ケミカル複合ボイラ排ガス処理プラントの運転試験

〈3-1〉 試験装置及び試験方法 図1(a)に大気圧低温プラズマ複合排ガス処理プラントの概略線図、図1(b)に装置写真を示す。図1(a)ではボイラ((株)高尾鉄工所製、炉筒煙管式ボイラ、都市ガス13A燃料またはA重油燃料共用、蒸気発生量2.0 ton/h)で発生した排ガスはエコノマイザ(廃熱回収装置)を通り、湿式スクラバの下部入口に導入される。

一方、PSA(Pressure swing adsorption)酸素発生装置内蔵の無声放電プラズマ式オゾンガス発生装置(荏原実業製、EW-90Z、最大オゾン発生量90 g/h、流量15 NL/min [N:0°C、大気圧換算]のとき最大濃度O₃ = 4.7%、全消費電力3.1 kW)により生成されたオゾンガスはスクラバ上流のダクトに注入される。ボイラからの排気直後のNOx(=NO+NO₂)のおよそ90%はNOであるが、O₃注入により排ガス中のNOは水溶性のNO₂にほぼ100%酸化されるため、湿式スクラバで完全に処理可能となる。

(a) Schematic diagram 概略図

(b) Overview 外観写真

図1 大気圧低温間接プラズマ複合排ガス処理プラント

Fig. 1. Tested boiler plant with indirect plasma O₃ injection and chemical hybrid NOx removal.

湿式スクラバは内径 0.6 m、高さ 3.7 m の縦型円筒形構造をしており、充てん材を介した対向流による気液接触反応方式のものである。内部の下段には充てん材としてラシヒスーパーリング（ステンレス製 RSR No.1 type）が幅 0.3 m で充てんされており、その上段にはテラレット（ポリプロピレン製 S-II type）が幅 0.9 m でそれぞれ充てんされている。循環液には強力な還元剤である Na_2SO_3 水溶液を用いる。この水溶液を最上部ノズルから噴霧することにより、排ガス中の NO_2 を水溶液中の Na_2SO_3 の電離により生じる SO_3^{2-} イオンと気液接触反応させ、 N_2 に還元浄化する。この反応により生成した SO_4^{2-} を含む無色無害の Na_2SO_4 水溶液はスクラバから排水される。

なお、A 重油燃焼排ガス中には SOx およびばいじんなどの微粒子も含まれるが、湿式スクラバで、ほとんど捕集回収される。一例としてボイラ出口での SO_2 の測定値は 27 ppm であったが、スクラバ出口では 1 ppm 以下まで低下していた。

(2) 式の反応を効率よく進行させるにはスクラバ液の酸化還元電位 (ORP) の制御、および pH を 7 以上に維持することが必要である。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。このため目標とする NOx 除去率を達成するために必要な ORP の設定値を把握することが重要となってくる。

スクラバ液の ORP 及び pH の測定は循環ポンプの下流の貯液部に戻る支流配管に設置されたそれぞれの測定器により行う。測定結果をもとに、必要に応じて別置のタンクから Na_2SO_3 及び NaOH を CPU 制御で自動供給することで、溶液の ORP 及び pH の制御が可能である。

プラントの運転では、まずスクラバ内の水溶液中の Na_2SO_3 濃度を 15.8 g/L になるように調整した後、循環ポンプを作動させ、流量 $q = 2.5 \sim 4.5 \text{ m}^3/\text{h}$ で循環させながらボイラを起動する。そして、系統内の排ガス温度が安定したところで排ガス計測を開始する。排ガス計測には NOx & O_2 分析器（島津製作所製, NOA-7000）、 CO & CO_2 分析器（島津製作所製, CGT-7000）、 NO & NOx 分析器（堀場製作所製, PG-240）をそれぞれ用い、ガス温度とともにボイラ出口 (MP1)、スクラバ入口 (MP2)、スクラバ出口 (MP3) の 3 ヶ所で排ガス測定を行った。また、オゾン発生装置で発生させたオゾン濃度は、オゾン配管に取り付けられた分岐バルブを調整して測定時にのみガスの一部をオゾンモニタ（荏原実業製, EG-550）に導入することで測定した。表 2 に各燃焼条件での排ガス成分の測定結果の一例を示す。燃焼条件により若干のばらつきはあるが、本ボイラでは NOx は都市ガス燃焼で 30~50 ppm 程度、重油燃焼で 90 ppm 程度発生している。表 3 に各測定点での排ガス温度を示す。排ガス温度は燃料消費量の増加とともに増加しているが、エコノマイザ通過後はいずれも 150℃以下まで低下している。

