

污染防治技術

以氣態氧化法同時去除硫氧化物及氮氧化物之可行性探討

張木彬*

摘要

氣態氧化法之基本理念是藉反應力極強的自由基以氧化空氣污染物而達到淨化空氣的目的。氣態氧化法不會衍生廢水處理及大量污泥廢棄的問題，並且有同時去除氣流中 SO_2 及 NO 之效果，就經濟性及環保要求而言，其發展深具潛力。本文旨在探討應用電子束及介電質放電等氣態氧化法以同時去除 SO_2 及 NO 之可行性。相關之研究顯示，介電質放電對 NO 之去除效率可達 90% 以上。另外，雖然介電質放電法對 SO_2 之去除效果較差（約為 35%），加入 NH_3 則可顯著的提高介電質放電對 SO_2 的去除效率而達到同時去除 SO_2 及 NO 之目標。

一、前言

二氧化硫 (SO_2) 及氮氧化物 (NO_x) 是造成酸雨最重要的前驅物 (precursors)。工業化的結果導致硫氧化物及氮氧化物的大量排放，對人類健康、動植物生態及材料等造成相當嚴重的危害¹。根據統計，1985年美國之 SO_2 的排放量達 2,100 萬公噸，氮氧化物的排放量則為 1,860 萬公噸²。氮氧化物除了造成酸雨外，並會與大氣中之碳氫化合物反應而生成光化學煙霧。近年來如洛杉磯、休士頓等大都會區的臭氧濃度一直無法有效的控制以符合美國空氣品質標準，已日益受到重視。由於人為排放中，90% 的二氧化硫及 60% 的氮氧化物是由包括火力發電廠在內的固定污染源所造成，因此，如何有效地控制固定污染源之硫氧化物及氮氧化物的排放以減輕其對環境造成的危害，遂成為空氣污染防治策略中很重要的一環。

*國立中央大學環境工程研究所副教授

二、二氧化硫及氮氧化物控制技術

2.1 二氧化硫控制技術

減少二氧化硫的排放可經由採用低硫燃料及排煙脫硫 (flue gas desulfurization, FGD) 等兩個步驟達成。傳統的排煙脫硫大多採用溼式法 (wet scrubbing)，一般以石灰 (lime) 或石灰石溶入水中，製成石灰漿液 (slurry)，並利用洗滌塔或填充塔等氣－液吸收方式，使石灰漿液與 SO_2 接觸反應而生成亞硫酸鈣或硫酸鈣再以汙泥的形式去除之。此法的優點是對 SO_2 的去除效果很好，可達 90% 以上之去除效率。但是因為鹼劑的大量使用也衍生出一些問題，包括化學積垢 (scaling)，反應器之腐蝕 (corrosion) 及必須處理、處置產生的廢水及固體廢棄物 (汙泥) 等。一般之溼式法必須佔用很大的處理用地，在土地供給日益困難的今天，此一缺點也限制了濕式法的應用與發展³。

為了改善濕式排煙脫硫系統必須處理大量固體廢棄物的缺點，近年來工業界也積極研發出半乾式及乾式之排煙脫硫技術以供業者採用。半乾式可以噴乾法 (spray drying) 為代表，主要以石灰製成石灰漿液再以噴霧器 (atomizer) 噴灑成霧狀小液滴 (droplet)。此法除了可以增加 SO_2 與石灰漿液之接觸反應面積外，並可利用廢氣之餘熱將小液滴之水份蒸乾以形成半乾的顆粒 (particles)。這些顆粒的主要成份為硫酸鈣、亞硫酸鈣及未反應的石灰，可以袋濾集塵機加以收集處理。乾式排煙脫硫系統 (furnace sorbent injection) 則是將石灰、石灰石或白雲石 (dolomite) 等反應物直接投入鍋爐中與 SO_2 反應而生成硫酸鈣之顆粒，再以靜電集塵機或袋濾集塵機收集處理。雖然半乾式及乾式之排煙脫硫系統可以免除濕式法中必須處理、處置廢水及汙泥的問題，在應用上，這兩種系統也有其相當的限制，即 1. 去除效率不高，約為 50~60%，無法與濕式法相匹敵。2. 石灰之利用效率不高，約僅一半參與反應，經濟性較差。3. 反應生成物必須以靜電集塵機或袋濾集塵機收集處理，徒增集塵設備之負荷。

2.2 氮氧化物控制技術

在降低固定污染源的氮氧化物排放方面，可藉燃燒控制法及排煙處理 (flue gas treatment) 等兩個方式加以控制。燃燒控制法主要是藉燃燒條件之控制或改良以抑制或減少氮氧化物的生成，此法在工業上已經廣為應用，如低氮氧化物燃燒器 (low NO_x burner)，低超量空氣燃燒 (low excess air firing)，階段燃燒 (staged combustion) 及廢氣迴流 (flue gas recirculation) 等皆屬於燃燒控制法。一般而言，採用適當的燃燒控制約可比完全不採燃燒控制時減少氮氧化物的排放達 60%⁴。燃燒控制法雖可達到減低氮氧化物生成的目的，有時僅採用燃燒控制手段仍無法符合日趨嚴格的排放標準。在這種情況之下，就必須仰賴排煙處理技術以有效地降低氮氧化物的排放，符合環保要求。

