

鼓泡反应器中液相络合催化同时 脱硫脱硝的研究

曲 兵 刘盛余* 徐园园 邱 伟 能子礼超 陆成伟
(成都信息工程学院资源环境学院,成都 610225)

摘 要 在鼓泡反应器中考察了 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 同时吸收去除 SO_2 和 NO 的影响因素,实验结果表明,pH值和脱硫剂种类是影响乙二胺合钴同时脱除 NO 和 SO_2 的最重要影响因素,烟气中的氧促进乙二胺合钴吸收 NO 和 SO_2 ,烟气中的 SO_2 、 CO_2 和 NO_2 对乙二胺合钴吸收 NO 具有抑制作用。在实验条件温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$,pH为13.0, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 浓度为 0.025 mol/L ,加入 $1\text{ g NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱硝率更好,连续吸收 60 min ,脱硝率均保持在 93.5% ,加入 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱硫效果最好。乙二胺合钴络合同时脱除 NO 和 SO_2 完全可以在一个装置中完成。

关键词 乙二胺合钴 同时脱硫脱硝 烟气 鼓泡反应器

中图分类号 X701.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)02-0555-06

Simultaneous desulfurization and denitrification by complex catalysis in bubbling reactor

Qu Bing Liu Shengyu Xu Yuanyuan Qiu Wei Nengzi Lichao Lu Chengwei
(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract In bubble reactor, the influencing factors on adsorption NO and SO_2 by $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ were studied. Experimental results showed that pH value and kinds of desulfurization agent are important operation parameters. Oxygen can enhance NO and SO_2 absorption. The SO_2 , CO_2 and NO_2 can inhibit NO from being adsorbed. Under the experimental conditions that temperature was $20\text{ }^\circ\text{C}$, pH value was 13, and concentration of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ was 0.025 mol/L , the removal of NO was higher by adding $1\text{ g NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and continuous absorption for 60 min the removal of NO was kept over 93.5% . Adding NaOH and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the removal rate of SO_2 was high. The technology of complex adsorption of NO by $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ can be carried out in the fule gas desulfurization tower.

Key words ethylenediamine cobalt; simultaneous desulfurization and denitrification; flue gas; bubbling reactor

我国是燃煤大国之一,煤炭所占的比例高达70%,二氧化硫(SO_2)及氮氧化物(NO_x)主要来自燃煤。据统计,2009年我国 SO_2 的排放量虽有所下降,但仍高达2080万t,与此同时 NO_x 的排放量也超过了1000万t。因此控制燃煤电厂排放的 SO_2 和 NO_x ,是目前我国大气污染控制领域最为紧迫的环保任务之一^[1]。

火电厂锅炉烟气中硫氧化物和氮氧化物的浓度不高,但总量很大。若用两套装置分别脱硫和脱硝,不但占地面积大,而且投资、管理、运行费用也高。近年来世界各国,尤其是工业发达国家都相继开展了同时脱硫脱硝技术的研究开发。主要有电子束照射法^[2]、电晕法^[3]、活性炭法^[4,5]、 CuO 法^[6]、SNAP工

艺等^[7]、气/固催化技术^[8,9]、SCR^[10]等。其中SCR方法是研究最多的方法之一,是将 NO 转化为 N_2 ,其反应方程式为: $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$,在投资和运行成本等经济性方面,面临着巨大的困难^[11]。因此开发研究工艺简单、可靠、经济实用、适合我国国情的同时脱硫脱硝工艺具有十分重要的意义。湿法烟气同时脱硫脱硝反应为常温,可以实现 SO_2 和 NO 资源化受

基金项目:国家自然科学基金项目(21106009);四川省教育厅重点培育项目(09ZZ003)

收稿日期:2010-08-04;修订日期:2010-12-12

作者简介:曲兵(1983~),男,硕士研究生,主要从事燃煤烟气污染治理方面的研究。

* 通讯联系人,E-mail: lsy@cuit.edu.cn

到青睐。湿法同时脱硫脱硝中乙二胺合钴研究比较多^[12-14],但是均用的是三价钴(Co^{3+}),而实际市场销售的均为二价钴的盐试剂,为此有必要考察直接采用二价钴作为络合吸收剂处理烟气中NO和 SO_2 的效果。

