

文章编号: 1000-5013(2008)01-0052-04

# 烟气脱氮体系中 $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA) 的氧化分析

周作明, 黎理, 魏艳芳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建泉州 362021)

**摘要:** 在填料吸收塔中, 考察  $\text{O}_2$  的体积分数、温度和 pH 值等对  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 氧化的影响, 并与  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 的氧化进行比较. 结果表明, 在实验考察的  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 浓度范围 ( $0 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 氧化过程对  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 浓度和  $\text{O}_2$  的体积分数均为一级反应, 反应活化能为  $17.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 小于  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 的氧化活化能, 从而使  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化更快, 同一条件下的氧化速率常数比  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 的氧化速率常数大 10 倍以上. 当该值小于 5 时, 由于溶液中游离态  $\text{Fe}^{2+}$  和络合态  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 共存, 氧化过程中溶液 pH 值呈先升后降的趋势, 而在 pH 值为 6~9 时,  $\text{Fe}^{2+}$  均形成  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 络合物, 氧化过程中反应液 pH 值持续下降, 但氧化速率随 pH 值的增加而加快.

**关键词:**  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA); 烟气脱氮; 络合吸收; 氧化动力学

**中图分类号:** TQ 013.2; X 701

**文献标识码:** A

随着氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 排放量的增加和人们对环境质量要求的不断提高, 许多国家已制订了严格的  $\text{NO}_x$  排放法规. 有关烟气脱氮技术的研究已成为当前大气污染控制领域的一个热点课题, 络合吸收结合生物还原法, 是一种很有应用前景的烟气脱氮新方法<sup>[1]</sup>. 该方法是利用 NO 被络合吸收进入液相, 随后在微生物的作用下被还原为  $\text{N}_2$ , 同时络合吸收剂也可得到再生.  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA, 乙二胺四乙酸) 和  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA, 氨基三乙酸) 因其吸收速率快、吸收容量大、价廉易得, 是最常用的络合吸收剂. 但由于烟气中其他组分, 特别是  $\text{O}_2$  的存在, 会与该类吸收剂发生氧化反应而使其失效, 从而影响 NO 的脱除效率. 烟气中的  $\text{O}_2$  不可避免, 但可通过合理选择操作条件和吸收剂, 在保证高 NO 吸收速率的条件下, 将络合吸收剂的氧化速率减小到最小程度, 提高络合吸收剂的利用效率, 减小后续生物还原过程的处理负荷. 有关络合吸收  $\text{NO}$ <sup>[2-3]</sup> 和生物还原过程<sup>[4-8]</sup> 研究较多,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 的氧化也有较多文献报道<sup>[9-11]</sup>, 但对于  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化研究较少, 且仅有的少量文献中, 其考察的操作条件范围也并非针对烟气脱氮体系选择的. 因此, 本研究在一般烟气脱氮的操作条件范围内, 考察  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化过程, 并与  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 的氧化速率进行比较, 以期对络合吸收剂的合理选择和该法的工业应用提供必要的基础数据.

## 1 材料和方法

### 1.1 实验装置和流程

在  $\Phi 50 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$  带恒温夹套的有机玻璃填料塔内, 装填  $\Phi 6 \text{ mm}$  拉西环陶瓷填料, 填料层高度 350 mm. 5 L 四口瓶作为吸收液贮槽, 放入恒温水浴中加热保温. 实验采用逆流接触氧化. 实验基本条件: 温度为  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 气体流量为  $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 吸收液量为 2.5 L, 初始  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 浓度  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸收液循环量  $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , pH = 6.5~7.0.

### 1.2 分析测试方法

$\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 浓度和总铁离子浓度的测定采用邻菲罗啉分光光度法<sup>[12]</sup>,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (NTA) 浓度为两者浓度

收稿日期: 2007-03-13

作者简介: 周作明 (1975-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事污染物治理新技术的研究. E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20706022); 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项目 (2005J027); 国务院侨办科研基金资助项目 (06QZR09).

差值. 考虑到 NTA 对邻菲罗啉络合亚铁离子的影响, 配制亚铁标准溶液时加入等摩尔的 NTA 溶液.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧体积分数对 Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化的影响

烟气中的氧是导致络合吸收剂失效的主要原因. 实验考察氧的体积分数(φ)对 Fe<sup>II</sup>(NTA) 的氧化情况, 结果如图 1 所示. 图 1 中, 曲线 1~6 对应的 φ 分别为 0%, 0.5%, 1.5%, 2.8%, 4.0% 和 6.0%. 从图 1 中可以看出, Fe<sup>II</sup>(NTA) 浓度(C) 随着氧体积分数的增加, 氧化速率不断变快. 有研究<sup>[9,12]</sup>发现, Fe<sup>II</sup>(EDTA) 在溶解氧作用下的氧化反应对于溶解氧和 Fe<sup>II</sup>(EDTA) 均为一级反应. 假定 Fe<sup>II</sup>(NTA) 的氧化对 Fe<sup>II</sup>(NTA) 和溶解氧也为一级反应, 其速率方程表示为

$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = K[\text{O}_2][\text{Fe(II)}].$$

式中, [Fe(II)] 为溶液中 Fe<sup>II</sup>(NTA) 浓度(mmol · L<sup>-1</sup>); [O<sub>2</sub>] 为溶液中的溶解氧量(mg · L<sup>-1</sup>), K 为氧化反应速率常数(min<sup>-1</sup>).