在排煙處理方面，選擇性觸媒還原法(selective catalytic reduction, SCR)是目前已開發成功的最先進氮氧化物控制技術。SCR的基本原理是在氧氣存在的情況下，利用異質觸媒催化氨氣(NH₃)與NO_x之反應將NO_x還原而生成N₂及H₂O的控制程序，因為在觸媒存在及適宜的溫度(300~450°C)之下，NH₃會選擇性的與NO_x反應將其還原，而不與O₂反應，故稱為選擇性觸媒還原法。SCR對NO_x的去除效果很好，一般可達90%的去除效率。但是SCR也有1.觸媒之價格昂貴，致使SCR之初設及操作成本均高，經濟性較差。2.當待處理的廢氣中含有高濃度的SO₂或粒狀物時，SCR所使用的觸媒易受“毒化”(poison)⁵缺點仍待克服。

選擇性無觸媒還原法(selective noncatalytic reduction, 簡稱SNCR)是另一種可用於去除NO_x的控制程序。SNCR之基本原理與SCR相似，主要也是靠NH₃或尿素(urea)和NO_x反應而將其還原為N₂。在SNCR程序中因無觸媒故反應所需之溫度較SCR為高。SNCR在歐洲及美國之研究及應用較普遍。因為SNCR程序必需將溫度控制在900~1,100°C之間，對NO_x之去除方有效果故本法對溫度之控制很敏感，操作較不容易，同時SNCR對NO_x之去除效率也較SCR低⁶。

鑑於硫氧化物及氮氧化物是固定污染源在燃燒過程中普遍會產生的空氣污染物，工業界在控制這兩種污染物時需使用兩套不同的控制系統，在經濟性及空間之使用上均不甚理想，故近年來研究人員也積極研發可以同時去除硫氧化物及氮氧化物的空氣污染控制技術，俾能以更經濟的手段達到控制SO₂及NO_x排放的目的^{7,8,9}。就達到同時去除SO₂及NO_x的目的而言，氣態氧化法(gas-phase oxidation process)未來應用在空氣污染防治方面深具潛力⁷。

三、氣態氧化原理

1970年代有關大氣化學方面的研究發現，大氣中硫氧化物和氮氧化物的氧化及光化學煙霧(photochemical smog)之生成，大部份仰賴存在於大氣中具有強氧化力的自由基(free radical)如OH、HO₂、O等之氣態氧化反應。此研究結論乃被援用而發展出利用氣態氧化原理以去除氣流中之SO₂及NO_x的觀念。基本上，氣態氧化之進行必須仰賴自由基之產生，當自由基產生後，就可分別與SO₂及NO_x反應，將兩者氧化而生成最終產物H₂SO₄及HNO₃，詳細之反應化學分述如下。

3.1 SO₂氧化反應

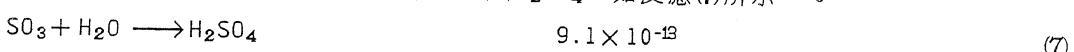
SO₂及O₂之反應速率非常慢(25°C時之反應速率常數K=3.9×10 cm³/molecule·S)故SO₂之氣態氧化主要靠OH、O及HO₂等反應性很强的自由基達成¹⁰。SO₂經由OH、HO₂、及O(³P)及O₃之氧化反應已經被廣泛的研究，主要之反應機制及在25°C時之反應速率常數K列如下¹⁰：

<u>反應機制</u>	<u>反應速率常數 (K)</u>	
$\text{OH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_3$	1.1×10^{-12}	(1)
$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{OH}$	$< 1 \times 10^{-18}$	(2)
$\text{O}(\text{^3P}) + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	5.7×10^{-14}	(3)
$\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$	$< 8 \times 10^{-24}$	(4)

反應(1)之產物 HSO_3 可經 O_2 氧化成 SO_3 ，如反應(5)，或經 OH 氧化而生成 H_2SO_4 ，如反應(6)所示¹²。

<u>反應機制</u>	<u>反應速率常數 (K)</u>	
$\text{HSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2$	4.0×10^{-13}	(5)
$\text{HSO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	1.0×10^{-11}	(6)

反應(2)～(5)之產物可經由水解反應而生成 H_2SO_4 ，如反應(7)所示¹⁰。



由上列反應可知， SO_2 可經自由基之連串氧化反應而成爲最終產物 H_2SO_4 。且由上列之各反應速率常數 K 可推斷 SO_2 之氧化主要是靠 OH 之反應，而 SO_2 與 O_3 之反應速率常數 K 非常小 ($< 8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{s}$) 可以忽略不計。 SO_2 之氣態氧化反應可以圖 1 說明。

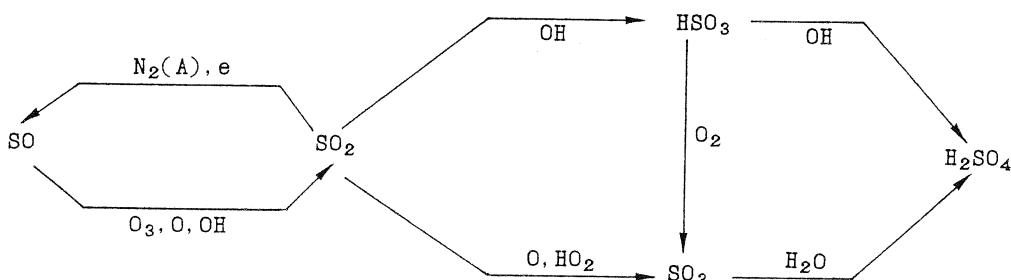


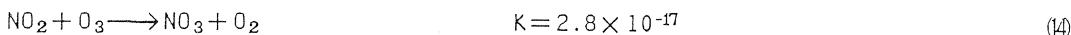
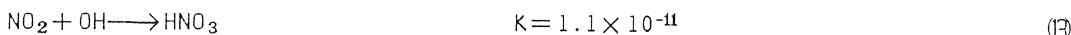
圖 1 氣態氧化 SO_2 之主要途徑