本文在前期基础上,选用乙二胺合钴(II)作为吸收液,在鼓泡反应器上考察了乙二胺合钴浓度、pH值、温度、氧含量、脱硫剂种类、烟气组分等对脱除 SO_2 和NO的影响,同时探讨了其脱除机理。

1 实验部分

乙二胺合钴溶液络合吸收NO实验的流程及装置如图1所示。

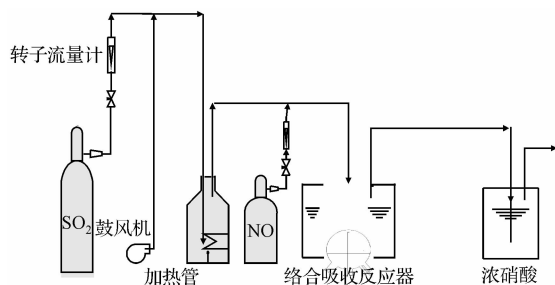


图1 实验装置及流程

Fig. 1 Experimental apparatus and flow diagram

SO_2 和NO气体的络合吸收反应在鼓泡反应器中完成。鼓泡反应器为自制的 $\Phi 20\text{ mm} \times 240\text{ mm}$,塔身为水夹套式用于控制反应温度。 SO_2 为标准气体,NO为自制气体,气体流速控制 180 mL/min , SO_2 和NO浓度分别控制在 $2\ 300 \sim 3\ 700\text{ mg/m}^3$ 和 $250 \sim 600\text{ mg/m}^3$ 。NO的制备是将浓硫酸按照一定的速率滴入 NaNO_2 溶液中获得。实验开始前,先通高纯 N_2 10 min,排出装置中的空气以达到无氧条件。每隔一段时间分别测进出口 SO_2 和NO浓度。 SO_2 采用碘量法测定,NO采用便携式烟气分析仪(KM940,英国凯恩公司)进行在线测定,按 $\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$ 计算脱除率。式中: η 为脱除率; C_1 为进口浓度(mg/m^3); C_2 为出口浓度(mg/m^3)。络合吸收液中硝酸根和亚硝酸根的含量通过离子色谱仪(761-IC,瑞士万通)检测。

2 结果与讨论

2.1 吸收液的pH对乙二胺合钴络合脱除脱硝的影响

pH是烟气脱硫中一个重要操作参数,也是湿法

脱硝中的重要操作参数,为此在常温下,氧含量5%,乙二胺合钴浓度为 0.025 mol/L ,考察了吸收液初始pH对乙二胺合钴吸收 SO_2 和NO的影响,连续吸收30 min后, SO_2 和NO脱除率如图2所示。

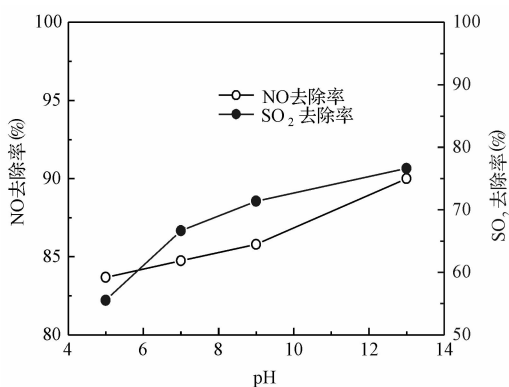
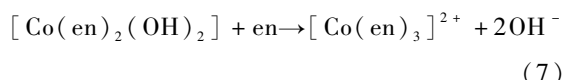
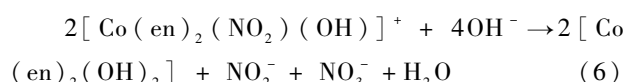
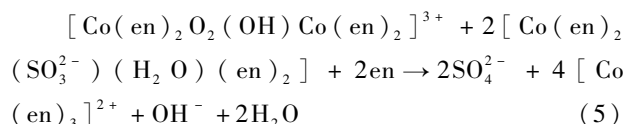
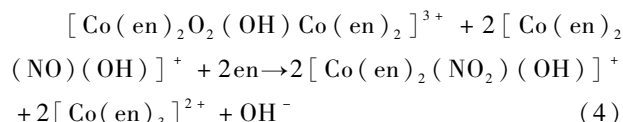
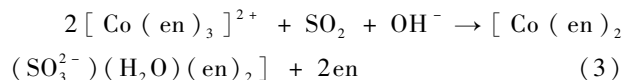
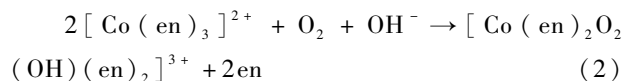
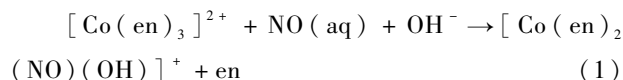