〈3・2〉 試験結果の一例 図 2 は、都市ガスと A 重油の場合の、オゾン注入後の NO の減少量とダクト内で希釈さ

表 2 ボイラ出口の各排ガス成分濃度 (都市ガス, 重油燃料)

Table 2. Gases concentrations at MP1 with city-gas and heavy oil combustion.

Fuel	Flue gas (Fuel) $Q \text{ Nm}^3/\text{h}$	NO ppm	NOx ppm	CO ppm	CO ₂ %	O ₂ %
City gas (13A)	440 (30)	32	37	7.0	9.4	4.2
	980 (70)	32	38	18	9.1	4.9
	1,480 (100)	35	41	70	9.6	4.0
Heavy oil (A type)	630 (50 L/h)	85	90	5.3	12	4.0

表 3 各測定点での排ガス温度 (都市ガス, 重油燃料)

Table 3. Gases temperature at each measurement point with city-gas and heavy oil combustion.

Fuel	Flue gas (Fuel) $Q \text{ Nm}^3/\text{h}$	Gas temperature T °C		
		MP1	MP2	MP3
City gas (13A)	440 (30)	184	65	56
	980 (70)	264	116	59
	1,480 (100)	325	132	61
Heavy oil (A type)	630 (50 L/h)	218	94	53

図 2 NO 酸化量と注入後オゾン濃度の関係

Fig. 2. Relation between the concentration of NO removed and the ozone concentration estimated in the duct after ozone injection.

れた注入オゾン濃度の関係の測定結果である。図からオゾンと NO はほぼ理論どおり当量比 1 : 1 で反応し、燃料の種類や排ガス流量に依存しないことがわかる。オゾンガス発生装置のオゾン生成エネルギー効率は最大で 29.0 g/kWh であるから、 NO の酸化で生成した NO_2 をスクラバですべて除

去する場合、 NO_2 換算での除去エネルギー効率は最大で $27.8 \text{ g}(\text{NO}_2)/\text{kWh}$ となる。

図 3 は、都市ガスの場合の、スクラバ液の ORP と NO_x 除去率の関係をまとめたものである。データにばらつきはあるが、いずれの排ガス流量の場合も ORP を低くすることで NO_x 除去率が高くなる傾向がある。また、高 NO_x 除去率を維持したい場合には、排ガス流量の増加に伴い、ORP をさらに低く設定する必要がある。

次に、都市ガス燃焼の場合の連続運転の結果の一例を示す。図 4 は排ガス流量 Q が $410 \text{ Nm}^3/\text{h}$ のときのボイラ出口とスクラバ出口の NO_x , NO 濃度の測定結果である。オゾン注入量、スクラバ循環液流量 q 、注入 NaOH 流量及び Na_2SO_3 流量はグラフに記載している。300 分の連続運転において、完全に NO が除去され、ボイラ出口で 32 ppm あった NO_x がスクラバによってガス燃料上乘せ規制値 10 ppm を下回る 3 ppm まで低減されている。このときの NO_x 除去率は約

図 3 ORP と NO_x 除去量の関係

Fig. 3. Relation between ORP and the NO_x removal efficiency.

図 4 都市ガス燃焼連続試験結果 (NO_x 濃度)

Fig. 4. Time-dependent NO_x and NO concentrations at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the city gas combustion.