3.2 NO 之氧化反應

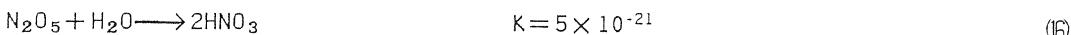
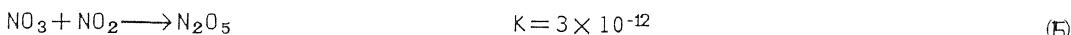
氣態之氮氧化物可以好幾種不同的氧化態存在，例 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 NO_3 、 N_2O_5 及 HNO_3 等，因爲氮氧化物可能存在的氧化狀態，故 NO 之氧化反應較 SO_2 之氧化反應複雜許多，一般說來， NO 比 SO_2 更易與自由基反應，因此， NO 與自由基之反應較 SO_2 快，此可由反應(8)～(12)之反應速率常數 K 得知。

<u>反應機制</u>	<u>反應速率常數 (K)</u>	
$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	6.6×10^{-12}	(8)
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.8×10^{-14}	(9)
$\text{NO} + \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	1.0×10^{-31}	(10)
$\text{NO} + \text{HO} \rightarrow \text{HNO}_2$	6.6×10^{-12}	(11)
$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	2.2×10^{-11}	(12)

反應(8)～(10)之產物 NO_2 ，可與 OH 直接反應而生成 HNO_3 ，如反應(13)所示¹⁴ 或與 O_3 反應而生成 NO_3 如反應¹⁶。



反應(14)之產物 NO_3 可與 NO_2 結合生成 N_2O_5 ，再經水解反應而生成 HNO_3 ，如(5)及(6)所示¹⁶。



NO 之氣態氧化反應可以圖 2 說明⁷。

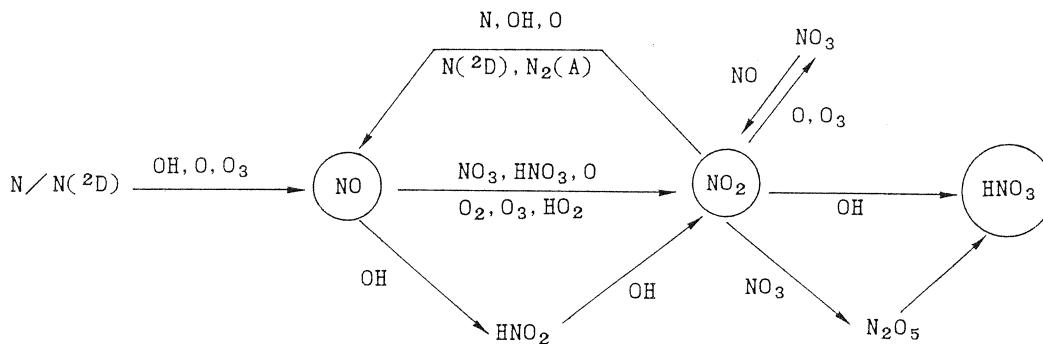
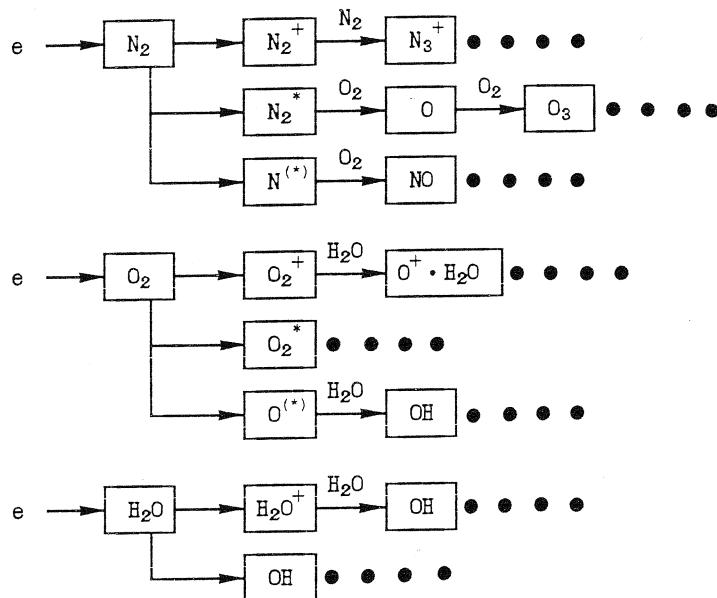


圖 2 氣態氧化 NO 之主要途徑⁷

硫氧化物及氮氧化物經氣態氧化後之最終產物分別為硫酸及硝酸，若加入氮氣中和可生成含硫酸銨(ammonium sulfate)及硝酸銨(ammonium nitrate)之微粒。這些粒狀物可以傳統之集塵設備如靜電集塵機或袋濾集塵機加以收集。由於硫酸銨及硝酸銨都是很好的肥料，經收集後可回收供農業使用。故使用氣態氧化法以去除 SO_2 及 NO_x 不僅可免除污泥處置的頭痛問題亦可達到資源充份利用的目的。

