

文章编号: 1000-5013(2007)02-0166-04

# Fe ( EDTA) 溶液吸收 NO 的工艺参数影响

荆国华, 黎 理, 唐双益

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 在双驱动磁力搅拌釜中,对 Fe ( EDTA) (乙二胺四乙酸亚铁)溶液络合吸收 NO 进行研究,考察溶液 pH 值、O<sub>2</sub> 体积分数、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度等对 NO 吸收效果的影响.结果表明,在 pH 值小于 4 的酸性条件下,溶液吸收能力很差;当 pH 值大于 4 时,吸收容量随着 pH 值的增加而快速增加,而在 pH 值大于 6 以后,吸收容量基本相等.由于 Fe ( EDTA) 中的亚铁很容易被 O<sub>2</sub> 氧化而失效,溶液对 NO 的吸收能力随着 O<sub>2</sub> 体积分数的增加而下降.经测定,当 O<sub>2</sub> 的体积分数为 5 % 和 8 % 时,Fe ( EDTA) 溶液对 NO 的吸收容量分别为没有氧气作用时的 50 % 和 31 %;SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 可部分还原失效的络合吸收剂,加入 1 mmol · L<sup>-1</sup> 的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 可使溶液对 NO 的吸收容量增加 50 %.

**关键词:** Fe ( EDTA); 络合吸收; 氮氧化物; 烟气脱氮

**中图分类号:** O 647.32; TQ 424.3; TQ 126.2<sup>+</sup>4; X 701

**文献标识码:** A

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是造成大气污染的主要污染源之一,而矿物燃料燃烧是产生 NO<sub>x</sub> 的主要途径,有关烟气脱氮技术的研究已引起了国内外的广泛关注<sup>[1-3]</sup>.生物法因其投资运行费用低、无二次污染等特性,近年来已有研究用于烟气脱氮过程<sup>[1]</sup>.但由于烟气中的 NO<sub>x</sub> 主要以难溶于水的 NO 存在(95 % 以上),使得其净化效率不高.为解决生物法烟气脱氮技术的缺陷,在吸收液中加入一种络合吸收剂,通过络合吸收反应使 NO 快速溶入液相,随后在微生物的作用下得以还原,并使络合吸收剂得到再生.本文在前期研究中,采用 Fe ( EDTA) 将 NO 吸收在液相中,随后采用驯化微生物还原失效后的络合吸收剂.实验表明,该法经济可行,微生物可将络合在吸收剂上的 NO 还原为 N<sub>2</sub>,体系中的络合吸收剂也被完全再生<sup>[2-8]</sup>.为确定适宜的操作条件,并建立络合吸收结合生物还原脱除 NO 体系中的传质反应动力学模型,本文在双搅拌釜中进一步考察不同操作参数对 NO 吸收效果的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

EDTA (乙二胺四乙酸,质量分数为 98.5 %,上海国药集团化学试剂有限公司),FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (质量分数为 99.5 %,上海国药集团化学试剂有限公司),NO (体积分数为 5 %,高纯 N<sub>2</sub> 与 NO 混合气,杭州今工特种气体有限公司),其他所有试剂均为分析纯.D-1 型双驱动磁力搅拌反应器(上海华东理工大学远大技术有限公司),3012H 型自动烟气(尘)测试仪(青岛崂山应用技术研究所).

### 1.2 试验装置和流程

实验装置如图 1 所示.采用双搅拌釜(8.0 cm × 15.5 cm),反应器带有恒温水浴.实验开始前,将恒温槽控制在预定温度,用调节转速控制器控制气相和液相的搅拌速度.将体积分数为 5 % 的 NO 与高纯 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 经转子流量计计量后在缓冲瓶中混合,再经恒温的空吸收瓶预热,通过皂膜流量计精确计量进入双搅拌釜.配置一定浓度的 Fe ( EDTA) 吸收液,待气体量和 NO 体积分数稳定后,将吸收液加入搅

收稿日期: 2006-08-01

作者简介: 荆国华(1975-),女,讲师,博士,主要从事环境污染物治理的研究. E-mail: zhoujing @hqu. edu. cn

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0610013);福建省青年科技人才创新基金资助项目(2005J027);华侨大学高层次人才科研启动项目(04BS311)