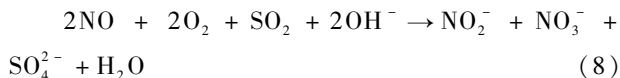
图2 pH对 SO_2 和NO脱除的影响

Fig. 2 Effect of pH on SO_2 and NO removal

由图2可知,pH对乙二胺合钴同时吸收NO和 SO_2 效果影响很显著,初始pH为13,经过30 min后脱硝率为90%,脱硫率为76.6%;初始pH为5,经过30 min后脱硝率为83.6%,脱硫率为55.5%。乙二胺合钴脱硫脱硝主要反应过程主要包括:乙二胺合钴络合吸收NO, O_2 , SO_2 ,然后与 O_2 形成的络合物具有 H_2O_2 的性质,具有强氧化性能,把与NO和 SO_2 形成的络合物氧化为 NO_2 和 SO_3 的络合,最后在碱性条件下分别形成 NO_2^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等盐溶液。具体反应方程式为^[15-17]:



总反应方程式为:



从反应方程式(1)和(3)可以看出,高 pH 值能够加快 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 与 NO 和 SO_2 的络合速率,形成络合物 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO})(\text{OH})]^+$ 和 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SO}_3^{2-})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]$, 同时由 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO})(\text{OH})]^+$ 被具有双氧水性质的络合物 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ 氧化的产物 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)(\text{OH})]^+$ (反应方程(2)和(3))中的配位 NO_2 也只有在过量的 OH^- 下才能被取代,生成 NO_2^- 和 NO_3^- 。另外,在碱性条件下,NO 和 SO_2 在水中的溶解度也大大高于酸性条件下 NO 和 SO_2 的溶解度,因此实验中 NO 脱除率随 pH 升高而增加。

但是总体看, SO_2 和 NO 的脱除率偏低,这是由于乙二胺合钴在吸收 NO 和 SO_2 过程中,pH 随反应的进行一直在下降,尤其反应 40 min 后,pH 下降到 4.5,因此从结果看脱硫率和脱硝率不高。在实际工程应用中,应该保持吸收体系中 pH 稳定,才能保证高效脱硫脱硝。

2.2 氧含量对 SO₂ 和 NO 脱除的影响

燃煤烟气中是含有一定的氧,一般在 3% ~ 8%,氧含量比较低,需要考察低氧情况下,乙二胺合钴脱除 NO 和 SO_2 的效果。在络合吸收液浓度为 0.025 mol/L,温度为 20 °C,初始 pH = 13 条件下考察了氧含量对络合吸收液脱除 NO 和 SO_2 的影响,NO 和 SO_2 脱除率如图 3 所示。

由图 3 可见,20 min 前 20% 氧条件下乙二胺合钴对 NO 和 SO_2 的吸收脱除率高于 5% 氧条件下乙二胺合钴对 NO 和 SO_2 的脱除率。这是由于氧的存在,能够与 O_2 形成 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ [18],该络合物是双核双桥式络合物,具有 H_2O_2 的化学性质,具有强氧化性,能够将 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 与 NO 和 SO_2 形成的络合物 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO})(\text{OH})]^+$ 和 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SO}_3^{2-})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]$ 氧化成 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)(\text{OH})]^+$ 和 SO_4^{2-} ,使整个化学反应平衡向右进行。40 min 后,20% 氧条件下 NO 和 SO_2 的去除率低于 5% 氧条件下的 NO 和 SO_2 的去除率,由于过高浓度氧含量可能导致 Co^{2+} 被氧化成为 Co^{3+} ,且 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 对 NO 和 SO_2 的络合脱除能力较低,因此反应一段时间后高浓度的氧条件下,NO 和 SO_2 的去除率下降更明显。