四、自由基之產生方式

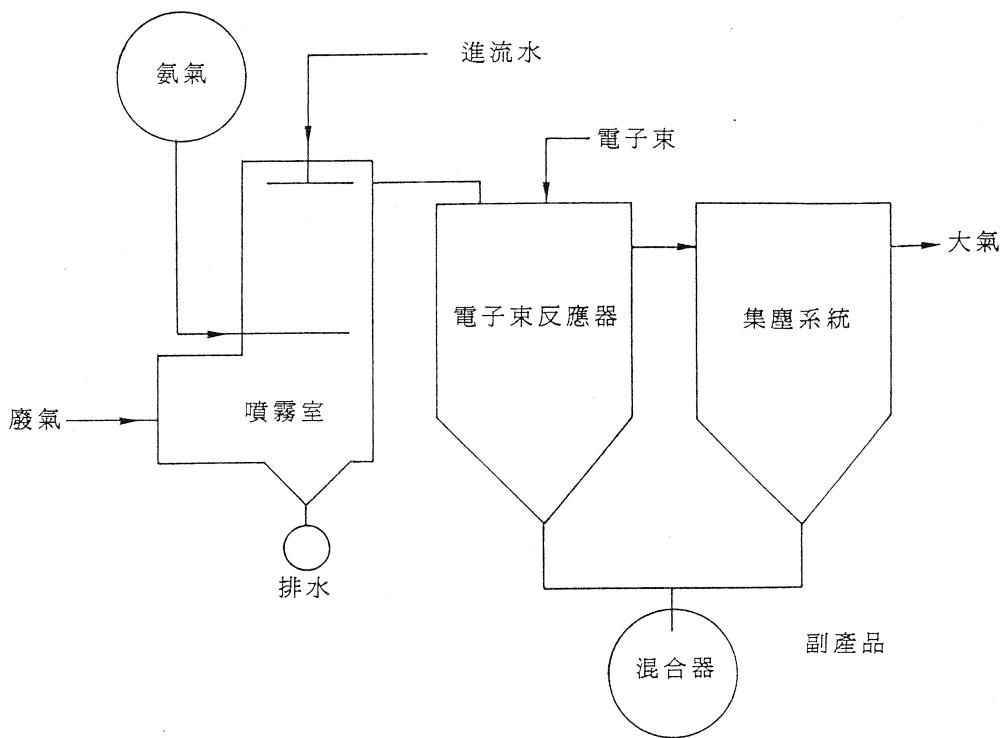
由前節有關利用氣態氧化原理以去除硫氧化物及氮氧化物之說明可知，影響氣態氧化法操作成敗之最關鍵步驟乃在於有效地產生反應性強的自由基，以氧化硫氧化物及氮氧化物。一般而言，自由基之產生主要靠含相當能量之電子(5~15ev)與氣體分子碰撞，再經由能量的傳遞以激化(excite)、游離(ionize)或分解(dissociate)氣體分子而得。在以含 N_2 、 O_2 及 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 為主成份之氣流中，自由基之產生機制可以圖 3 說明⁷。目前已有數種方法可用以產生自由基，而有關去除硫氧化物或氮氧化物之可行性研究亦已完成或正進行中，如電子束法(electron beam)，電暈放電法(corona discharge)，微波法(microwave)，光解法(photolysis)及介電質放電法(dielectric barrier discharge)等，本節將針對就硫氧化物及氮氧化物之去除較具潛力之電子束法及介電質放電法加以說明。

圖 3 產生自由基之重要反應程序⁷

4.1 電子束(electron beam)

應用電子束以去除硫氧化物及氮氧化物之基本觀念最早可追溯至1970年代初期在日本東京大學及日本原子能研究所(Japan Atomic Energy Research Institute)所進行之研究，隨後相關技術之開發及應用則由Research Cottrell Inc.及Ebara Corporation接手^{18,19}。以電子束去除硫氧化物及氮氧化物之流程可以圖4加以說明。廢氣首先被導入噴洒室，在其中水滴被噴入一方面降低廢氣之溫度至約75°C，另一方面可提高廢氣中水蒸汽含量以提高去除效率，再將形成 $(NH_4)_2SO_4$ 及 NH_4NO_3 所需之計量氨氣注入，隨後廢氣流經電子束反應器中以幾個(a few)百萬雷得(Mrad, 1Mrad=10焦耳/克氣體)的劑量照射。電子束中的高能量電子除了可加熱廢氣外，並可與廢氣之氣體分子碰撞而生成氣態自由基，以分別氧化 SO_2 及 NO 為 H_2SO_4 及 HNO_3 。同時，先前加入之 NH_3 並可與生成之 H_2SO_4 及 HNO_3 進行中和反應而生成含硫酸銨及硝酸銨之微粒，再以集塵設備收集之。