拌釜内进行反应. 剩余的气体经气体分析仪测量,尾气经高锰酸钾溶液氧化吸收后排放. 通过皂膜流量

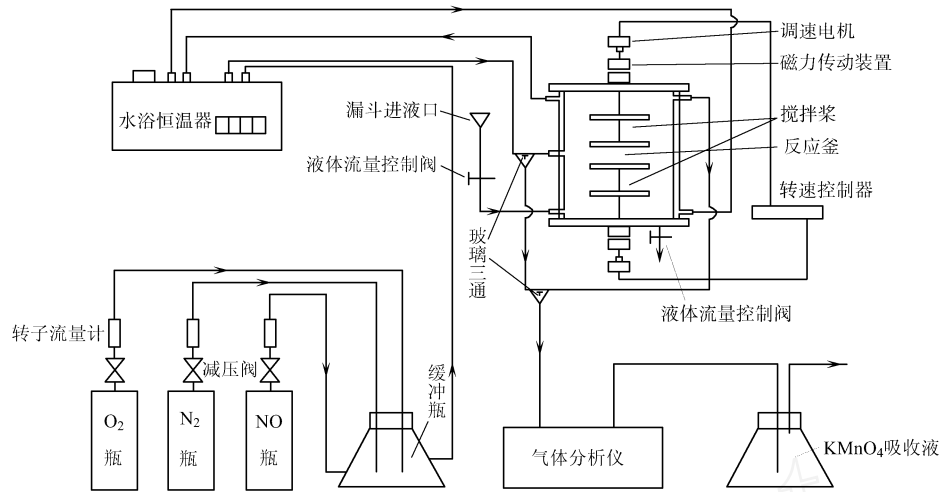


图 1 双搅拌釜络合吸收 NO 装置图

Fig.1 Schematic diagram of the experiment set-up for NO absorption

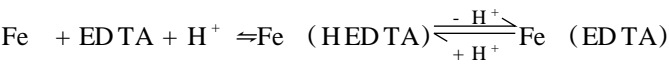
计和烟气测试仪测得气体流量和进、出口的 NO 体积分数,并求出被吸收的 NO 量 (  $n$  ),而 NO 吸收速率  $N_A = n/A$ . 其中,  $A$  为双搅拌釜反应面积 ( $\text{m}^2$ ),  $N_A$  为吸收速率 ( $\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ). 实验条件:压力  $P_{\text{总}} = 101.325 \text{ kPa}$ ,温度  $= 50^\circ\text{C}$ ,液相和气相的搅拌转速分别为  $n_L = 130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $n_G = 250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,液相吸收剂浓度  $C_L = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,进气 NO 体积分数 (NO) = 0.02 %,气体总体积流量  $q_v = 0.01 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,pH = 6.0.

2 结果和讨论

2.1 pH值对 NO 吸收效果的影响

当  $C_L = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , (NO) = 0.02 %,  $T = 50^\circ\text{C}$  时,考察不同 pH 值的 Fe (EDTA)吸收液对 NO 的吸收效果,如图 2 所示. 从图 2 中可看出,在 pH 值较低时 ( $\text{pH} < 4$ ),溶液对 NO 吸收能力很差;当 pH 值大于 4 以后,NO 吸收容量 (  $n$  )随着溶液 pH 值的增加而快速增加;而当 pH 值大于 6 以后,吸收容量基本接近.

pH 值对吸收容量的影响,主要是通过改变溶液中 EDTA 与  $\text{FeSO}_4$  的络合形式来影响溶液对 NO 的吸收能力. 在 pH 值小于 4 的酸性条件下,溶液中的 EDTA 与  $\text{FeSO}_4$  形成的络合物大部分以 Fe (HEDTA)的形式存在,该络合物对 NO 没有吸收能力,导致对 NO 吸收容量下降. pH 值大于 4.6 以后,EDTA 与  $\text{FeSO}_4$  的络合物主要以对 NO 具有很好络合能力的 Fe (EDTA)存在<sup>[9]</sup>,即



因此,酸性较强的条件不利于 Fe (EDTA)对 NO 的吸收. 为接近烟气同时脱硫、脱氮体系的实际情况,保证较好吸收效果,实验选取 pH 值为 6.