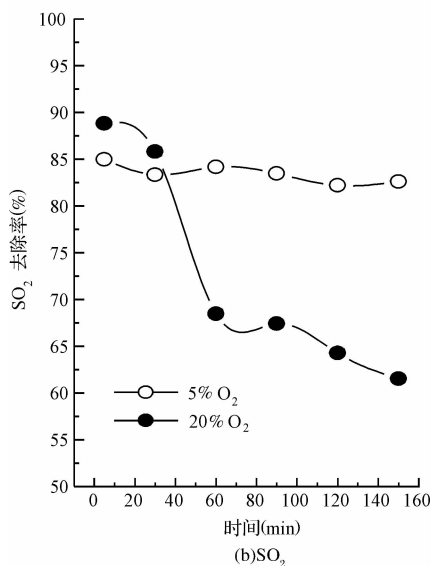
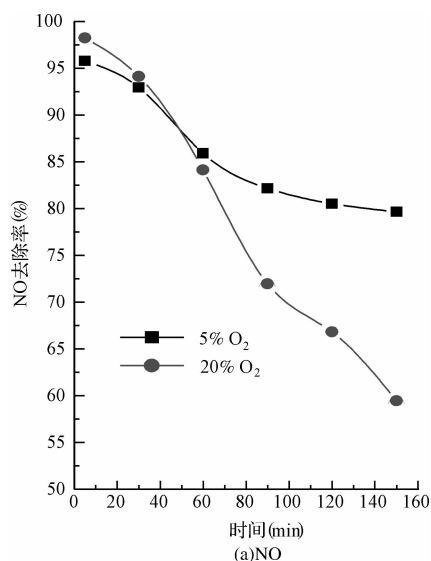


图 3 氧含量对 SO_2 和 NO 脱除的影响

Fig. 3 Effect of oxygen content on SO_2 and NO removal

另外,从图 3 可以看出,20 min 后体系 SO_2 和 NO 去除率都偏低,这是由于 SO_2 一直连续不断的通入乙二胺合钴吸收系统中,吸收液 pH 下降很明显,低 pH 值不利于 NO 和 SO_2 的吸收。

2.3 乙二胺合钴络合吸收液的浓度对脱硫脱硝的影响

利用乙二胺合钴络合吸收液进行模拟烟气的脱硫脱硝过程的关键是进行脱硝实验,所以确定乙二胺的浓度变化对 NO 气体脱除率的影响来决定整个脱硫脱硝过程中络合吸收液的浓度。在氧含量 5%,络合吸收液 pH = 13.0,室温条件下考察乙二胺

合钴吸收液浓度对 NO 脱除的影响, NO 脱除率如图 4 所示。

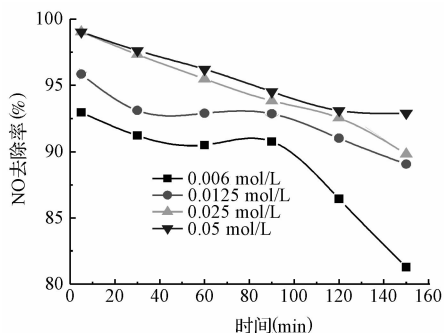


图 4 [Co(en)₃]²⁺ 浓度对 NO 脱除的影响

Fig. 4 Effect of [Co(en)₃]²⁺ concentration on NO removal

由图 4 可知,随着 [Co(en)₃]²⁺ 溶液浓度的升高,NO 的脱除率迅速上升后趋于平缓。在催化络合反应过程中,乙二胺合钴浓度由 0.006 mol/L 升至 0.025 mol/L 时,NO 脱除率由 92.9% 增加到 99.03%,NO 去除率上升很快;当继续增加 [Co(en)₃]²⁺ 溶液浓度到 0.05 mol/L 时,NO 去除率变化不大。另外,高 [Co(en)₃]²⁺ 浓度,反应 60 min 内均能维持 NO 脱除率在 95% 以上。由此可见,乙二胺合钴络合吸收液脱除 NO 的适宜反应浓度为 0.025 mol/L。

2.4 烟气组分中 SO₂, CO₂ 和 NO₂ 对 NO 脱除的影响

乙二胺合钴络合脱除 NO 要运用与燃煤烟气中必须要考虑烟气中其他组分的影响,燃煤烟气中组分很复杂,本文主要分别考察 SO₂, CO₂ 以及 NO₂ 对 [Co(en)₃]²⁺ 吸收 NO 的影响,络合吸收液的浓度 0.025 mol/L,溶液初始 pH = 13.0,反应温度为 50 °C,NO 脱除率如图 5 所示。