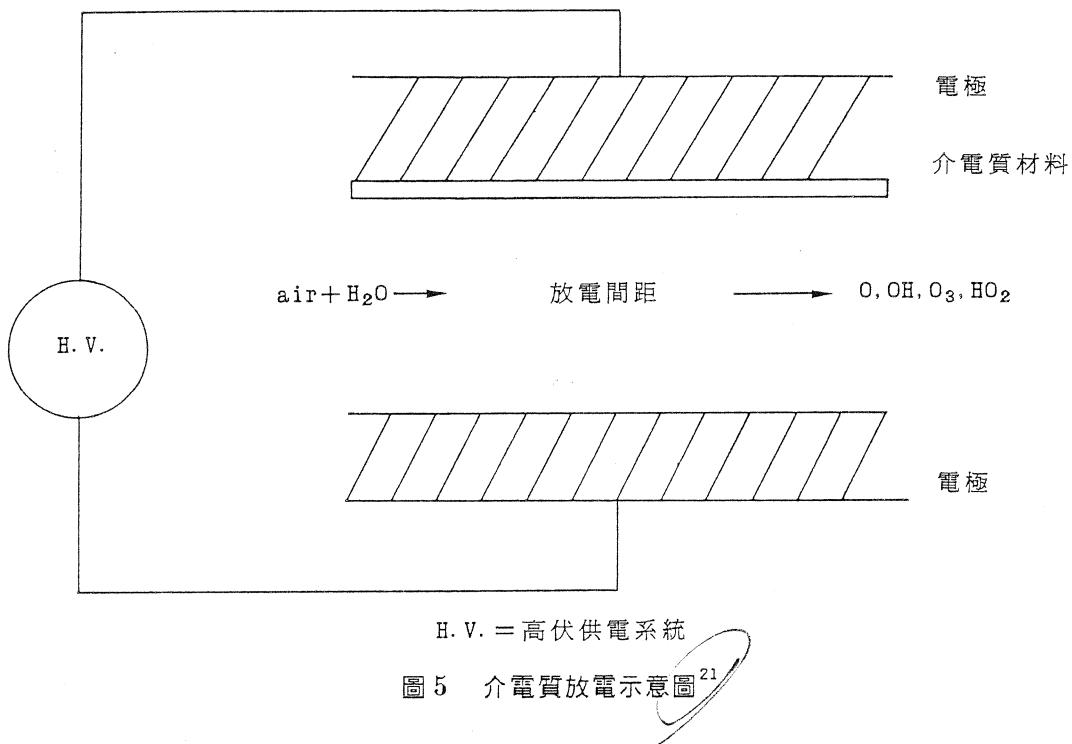
相關之研究結果顯示電子束對 SO_2 及 NO 之去除效率與電子束之使用劑量(dose)、廢氣溫度及廢氣之成份(如 $[O_2]$, $[H_2O(g)]$, $[SO_2]$, $[NO]$ 等)有密切的關係¹⁹，一項在印第安拿波里燃燒示範廠(Indianapolis Demonstration Plant for coal Combustion)完成之模廠試驗顯示，電子束對 SO_2 及 NO 之去除效率可分別達到95%及80%以上，此去除效率是在電子束的劑量為1.8Mrad, SO_2 之進流濃度為1,200 ppm, NO 濃度為300ppm, 氣流溫度80°C，並注入計量比(stoichiometric ratio)為1之 NH_3 時達成²⁰。雖然電子束對 SO_2 及 NO 之去除具有很好的效果，但是昂貴的初設及操作維護費用及電子束本身可能產生X光，對操作人員及環境造成危害等問題仍待克服，截至目前，電子束法仍未能被工業界廣為接受以控制 SO_2 及 NO 之排放。

圖 4 以電子束控制SO₂/NO_x之流程

4.2 介電質放電(dielectric barrier discharge)

鑑於電子束雖可有效的控制SO₂及NO之排放但是經濟性不佳的缺點，研究人員乃積極找尋其他成本較低之替代方法以有效率的產生自由基，以期達成以經濟性的手段有效控制硫氧化物及氮氧化物排放的目標。在目前已被研究的方法中，就技術成熟度及其經濟性而言，介電質放電(dielectric barrier discharge, DBD)是一個極具潛力，值得深入研究的方法。介電質放電(DBD)又稱無聲放電(silent discharge)，其基本觀念係於1857年首先由Siemens提出，目前此一技術亦廣為工業界所採用以製造臭氧(ozone)²¹。DBD之主要特徵係在兩電極板之間，置入一具高介電常數之介電質(如玻璃、石英或瓷器等)並在兩電極間施以高電壓，如圖5所示。DBD一般是由具正弦(sinoidal)波形的電磁波(如交流電)所驅動而產生。當兩電極板間之電壓達到氣體之放電值(breakdown voltage)時，電極板間之氣體將變成導體，此時，介電質之存在將使放電穩定而生成延時很短的微放電(microdischarge)。由於微放電的電場強度甚大，電子可在此強電場中加速運動而獲致相當的能量(a few eV)並與氣體分子碰撞，使其激化、游離及分解而生成OH、O、HO₂等自由基。傳統上，多以頻率為50~60赫(hertz)之交流高壓電為電源以驅成

動DBD之產生，此種低頻率電源所能提供之電功率密度(power density)約為0.2~0.5瓩/平方公尺，新近發展之中頻率(medium frequency)交流電源，可提供之電功率密度為2~5瓩/平方公尺，未來將可大為提高DBD之效率。



實驗室規格之反應器研究^{22,23,24}以介電質放電技術產生自由基利用氣態氧化原理以同時去除SO₂及NO之可行性及其基本之反應機制。他們所使用的實驗系統及流程如圖6所示。該實驗系統可分為連續氣體供應裝置、反應器及氣體取樣量測(gas sampling and detection)系統。含定流量N₂，O₂及CO₂之氣流首先加熱至約350°C以完全蒸發隨後注入之水滴。定量之水流以蠕動泵(peristaltic pump)控制並送入一細針以生成細小之水滴，水滴經蒸發後即形成水蒸汽。改變蠕動泵之轉速即可改變入流水之流量，進而達到控制氣流中水氣含量(即濕度)的目的。隨後再加入定量之SO₂及NO以配成含固定濃定之氣流。氣體之流量皆以質量控制器(mass flow controller)控制，以達到準確的要求。已知流量、成分及溫度之氣流隨即被導入反應器中。反應器是由直徑為4公分，管厚為2公釐之石英管製成。內電極以直徑0.24公分之鎢棒製成並置於反應器之中央，而外電極則以不鏽鋼網製成並包覆於反應器之外緣。電源是以60赫，可提供最高為25,000伏特(峯值)的變壓器(transformer)組成。氣流經採樣泵浦抽取並流經一稀釋泵(dilutor)以降低SO₂及NO之濃度而利於量測。氣流中SO₂及NO濃度經稀釋後分別以螢光測定儀(fluorescence-detection analyzer)及Chemiluminescence-detection analyzer測定之。