2.2 O<sub>2</sub> 体积分数对吸收 NO 的影响

烟气中 O<sub>2</sub> 的体积分数一般为 0 % ~ 8 %,对亚铁络合剂吸收 NO 有很大的影响. 在其他条件不变的情况下,考察不同 O<sub>2</sub> 体积分数的吸收液对 NO 吸收效果的影响,如图 3 所示. 从图 3 中可看出,O<sub>2</sub> 体积分数越高,溶液对 NO 的吸收容量越小. 这是由于有 O<sub>2</sub> 存在时,Fe (EDTA)很容易被氧化为不能吸收 NO 的 Fe (EDTA)而失效. O<sub>2</sub> 体积分数越高,氧化反应越快,溶液中活性络合吸收剂浓度下降越快(图

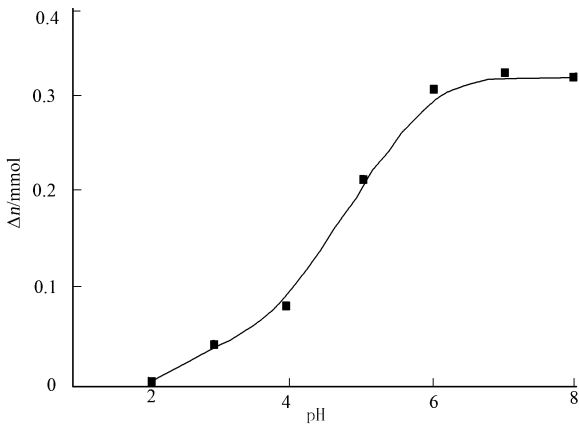


图 2 吸收液 pH 值对吸收容量的影响

Fig.2 Effect of solution pH on NO absorption capacity by Fe (EDTA)

4) 溶液吸收 NO 的能力下降越快. 当  $O_2$  体积分数分别为 3 %、5 % 和 8 % 时, 溶液对 NO 的吸收容量分别为没有  $O_2$  时的 77 %、50 % 和 31 %. 从图 4 的  $Fe^{2+}$  浓度 (C) 下降曲线可看出,  $Fe^{2+}$  浓度下降速率随  $O_2$

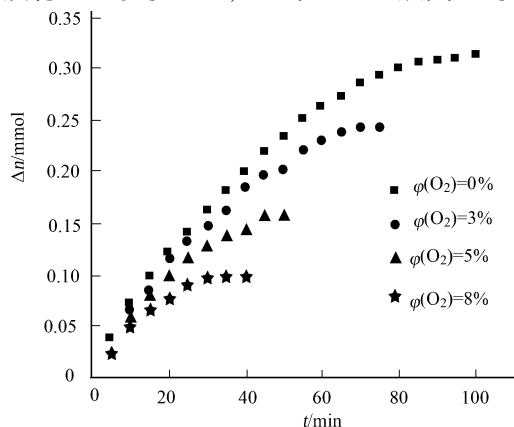


图 3  $O_2$  对 NO 吸收容量的影响

Fig. 3 Effect of  $O_2$  concentration in the simulated gas on NO absorption capability by Fe (EDTA)

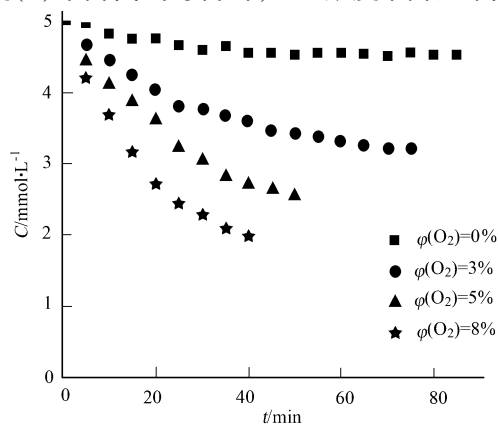


图 4  $O_2$  对下  $Fe^{2+}$  浓度变化的影响

Fig. 4 Variations of  $Fe^{2+}$  concentration with different  $O_2$  concentration

体积分数的增加而增加, 从而进一步证实了溶液中能够络合 NO 的活性成分为 Fe (EDTA), 烟气中的  $O_2$  存在不利于吸收反应的进行.