由图 5 可知,烟气中 SO₂, CO₂ 和 NO₂ 的存在都不同程度的降低了 NO 的脱除率。其中 SO₂ 气体的存在对 [Co(en)₃]²⁺ 吸收液脱除 NO 的效率影响较大,在 90 min 以内, [Co(en)₃]²⁺ 吸收液对 NO 的脱除率仅维持在 70% 以上。主要是由于 SO₂ 在碱性溶液中的溶解度远大于 NO 的溶解度,SO₂ 与氢氧根生成的亚硫酸根离子作为配体 NO 竞争络合,消耗大量的乙二胺合钴离子,另外随着反应的进行,50 min 后吸收液的 pH 发生突变降到 3.5 以下,这不利于整体络合吸收反应的进行,因为乙二胺合钴吸收

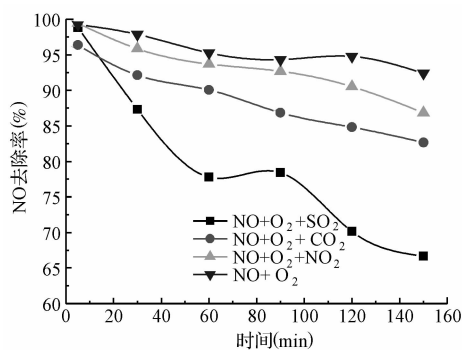


图 5 SO₂, CO₂ 和 NO₂ 对 NO 脱除的影响

Fig. 5 Effect of SO₂, CO₂ and NO₂ on NO removal

脱除 NO 需要在强碱性条件下进行。同时其中的 SO₃²⁻ 的量不断增加,易形成 Co₂(SO₃)₃ 沉淀^[18],降低了活性组分的含量,因此存在 SO₂ 大大降低了 NO 去除率。

CO₂ 气体在水中的溶解度也大大高于 NO,吸收 CO₂ 后,吸收液 pH 在逐渐降低,从最初的 13 降到 7.5,因此随反应进行,NO 脱除率越来越低,主要是由于吸收体系中溶液 pH 变化引起的。

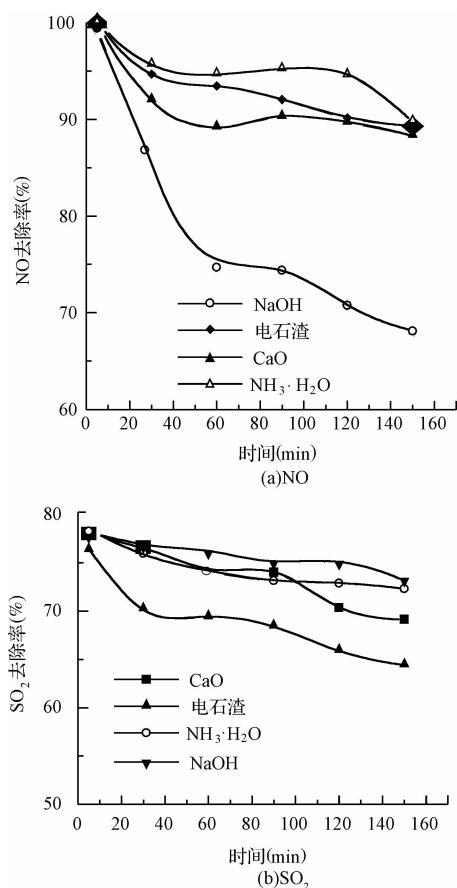
从这也可以看出,要实现同时脱硫脱硝和脱碳,必须保持吸收液的 pH 在强碱性条件下,才能保持高的脱硫率和脱硝率。

2.5 脱硫剂种类对脱硫脱硝的影响

湿法烟气脱硝相对于催化还原(SCR)烟气脱硝的一个重要优势是可在现有的湿法烟气脱硫装置上实现同时脱硫脱硝,目前常见湿法烟气脱硫方法有钙法(CaO, Ca(OH)₂),氨法(NH₃·H₂O),钠法(NaOH)以及电石渣脱硫等。这些脱硫剂对乙二胺合钴烟气同时脱硝脱硫影响如何?为此在氧含量 5%,乙二胺合钴浓度 0.025 mol/L,反应温度为 20 °C,考察了添加 CaO, NH₃·H₂O, NaOH 以及电石渣(carbide slag)(添加量和初始 pH 见表 1),对 [Co(en)₃]²⁺ 脱除 NO 和 SO₂ 的影响,实验结果见图 6 所示。