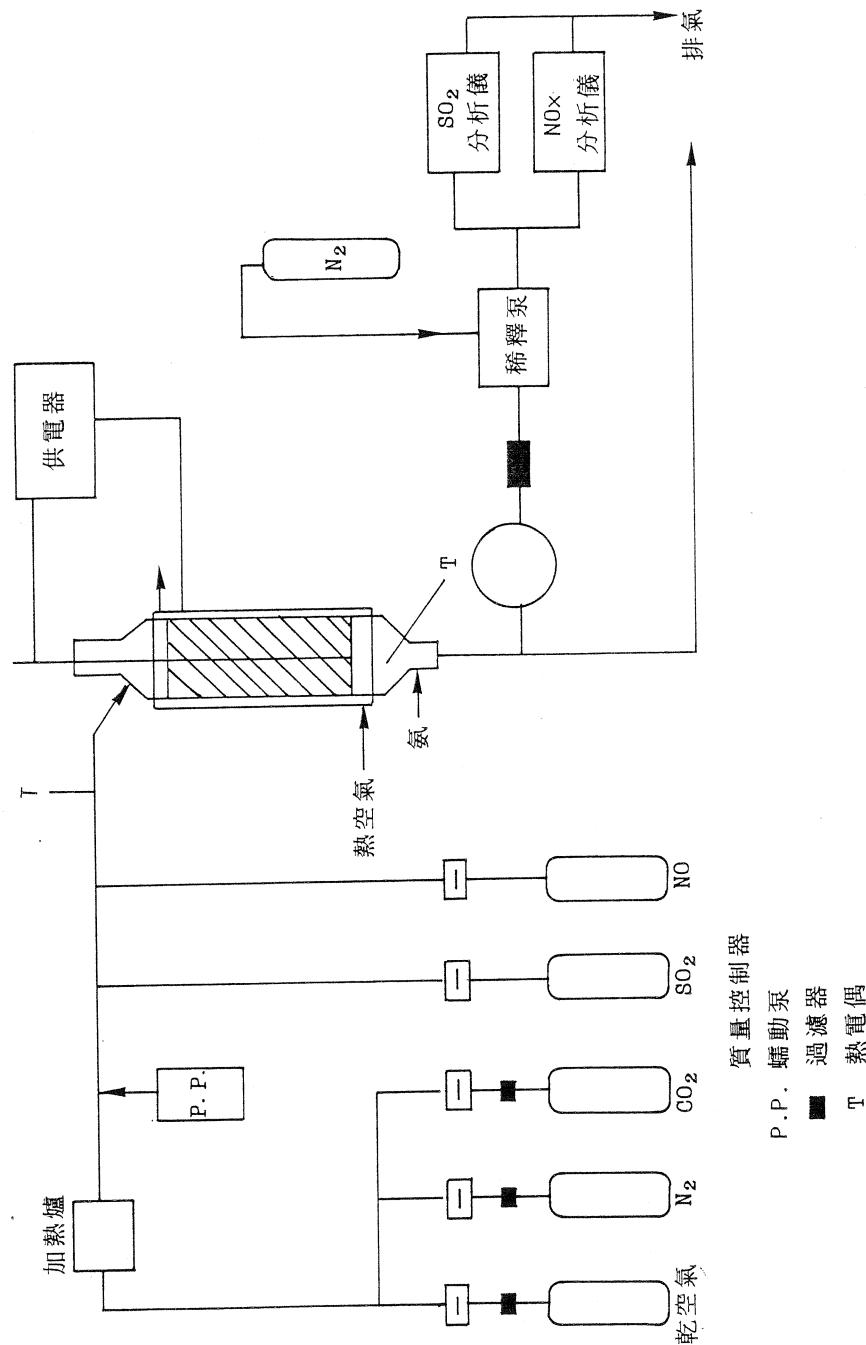
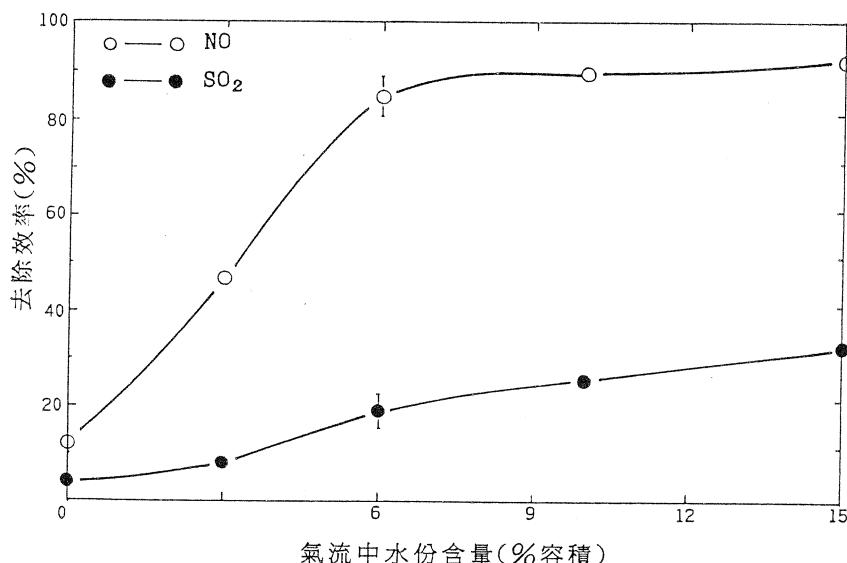