90%である。図 5 はこのときの ORP と pH のモニター結果である。スクラバへの Na_2SO_3 自動補給装置によって ORP は -30 mV 付近で維持されており、pH についても 7.8 で一定となっていることがわかる。〈3・2〉節では NO_x 除去率とスクラバ溶液の ORP 依存性を示したが、本試験結果から連続運転においても ORP を負の一定値に保つことができれば、 NO_x 除去率も低下せず、高 NO_x 除去率を維持できることが確認された。

図 6 は排ガス流量 Q が $1430 \text{ Nm}^3/\text{h}$ のときのボイラ出口とスクラバ出口の NO_x , NO 濃度の測定結果である。ボイラの特性上、高燃料負荷（都市ガス流量： $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ）で運転するためには暖気運転が必要なため、最初の 15 分間は低燃料負荷（ $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ）で運転を行い、高燃料負荷に切り替えて 10 分後に計測を開始した。180 分の連続運転において NO が 4 ppm 以下に低減され、ボイラ出口で 47 ppm あった NO_x がスクラバによって 10 ppm 付近まで低減されている。この

図 5 都市ガス燃焼連続試験結果 (ORP と pH)

Fig. 5. Time-dependent ORP and pH at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the city gas combustion.

図 6 都市ガス燃焼連続試験結果 (NO_x 濃度)

Fig. 6. Time-dependent NO_x and NO concentrations at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the city gas combustion.

図 7 都市ガス燃焼連続試験結果 (ORP と pH)
Fig. 7. Time-dependent ORP and pH at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the city gas combustion.

図 8 A 重油燃焼連続試験結果 (NOx 濃度)
Fig. 8. Time-dependent NOx and NO concentrations at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the heavy oil combustion.

図 9 A 重油燃焼連続試験結果 (ORP と pH)
Fig. 9. Time-dependent ORP and pH at boiler exit (MP1) and scrubber exit (MP3) for the heavy oil combustion.

ときの NOx 除去率は約 80% である。図 7 はこのときの ORP と pH のモニター結果である。ORP については -50 mV 付近で維持できており、pH についても 8 付近で一定となっている。本結果から排ガス流量が増加した場合においても、ORP を適切な負の一定値に保つことにより高 NOx 除去率を維持した状態で連続運転が可能であることが示された。

次に A 重油燃焼の場合の連続運転の結果の一例を以下に示す。図 8 はボイラ出口とスクラバ出口の NOx, NO 濃度の測定結果である。都市ガス燃焼に比べ重油燃焼では多量の NOx が生成され、ボイラ出口では 90 ppm と高い値を示しているが、スクラバ出口での NOx 濃度は 250 分の連続運転においても液体燃料上乘せ規制値 50 ppm を下回る 25 ppm 以下を維持することができた。このときの NOx 除去率は約 78% である。本試験ではオゾン注入量が十分でなかったためスクラバ出口において 15 ppm 程度の未反応の NO が検出されているが、スクラバ出口での NOx と NO の差、つまり NO₂ は数 ppm しかなくほとんどの NO₂ が除去されていることから、スクラバ性能は十分高く NO を NO₂ に酸化するのに十分なオゾンを注入することでさらに NOx を低減できる。図 9 は ORP と pH のモニター結果である。都市ガス燃焼排ガス処理の場合と同様にスクラバへの Na₂SO₃ 水溶液自動補給装置によって ORP を -30 mV 付近で維持することにより NOx 除去性能を一定に保つことができた。

4. おわりに

実用化に向けた都市ガス燃焼排ガス及び重油燃焼排ガスに対する大気圧低温プラズマ複合排ガス処理プラントの処理試験の結果の一例を解説した。試験結果よりスクラバへの Na₂SO₃ 自動補給装置を用いて ORP と pH の変動を抑えることにより都市ガス、A 重油燃料のボイラ排ガスに対して高い NOx 除去性能を長時間維持することが可能であることが確認されている。

図 10 バイオ燃料燃焼のための新実験プラント写真
Fig. 10. Latest pilot-scale plant for biofuel combustion.