表 1 不同脱硫剂的投加量和溶液初始 pH
Table 1 Content of different desulfurization agents and initial solution pH

脱硫剂	投加量	pH
CaO	1 g	11.3
NH ₃ ·H ₂ O	15 mL	11.6
电石渣	1 g	10.8
NaOH	1 g	11.0

图6 脱硫剂种对SO₂和NO脱除的影响Fig. 6 Effect of desulfurization agents on SO₂ and NO removal

由图6可知,向 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 溶液中分别投加脱硫剂CaO, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH以及电石渣后,其脱硫率和脱硝率变化是不一样的。加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和电石渣的络合吸收液对NO具有较高且稳定的脱除率。反应60 min后,脱硝率也在93.5%以上,加入NaOH,其脱硝率下降较快,反应60 min后其脱硝率降到76.6%。由于加入的氨水可与钴形成另一种络合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,该络合物也具有吸收NO的作用,因此其脱硝率比较稳定,而且反应60 min后脱硝率略有上升。但是在乙二胺合钴体系中加入的CaO, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH以及电石渣几种脱硫剂中,NaOH和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱硫效果最好,这是由于这2种脱硫剂易溶于水,吸收SO₂属气液反应,而CaO和电石渣在水中溶解度很小,吸收SO₂属气液固三相反应,吸收速率慢。

另外,比较图6和图3可以看出,添加脱硫剂后,反应160 min,NO的去除率均在90%以上,而没

有添加脱硫剂,在160 min反应时间内脱硝率从95%下降到80%。添加脱硫剂后,脱硫率均成下降趋势,这是由于在图6中入口SO₂浓度高于图3中SO₂的入口浓度。

从实验结果看,乙二胺合钴络合脱除NO工艺完全可以与湿法烟气脱硫在一个装置中完成,实现同时脱硫脱硝。

3 结论

本实验通过利用 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 吸收液对模拟烟气中的SO₂和NO进行络合氧化吸收实验,实验结果表明:

(1) 以 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 作为催化络合吸收剂进行SO₂和NO脱除实验是可行的,并且短时间内可保持较高的NO脱除率;

(2) 络合吸收液的pH、烟气中氧含量、烟气组分和脱硫剂的添加均对乙二胺合钴同时脱硫脱硝产生一定的影响,其中pH值和脱硫剂种类对其产生的影响较为显著;

(3) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 的初始浓度为0.025 mol/L, pH = 13.0, 反应温度为20℃, 加入1 g CaO, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH以及电石渣脱硫剂, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和电石渣的络合吸收液对NO具有较高且稳定的脱除率, NaOH和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱硫效果最好。

参考文献

- [1] 李振中. 燃煤电站系统脱硝技术研发与产业化. 中国科技产业, 2006, 5(2): 48-52
Li Z. Z. R&D and industrialization of coal-fired DeNO_x technologies with low-NO_x combustion. Science and Technology Industry of China, 2006, 5(2): 48-52 (in Chinese)
- [2] 杨睿慧, 吴彦, 任志凌, 等. 电子束氨法烟气脱硝工艺. 环境污染治理技术与设备, 2004, 24(6): 245-247
Yang R. G., Wu Y., Ren Z. L., et al. Study on flue gas desulfurization with electron beam. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 24(6): 245-247 (in Chinese)
- [3] 林赫, 高翔, 骆仲泱, 等. 直流电晕自由基簇射脱除烟气中的NO_x. 中国电机工程学报, 2002, 22(8): 150-155
Lin H., Gao X., Luo Z. Y., et al. Removing NO_x from flue gas by means of radical showering induced by DC corona. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(8): 150-155 (in Chinese)
- [4] 马建蓉, 黄张根, 刘振宇, 等. 再生方法对V₂O₅/AC催