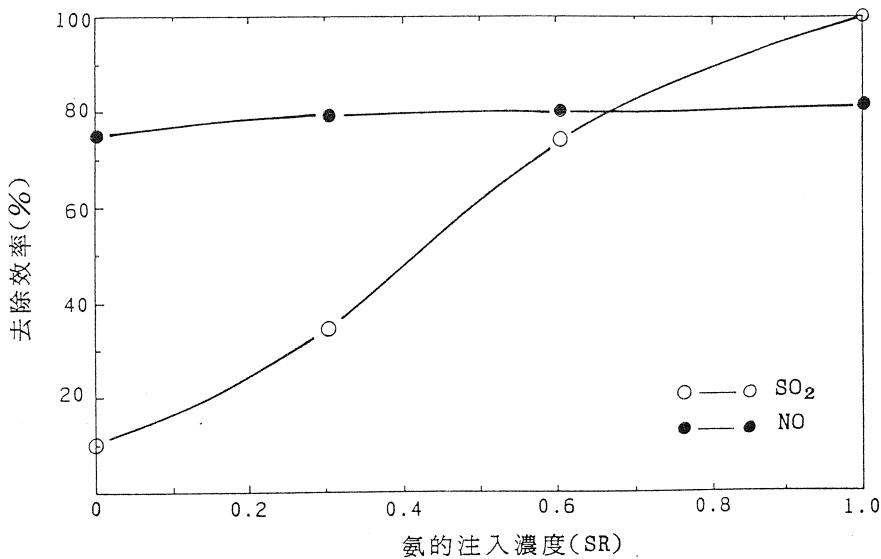
圖 6 以介電質放電同時去除 SO_2/NO 之實驗系統及流程²⁴

應用DBD以同時去除SO₂及NO之效率與氣流中水份含量之關係經整理後如圖7²⁴，本組實驗中入流氣體之成份如下：[SO₂] (表示SO₂之濃度)為1,000ppm，[NO]為250ppm，[O₂]為6%，[CO₂]為12%，[H₂O(g)]則由0%至最高15%，其餘之組成份為N₂，氣流之溫度控制為130°C。此一氣體成份主要在模擬燃媒火力發電廠所排放之廢氣⁷。而DBD所使用之電壓為25,000伏特(峯值)，氣體之流量為2.7 Slpm。此研究結果顯示，氣體在乾燥狀態時(即[H₂O(g)] = 0%)DBD對SO₂及NO之去除效果均不佳，NO之去除效率為15%，SO₂之去除效率則僅有4%。隨著[H₂O(g)]由0%增加至6%，NO及SO₂之去除效率均有明顯的提升，在[H₂O(g)]為6%時，NO之去除效率達到85%，SO₂之去除效率則為18%。隨著[H₂O(g)]增至15%，NO及SO₂之去除率也呈緩慢的增加，當[H₂O(g)]為15%時，NO之去除效率達到92%，SO₂之去除效率達到34%。此研究結果顯示，DBD可達到同時去除NO及SO₂之效果，而NO及SO₂之去除效率隨氣流中[H₂O(g)]之增加(0%至15%)而上升，其主要原因是當[H₂O(g)]增加時，OH及HO₂自由基之產率也隨之增加，因而提升了NO及SO₂之去除效果。另外，本研究也顯示DBD對NO之去除效率遠較SO₂為高，其原因为1. 氣流中，SO₂之進流濃度較NO為高。2. NO與自由基之間的反應速率常數較SO₂大，故反應較快。

圖7 介電質放電同時去除SO₂/NO之效率與氣流中水氣含量之關係²⁴

Chang et al. (1992b)亦研究加入NH₃以中和氯態氧化過程中產生之硫酸及硝酸及其對DBD去除效率之影響(圖8)。在本項實驗中注入之NH₃的量是以Stoichiometric ratio(SR)表示，在此SR之定義如下：

$$SR = \frac{[NH_3]}{2[SO_2] + [NO]}$$

圖 8 介電質放電同時去除 SO₂/NO 之效率與注入之 NH₃濃度關係²⁴

此定義是假設 NH₃加入後分別和 H₂SO₄ 及 HNO₃反應而產生 (NH₄)₂SO₄ 及 NH₄NO₃。NH₃是在 DBD 反應器之下游端注入，在此項研究中，入流氣體之成份為 [O₂] = 6%，[CO₂] = 12%，[H₂O(g)] = 6%，[SO₂] = 1,000 ppm，[NO] = 250 ppm，[N₂] = 75.875%。而當 SR = 1 時注入之 [NH₃] = 2,250 ppm。研究結果顯示，SO₂之去除效率，隨著加入 NH₃之量增加而迅速上升。當 SR 為 1 時，SO₂之去除效率達 100%。相對地，加入 NH₃並未明顯地改變 NO 之去除效率。顯然地，加入 NH₃並不只是單純的中和 DBD 所產生的 H₂SO₄，相關之研究顯示，NH₃可直接與 SO₂ 及 H₂O(g) 反應生成 (NH₃)₂SO₂, (NH₄)₂SO₃ 等產物^{26,27,28}。本研究結果證明注入 NH₃ 可大大提高 SO₂ 之去除效率，改善 DBD 對 SO₂ 之去除效率偏低的缺點，而結合 DBD 及 NH₃ 之反應可有效地達成同時去除 NO 及 SO₂ 之目的。