また、本試験では購入した Na_2SO_3 と NaOH を用いてスクラバ液を作成したが、化学工場の副産品として無料供給される $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$ 混合水溶液を使用することにより、湿式スクラバ処理におけるコスト低減が可能となる。

本プロジェクトは 2008～2010 年度に引き続き科学技術振興機構 (JST) の支援を受けることが決まり、新試験装置が完成した (図 10)。新試験装置は重油、都市ガスのみならず廃油やバイオ燃料も高効率燃焼可能なボイラを有し、プラズマ排ガス浄化装置を併用することで、超低エミッション省エネルギーシステムを数年以内に実用化する計画である。

謝 辞

本事業の実施に当たり、(株) 高尾鉄工所 高尾 真司氏、大塚 馨一氏、田中 敦氏、から多大な支援を頂いており、謝意を表す。また実験に協力された大阪府立大学大学院生 辰巳 敦美氏、吉岡 佑輔氏をはじめとする環境保全学研究室のメンバーに感謝する。本研究は JST 研究成果最適展開支援事業 (研究開発資源活用型) の援助を受けており、謝意を表す。

(平成 22 年 2 月 4 日受付, 平成 22 年 5 月 31 日再受付)

文 献

- (1) G. Dinelli, L. Civitano, and M. Rea : “Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NOx and SO₂ from Flue-Gas”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.26, No.3, pp.535-541 (1990-5)
- (2) Y. Yoshioka, T. Yukitake, M. Nakai, K. Souma, K. Tuchiya, K. Annou, and Y. Hori : “Design and Testing of a Prototype De-NOx System for 100 kVA Diesel Engine Generator Using a Silent Discharge Reactor”, *Combust. Sci. & Tech.*, Vol.133, No.1-3, pp.13-29 (1998-3)
- (3) A. Gal, M. Kurahashi, and K. Kuzumoto : “An Energy-Consumption and Byproduct Generation Analysis of the Discharge Nonthermal Plasma-Chemical NO-Reduction Process”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.32, No.10, pp.1163-1168 (1999-5)
- (4) R. Li and X. Liu : “Active Species Injection in Flue Gas Denitrification”, *Chemical Eng. Sci.*, Vol.55, No.13, pp.2481-2489 (2000-7)
- (5) K. Takaki and T. Fujiwara : “Multipoint Barrier Discharge Process for Removal of NOx from Diesel Engine Exhaust”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol.29, No.3, pp.518-523 (2001-6)
- (6) B. R. Locke, A. Ichihashi, H. H. Kim, and A. Mizuno : “Diesel Engine Exhaust Treatment with a Pulsed Streamer Corona Reactor Equipped with Reticulated Vitreous Carbon Electrodes”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.37, No.3, pp.715-723 (2001-1)
- (7) T. Oda, T. Kato, T. Takahashi, and K. Shimizu : Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Nonthermal Plasma Processing with Additives and Catalyst”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.34, No.2, pp.268-272 (1998-3)
- (8) Q. Zhou, S. C. Yao, A. Russell, and J. Boyle : “Flue-Gas NOx Reduction Using Ammonia Radical Injection”, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, Vol.42, No.9, pp.1193-1197 (1992-9)
- (9) S. Kambara, Y. Kumano, H. Moritomi, I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, and T. Maruyama : “Optimum Conditions for NO Reduction Using Intermittent Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, No.3, pp.1427-1430 (2005-3)
- (10) K. Yukimura, K. Kawamura, S. Kambara, H. Moritomi, and T. Yamashita : “Correlation of Energy Efficiency of NO Removal by Intermittent DBD Radical Injection Method”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol.33 No.2, pp.763-770 (2005-4)
- (11) J. S. Chang, K. Urashima, M. Arquillq, and T. Ito : “Reduction of NOx from Combustion Flue Gases by Corona Discharge Activated Methane Radical Injections”, *Combust. Sci. & Tech.*, Vol.133, No.1-3, pp.31-47 (1998-3)
- (12) J. Y. Park, I. Tomicic, G. F. Round, and J. S. Chang : “Simultaneous Removal of NOx and SO₂ from NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂ Gas Mixtures by Corona Radical Shower Systems”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.32, No.9, pp.1006-1011 (1999-5)
- (13) K. Urashima, J. S. Chang, J. Y. Park, D. C. Lee, A. Chakrabarti, and T. Ito : “Reduction of NOx from Natural Gas Combustion Flue Gases by Corona Discharge Radical Injection Techniques”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.34, No.5, pp.934-939 (1998-9)