- 化剂同时脱硫脱硝活性的影响. 催化学报, **2005**, 26(6):463-469
- Ma J. R., Huang Z. G., Liu Z. Y., et al. Effect of regeneration method on activity for simultaneous removal of SO₂ and NO over V₂O₅/AC catalyst-sorbent. Chinese Journal of Catalysis, **2005**, 26(6):463-469 (in Chinese)
- [5] 赵毅, 马双忱, 李燕中, 等. 利用粉煤灰吸收剂对烟气脱硫脱氮的实验研究. 中国电机工程学报, **2002**, 22(3):108-112
- Zhao Y., Ma S. Z., Li Y. Z., et al. Experimental investigation of desulfurization and denitrification from flue gas by absorption based on fly ash. Proceedings of the CSEE, **2002**, 22(3):108-112 (in Chinese)
- [6] Macken C., Hodnett B. K. Testing of the CuO/Al₂O₃ catalyst-sorbent in extended operation for the simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gases. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2000**, 39(10):3868-3874
- [7] 徐云龙, 吕冬琴, 吴春梅, 等. V₂O₅/TiO₂ 催化剂用于烟气同时脱硫脱硝的研究. 环境科学技术, **2007**, 30(11):83-86
- Xu Y. L., Lv D. Q., Wu C. M., et al. Catalyst of V₂O₅/TiO₂ in simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas. Environmental Science and Technology, **2007**, 30(11):83-86 (in Chinese)
- [8] 白云峰, 李永旺, 吴树志, 等. KMnO₄/CaCO₃ 协同脱硫脱硝实验研究. 煤炭学报, **2008**, 33(5):575-578
- Bai Y. F., Li Y. W., Wu S. Z., et al. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/CaCO₃ slurry. Journal of China Coal Society, **2008**, 33(5):575-578 (in Chinese)
- [9] Srivastava R. K., Hall R. E. Nitrogen oxides emission control options for coal-fired electric utility boilers. Journal of the Air & Waste Management Association, **2005**, 55(9):1367-1388
- [10] Patwardhan J. A., Joshi J. B. Unified model for NO_x absorption in aqueous alkaline and dilute acidic solutions. AIChE Journal, **2003**, 49(11):2728-2748
- [11] 荆国华. Fe(II) EDTA 络合吸收生物转化脱除 NO 研究. 杭州:浙江大学博士学位论文, **2004**
- Jin G. H. Removal of nitric oxide by Fe(II) EDTA chelate absorption combined with microbial reduction. Hangzhou: Doctoral Dissertation of Zhejiang University, **2004** (in Chinese)
- [12] 龙湘犁, 肖文德, 袁渭康. 钴氨溶液脱除 NO 研究. 中国环境科学, **2002**, 22(6):511-514
- Long X. L., Xiao W. D., Yuan W. K. Studies on removal of NO with ammoniac cobalt solution. China Environmental Science, **2002**, 22(6):511-514 (in Chinese)
- [13] Xinhua Xu, Shih Ger Chang. Removing nitric oxide from flue gas using iron(II) citrate chelate absorption with microbial regeneration. Chemosphere, **2007**, 67(5):1628-1636
- [14] Adewuyi Y., He X., Shaw H., et al. Simultaneous absorption and oxidation of NO and SO₂ by aqueous solutions of sodium chlorite. Chemical Engineering Communications, **1999**, 174(8):21-25
- [15] 辛志玲, 张金龙, 张大全, 等. 高效液相吸收剂同时脱硫脱硝的实验研究. 中国电机工程学报, **2009**, 29(17):76-82
- Xin Z. L., Zhang J. Q., Zhang D. Q., et al. Experimental study on the simultaneous removal of SO₂ and NO by high efficiency liquid absorbent. Proceedings of the CSEE, **2009**, 29(17):76-82 (in Chinese)
- [16] Peter M., Paula B. NO removal in continuous bioDeNO_x reactors; Fe(II) EDTA regeneration, biomass growth and EDTA degradation. Biotechnology and Bioengineering, **2006**, 94(3):575-584
- [17] 周春琼, 邓先和. 钴络合物体系同时脱硫脱硝实验研究. 广西师范大学学报(自然科学版), **2007**, 25(3):79-82
- Zhou C. Q., Deng X. H. Simultaneous removal of SO₂ and NO with cobalt complex. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), **2007**, 25(3):79-82 (in Chinese)
- [18] Clarkson S. G., Basolo F. Reactions of some cobalt nitrosyl complexes with oxygen. J. C. S. Chem. Comm., **1972**, 26(4):670-672