### 2.3 $SO_3^{2-}$ 浓度对 NO 吸收效果的影响

在同时脱除烟气中  $SO_2$  和  $NO_x$  的体系中,  $SO_2$  被溶液吸收进入液相, 可生成具有还原性的  $SO_3^{2-}$ , 从而对反应体系产生影响. 在  $O_2$  体积分数为 3 % 和其他实验条件不变的情况下, 考察了  $SO_3^{2-}$  浓度 ( $mol \cdot L^{-1}$ ) 分别为 0, 1, 4 (对应图 5 中曲线 1, 2, 3) 时, 吸收液对 NO 吸收效果的影响, 如图 5 所示. 从图 5 可知, 在吸收开始的 20 min 内, 吸收曲线基本重合, 说明反应最初阶段  $SO_3^{2-}$  对吸收过程的影响不大. 之后, 随着  $SO_3^{2-}$  浓度的增加, NO 达到饱和的吸收时间增长, 吸收容量增大. 加入  $1 mmol \cdot L^{-1}$  的  $SO_3^{2-}$  可使 NO 吸收容量增加 50 %, 而加入  $4 mmol \cdot L^{-1}$   $SO_3^{2-}$  时的吸收容量即为不加  $SO_3^{2-}$  时的 2 倍.

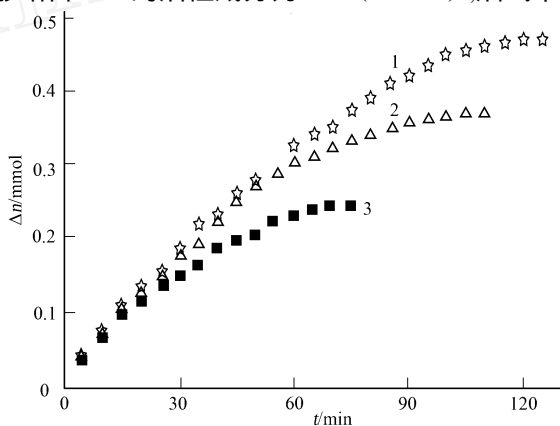
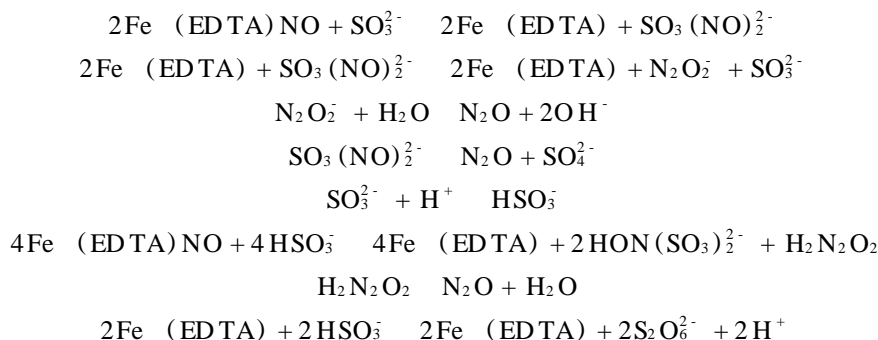


图 5  $SO_3^{2-}$  浓度对 NO 吸收容量的影响

Fig. 5 Effect of sulfite concentration of NO absorption capability by Fe (EDTA)

锅炉烟气中  $SO_2$  的体积分数一般为 0.05 % ~ 0.30 %, 在湿法处理过程中会生成大量的  $SO_3^{2-}$ , 有利于 Fe (EDTA) 对 NO 的吸收.  $SO_3^{2-}$  在 Fe (EDTA) 吸收 NO 过程中的作用机理可用下式表示<sup>[9]</sup>:



由于  $SO_3^{2-}$  的存在, 可还原络合吸收 NO 的络合吸收剂和被  $O_2$  氧化的络合吸收剂, 因而能提高溶液中有效吸收剂浓度, 部分抑制  $O_2$  的氧化作用, 使溶液对 NO 的吸收能力增强. 这也证明了该方法在烟气同时脱硫、脱氮应用方面的可行性.