- (14) S. Kanazawa, J. S. Chang, G. F. Round, G. Sheng, T. Ohkubo, Y. Nomoto, and T. Adachi : “Reduction of NOx from Flue Gas by Corona Discharge Activated Ammonia Radical Showers”, *Combust. Sci. & Tech.*, Vol.133, No.1-3, pp.93-105 (1998-3)
- (15) K. Sano and Y. Yoshioka : “Effect of Oxygen Injection and HC Addition on NO Removability of Ozone Injection Method”, *IEEJ. Trans. FM*, Vol.123, No.10, pp.1030-1036 (2003-10) (in Japanese)
佐野和慶・吉岡芳夫 : 「オゾン注入法による NO 除去性能の酸素注入と HC 添加効果」, 電学論 A, **123**, 10, pp.1030-1036 (2003-10)
- (16) V. Y. Simachev, S. S. Novoselov, V. A. Svetlichnyi, A. F. Gavrilov, M. V. Gorokhov, V. I. Semenov, V. A. Ryzhikov, and V. V. Demchuk : An Investigation of the Ozone-Ammonia Method of Simultaneous Desulfurization and Denitrification of Flue-Gases When Buring Donetsk Coals”, *Thermal Eng.*, Vol.35, No.3, pp.171-175 (1988-3)
- (17) S. S. Novoselov, A. F. Gavrilov, V. A. Svetlichnyi, V. E. Chmolvzh, V. Y. Simachev, and I. M. Zaplatinskaya : “The Ozone Method of Removing SO₂ and NOx from the Flue-Gases of Thermal Power-Stations”, *Thermal Eng.*, Vol.33, No.9, pp.496-498 (1986-9)
- (18) M. Okubo : “Air and Water Pollution Control Technologies Using Atmospheric Pressure Low-Temperature Plasma Hybrid Process”, *J. Plasma Fusion Res.*, Vol.84, No.2, pp.121-134 (2008-2) (in Japanese)
大久保雅章 : 「大気圧低温プラズマ複合プロセスを利用した大気・水環境保全技術」, プラズマ・核融合学誌, **84**, 2, pp.121-134 (2008-2)
- (19) PCT/JP2004/017049, 特願 2007-041449, PCT/JP2008/52558, 他
- (20) T. Yamamoto, M. Okubo, K. Hayakawa, and K. Kitaura : “Towards Ideal NOx Control Technology Using a Plasma-Chemical Hybrid Process”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.37, No.5, pp.1492-1498 (2001-9)
- (21) T. Yamamoto, M. Okubo, T. Miyashita, and K. Kitaura : NOx Removal in Diesel Engine Exhaust Using Nonequilibrium Plasma and Chemical Process”, *Trans. JSME*, Vol.67B, No.663, pp.2891-2897 (2001-11) (in Japanese)
山本俊昭・大久保雅章・宮下高幸・北浦浩一 : 「非平衡プラズマと化学反応プロセスを併用したディーゼルエンジン排気ガス中の NOx 除去」, 機論, **67B**, No.663, pp.2891-2897 (2001-11)
- (22) T. Yamamoto, M. Okubo, T. Nagaoka, and K. Hayakawa : “Simultaneous Removal of NOx, SOx, and CO₂ at Elevated Temperature Using a Plasma-Chemical Hybrid Process”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.38, No.5, pp.1168-1173 (2002-9)
- (23) T. Kuroki, M. Takahashi, M. Okubo, and T. Yamamoto : “Single-Stage Plasma-Chemical Process for Particulates, NOx and SOx Simultaneous Removal”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.38, No.5, pp.1204-1209 (2002-9)
- (24) T. Yamamoto, T. Kuroki, M. Okubo, and K. Hayakawa : “Simultaneous DeNOx and DeSOx Technology Using Non-Equilibrium Plasma and Chemical Hybrid Process”, *Trans. JSME*, Vol.69B, No.685, pp.2167-2172 (2003-9) (in Japanese)
山本俊昭・黒木智之・大久保雅章・早川邦洋 : 「プラズマ・化学反応複合プロセスを用いた無触媒脱硝・脱硫同時処理技術」, 機論, **69B**, No.685, pp.2167-2172 (2003-9)
- (25) H. Fujishima, T. Kuroki, M. Okubo, and T. Yamamoto : “Simultaneous NOx, SOx and Diesel Particulate Removal Using Single-Stage Wet-Type Plasma and Chemical Hybrid Process”, *Trans. JSME*, Vol.70B, No.691, pp.817-822 (2004-3) (in Japanese)
藤島英勝・黒木智之・大久保雅章・山本俊昭 : 「プラズマ・化学複合プロセスを用いたディーゼル微粒子, NOx, SOx の湿式同時処理技術」, 機論, **70B**, No.691, pp.817-822 (2004-3)
- (26) H. Fujishima, S. Haruna, T. Kuroki, M. Okubo, and T. Yamamoto : “NOx Removal Using Indirect Plasma Oxidation and Chemical Hybrid Process: Comparison of Air Radical Injection with Direct Oxidation”, *Trans. JSME*, Vol.71B, No.711, pp.2816-2822 (2005-11) (in Japanese)
藤島英勝・春名俊治・黒木智之・大久保雅章・山本俊昭 : 「プラズマ・科学複合プロセスを用いた NOx 処理技術 (空気活性ガス注入方式と直接酸化方式の比較)」, 機論, **71B**, No.711, pp.2816-2822 (2005-11)