五、結語

氣態氧化是一項新的空氣污染控制理念，經由自由基之快速反應可以有效地自氣流中同時去除 SO₂ 及 NO 等兩種空氣污染物。由於氣態氧化是一項乾式之處理程序，免除了廢水處理及必須處置大量污泥的缺點，是一項更潔淨，更符合環保理念的控制方法，未來之發展未可限量。為克服電子束法經濟性不佳的缺點 Chang et al. 研究以介電質放電技術以同時去除 SO₂ 及 NO 之可行性，其研究結果顯示 DBD 對 NO 之去除效果甚佳（80% 以上）。雖然 DBD 對 SO₂ 之去除效率較低，若能注入 NH₃，將可顯著提高 SO₂ 的去除效率達到同時去除 SO₂ 及 NO 之目的。由於 Chang et al. 之研究是以實驗室規模之反應器完成，未來吾人更應加強此一方面之研究以探討將其規模放大 (scale up) 以應用於控制工廠排放廢氣之 SO₂ 及 NO 的可行性及評估其經濟性，使此嶄新的空氣污染控制理念得以落實。

六、参考文献

1. Cowling,E.B., Acid Precipitation in Historical Perspective, Environ .Sci. Technol. 16,110A,1982.
2. The National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP), 1989 Annual Report to the President and Congress, Jun. 1990.
3. Meyler,J., Dry Flue Gas Scrubbing-a Technique for the 1980's, Combustion, 52,22,1981.
4. Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS), Control Techniques for Nitrogen Oxides Emissions from Stationary Sources, EPA-450/3-83-002 1983.
5. Rhoads,T.W.;Mark,J.R.;Siebert,P.C., Overview of Industrial Source Control for Nitrogen Oxides, Environmental Progress,9,126,1990.
6. Lyon,R.K., Thermal DeNOx, Environ. Sci.Technol. 21,231,1987.
7. Chang, M. B., Simultaneous Removal of SO₂ and NO from Gas Streams Via Combined Plasma Photolysis, Ph.D. Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois USA,1992.
8. Chang,S.G; Lee,G.C., LBL Photo SNOx Process for Combined Removal of SO₂ and NOx from Flue Gas, Environmental Progress,11,66,May 1992.
9. Gullett, B.K. et al., Sorbent /Urea Slurry Injection for Simultaneous SO₂ /NOx Removal, Environmental Progress,11,155,May 1992.
- 10 Calvert, J. G., Stockwell, W. R., Mechanism and Rates of the Gas-Phase Oxidation of SO₂ and NOx in the Atmosphere, Butterworth,Boston,1984.
- 11 Daubendick, R. L., Calvert, J. G, A Study of the N₂O₅ -SO₂ -O₃ Reaction System. Environ.Lett. 8,103,1975.
- 12 Yin,F.; Grosjean,D; Seinfeld,J.H., Analysis of Atmospheric Photooxidation Mechanisms for Organosulfur Compounds, J. Geophys.Res.91,14417,1986.
- 13 Butler,J.D., Air Pollution Chemistry. Academic Press,New York,275,1977.
- 14 Baulch, D. L. et al., Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement 1, J. Phys.Chem .Ref.Data,11,327,1982.
- 15 Tokunaga, O; Suzuki, N., Radiation Chemical Reactions in NOx and SO₂, Removals from Flue Gas, Rad. Phys. Chem.,24,145,1984.
- 16 Willis, C; Boyd,A.D., Excitation in the Radiation Chemistry of Inorganic Gases, Int.Rad.Phys Chem.,8,71,1976.

- 17 Balbach, J.H., Modelling the Removal of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides from Flue Gases Using Combined Plasma and Optical Processing, MS Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, USA, 1991.
- 18 Menegozzi, L.; Feldman, P. L., Removal of NO_x and SO₂ by Electron Beam Irradiation, A Phenomenological Model, 74th APCA Annual Meeting Proceedings, Philadelphia, 1981.
- 19 Jordan, S., Progress in the Electron Beam Treatment of Stack Gases, Radiat. Phys. Chem., 31, 21, 1988.
- 20 Frank, N.W.; Kawamura, K.; Miller, Gt, SO₂ /NO_x: A Natural Resource Should Not Go Up in Smoke, Chem. Eng. Progress, 81, 30, 1985.
- 21 Eliasson, B.; Hirth, M.; Kogelschatz, U., Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric Barrier Discharges, J. Phys. D: Appl. Phys., 20, 421, 1987.
- 22 Chang, M. B.; Balbach, J. H.; Rood, M. J.; Kushner, M. J., Removal of SO₂ from Gas Streams Using a Dielectric Barrier Discharge and Combined Plasma Photolysis, J. Appl. Phys., 69, 4409, 1991.
- 23 Chang, M.B.; Kushner, M.J.; Rood, M.J., Gas Phase Removal of NO from Gas Streams Via Dielectric Barrier Discharges, Environ. Sci. Technol., 26, 777, 1992a.
- 24 Chang, M.B.; Kushner, M. J.; Rood, N.J., Removal of SO₂ and the Simultaneous Removal of SO₂ and NO from Simulated Flue Gas Streams Via Dielectric Barrier Discharge Plasmas, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 12, 565, 1992b.
- 25 Kawamura, K.; Shui, V.H., Radiation Treatment for Removing SO₂ and NO_x from Exhaust Gases, Proceedings of an International Conference, on Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology, Grenoble, France, IAEI, 197, 1981,
- 26 Derson, J.C.; Ham, D.O., Radiat. Phys. Chem, 31, 1, 1988.
- 27 Bai, H.; Biswas, P.; Keener, T.C., Particle Formation by NH₃ - SO₂ Reactions at Trace Water Concentration, I&EC Research, 31, 1992.
- 28 T.C. Keener and W.T. Davis, Demonstration of a Ca(OH)₂ /NH₃ Based System for the Removal of SO₂ on High Sulfur Coals, Ohio Coal Development Office, Columbus, Ohio Aug., 1988.