### 3 结束语

(1) 在酸性较强的条件下,由于 EDTA 与  $\text{Fe}^{2+}$  络合形式的改变,导致溶液对 NO 的吸收能力很差, pH 值大于 4,吸收容量随 pH 值的增加而增加;而当 pH 值增至 6 以后,溶液对 NO 的吸收容量基本不再随着 pH 值的变化而改变。(2) 由于 Fe (EDTA) 很容易被  $\text{O}_2$  氧化而失效,溶液对 NO 的吸收能力随着  $\text{O}_2$  体积分数的增加而下降。(3)  $\text{SO}_3^{2-}$  可还原部分络合 NO 的络合吸收剂和被  $\text{O}_2$  氧化的络合吸收剂,因此,烟气中存在  $\text{SO}_2$  可减缓  $\text{O}_2$  的氧化作用和溶液对络合吸收剂的消耗,有利于脱氮反应的进行,这也证明了应用该法进行烟气同时脱硫脱氮的可行性。其传质反应动力学研究,将另文阐述。

#### 参考文献:

- [1] OKUNO K, HIRAIM, SUGIYAMA M, et al. Microbial removal of nitrogen monoxide (NO) under aerobic condition[J]. Biotechnology Letters, 2000, 22: 77-79.
- [2] 荆国华,李伟,施耀,等. Fe (EDTA)还原菌的分离和性能研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 447-451.
- [3] JING Guo-hua, LI Wei, SHI Yao. Bioreduction of Fe (EDTA) NO in nitric oxide removal with ferrous chelate absorption[C]// ZENG G M, et al. Proceeding of the First International Energy and Environment Conference. Changsha: Press of Hunan University, 2003: 655-659.
- [4] JING Guo-hua, LI Wei, SHI Yao. Removal of nitric oxide by Fe (EDTA) absorption combined with microbial reduction[C]// LYON W G, et al. Proceeding of the First International Conference on Environmental Science and Technology (Volume 1). New Orleans: American Science Press, 2005: 554-560.
- [5] JING Guo-hua, LI Wei, SHI Yao, et al. Regeneration of nitric oxide chelate absorption solution by two heterotrophic bacterial strains[J]. Journal of Zhejiang University: Science, 2004, 5(4): 432-435.
- [6] 荆国华,李伟,施耀,等. Fe (EDTA)络合吸收 NO 体系中吸收液的生物再生[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(3): 351-356.
- [7] 荆国华,李伟,施耀. 络合吸收脱除 NO 体系中 Fe (EDTA)的生物还原[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 19-23.
- [8] 荆国华,李伟,施耀,等. 假单胞菌 DN-1 再生 NO 络合吸收液的特性[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 174-176.
- [9] TERAMOTO M, HIRAMINE S I, SHIMADA Y, et al. Absorption of dilute nitric monoxide in aqueous solution of Fe(II)-EDTA and mixed solution of Fe(II)-EDTA and  $\text{NaSO}_3$  [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1978, 11(6): 450-457.

## Absorption Capacity and Absorption Velocity of Nitric Oxide by Fe (EDTA) Solution

JING Guo-hua, LI Li, TANG Shuang-yi

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** The nitric oxide (NO) complex absorption by ferrous nitrilotriacetic acid solution was studied in a double stirred reactor. The influence of pH of absorption solution,  $\text{O}_2$  concentration in the simulated flue gas and the concentration of  $\text{SO}_3^{2-}$  on NO absorption capacity were investigated. The results showed that the absorption capacity was very low when solution pH was lower than 4 and increased greatly with the increase of pH until it reached 6. Since Fe (EDTA) can be oxidized by oxygen, a smaller absorption capacity of NO was obtained with a higher oxygen content in the simulated flue gas. When oxygen content reached 5% and 8%, the absorption capacity of NO decreased about 50% and 31% respectively comparing with the results without oxygen. Some of the inactive absorbent could be reduced by  $\text{SO}_3^{2-}$ , the absorption capacity increased about 50% with the addition of  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_3^{2-}$ .

**Keywords:**  $\text{NO}_x$ ; flue gas denitrification; metal chelate absorption; Fe (EDTA)

(责任编辑: 黄仲一)