- (27) T. Yamamoto, A. Kajimoto, M. Okubo, T. Kuroki, and K. Yoshida : "PM and NOx Removal for Diesel Engine Emission Using Ozonizer and Chemical Hybrid Reactor", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.44, No.5, pp.1431-1435 (2008-9)
- (28) M. Okubo, T. Kuroki, K. Kitaura, and T. Yamamoto : "Diesel Engine Emission Control Using Pulsed Corona Plasma-Wet Chemical Hybrid Process", *J. Environment & Engineering, JSME Electric Journal*, Vol.1, No.1, pp.29-38 (2006-12)
- (29) T. Kuroki, H. Fujishima, K. Otsuka, T. Ito, M. Okubo, T. Yamamoto, and K. Yoshida : "Continuous Operation of Commercial-Scale Plasma-Chemical Aftertreatment System of Smoke Tube Boiler Emission with Oxidation Reduction Potential and pH Control", *Thin Solid Films*, Vol.516, No.19, pp.6704-6709 (2008-8)
- (30) K. Yoshida, M. Okubo, T. Kuroki, and T. Yamamoto : "NOx Aftertreatment Using Thermal Desorption and Nitrogen Nonthermal Plasma Reduction", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol.44, No.5, pp.1403-1409 (2008-9)

黒 木 智 之

(非会員) 1975 年 3 月 13 日生。2000 年 3 月大阪府立大学大学院工学研究科博士前期課程機械系専攻修了。同年 4 月同大学大学院工学研究科エネルギー機械工学分野助手, 2007 年 4 月同大学機械工学分野助教, 2009 年 4 月同准教授, 現在に至る。博士 (工学)。大気圧非平衡低温プラズマ複合技術による NOx, VOC 排ガス処理の研究開発に従事。IEEE, 日本機械学会, 静電気学会, エアロゾル学会会員。

藤 島 英 勝

(非会員) 1942 年 12 月 11 日生。1967 年 3 月九州大学大学院工学研究科機械工学科修了。2005 年 3 月大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻博士課程修了。現在, 同大学客員研究員, 非常勤講師, 工学博士。大気圧非平衡低温プラズマ複合技術による NOx, SOx, ばいじんなど排ガス処理の研究開発に従事。日本機械学会, 静電気学会, 国際電気集じん学会会員。

大久保 雅 章

(正員) 1961 年 12 月 22 日生。1990 年 3 月東京工業大学大学院理工学研究科機械工学専攻博士課程修了。同年 4 月東北大学助手, 1993 年 4 月東京工業大学助手, 1998 年 10 月大阪府立大学エネルギー機械工学科助教授, 2005 年 4 月同大学大学院機械工学分野助教授, 2007 年 4 月同教授, 現在に至る。工学博士。プラズマ複合排ガス処理システム及びプラズマ複合処理によるフッ素系材料の接着性向上の研究開発に現在, 主として従事。IEEE, 自動車技術会, 日本機械学会, 静電気学会, エアロゾル学会会員。