在进气 O<sub>2</sub> 体积分数恒定的时, 溶液中的溶解氧量近似认为不变, 将 K[O<sub>2</sub>] 以常数 K' 表示, 则有

$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = K'[\text{Fe(II)}].$$

对上式积分, 得到

$$\ln\{[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(II)}]_0\} = -K't.$$

对图 1 中的 Fe<sup>II</sup>(NTA) 的氧化数据处理, 以 ln([Fe(II)]<sub>0</sub>/[Fe(II)]) 对反应时间 t 作图, 发现在不同 O<sub>2</sub> 的体积分数下,

ln([Fe(II)]<sub>0</sub>/[Fe(II)]) 与 t 之间均呈线性关系, 其 R<sup>2</sup> 如表 1 所示. 表 1 中, 括号中氧体积分数为 Fe<sup>II</sup>(EDTA) 氧化实验条件<sup>[13]</sup>. O<sub>2</sub> 体积分数的变化仅对相关线的斜率有影响, 也即对反应的表现氧化速率常数 K' 产生影响. 可认为 Fe<sup>II</sup>(NTA) 在定量氧体积分数下的氧化对 Fe<sup>II</sup>(NTA) 为一级反应.

从表 1 中还可得出, K' 值与 O<sub>2</sub> 体积分数呈线性关系(R<sup>2</sup> = 0.976), 说明 Fe<sup>II</sup>(NTA) 的氧化反应对 O<sub>2</sub> 体积分数为一级, 与 Fe<sup>II</sup>(EDTA) 氧化反应的级数相同. 将 Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化速率常数与 Fe<sup>II</sup>(EDTA) 氧化速率常数相比(表 1), 发现相同实验条件下, Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化速率远大于 Fe<sup>II</sup>(EDTA) 的氧化速率常数(10 倍以上), 说明加入 NTA 后络合吸收剂中的亚铁更容易被氧化.

表 1 不同 O<sub>2</sub> 体积分数下 Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化速度常数

Tab. 1 Effect of O<sub>2</sub> concentration on Fe<sup>II</sup>(NTA) oxidation rate constant

φ/ %	开始 pH 值	结束 pH 值	K' <sub>NTA</sub> / min <sup>-1</sup>	K' <sub>EDTA</sub> / min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0.5	6.28	5.92	0.0198	-	0.985
1.5(1.2)	6.36	5.70	0.0425	0.00217	0.976
2.8	5.94	5.54	0.0540	0.00486	0.982
4.0(4.8)	5.82	5.43	0.0737	0.00876	0.976
6.0(6.8)	5.87	5.68	0.1210	0.01245	0.900

### 2.2 温度对 Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化的影响

实验考察了温度(θ) 分别为 30, 40, 50 °C 时 Fe<sup>II</sup>(NTA) 的氧化情况, 结果如图 2 所示. 由图 2 可见, 温度越高, 溶液中的化学反应越激烈, Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化速率越快. 将不同温度下的氧化曲线按照拟一级反应进行拟合, 得到表现氧化速率常数分别为 0.0539, 0.0676, 0.0817 min<sup>-1</sup>.

按一般化学反应原理, 在其他影响因素不变时, 反应速率常数 K 仅为温度 θ 的函数, 并遵循阿累尼乌斯(Arrhenius) 方程. 即

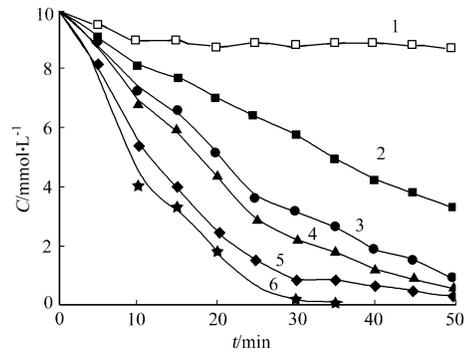


图 1 进气 O<sub>2</sub> 体积分数对 Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化的影响

Fig. 1 Effect of O<sub>2</sub> concentration on Fe<sup>II</sup>(NTA) oxidation

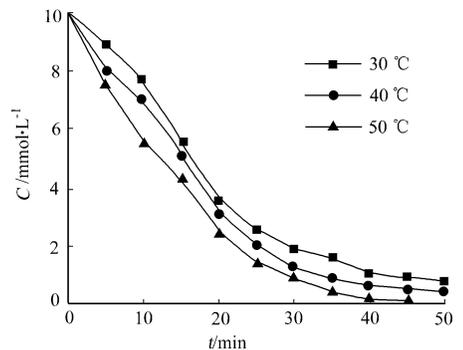


图 2 吸收液温度对 Fe<sup>II</sup>(NTA) 氧化的影响

Fig. 2 Effect of absorption solution temperature on Fe<sup>II</sup>(NTA) oxidation

$$\ln K = \ln K_0 - E_a/(R\theta).$$

上式中,  $K$  为速率常数( $\text{min}^{-1}$ );  $K_0$  为频率因子, 可近似看作常数;  $E_a$  为活化能( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  为气体常数. 将不同温度下的  $\ln K'$  与  $1/\theta$  作图, 可以得到一条直线, 其斜率  $(-E_a/R) = -2.04 \times 10^3$ . 求得  $E_a = 17.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 小于文献报道的  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 氧化的活化能  $22.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[10]</sup> 和  $27.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[13]</sup>, 这也是  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 比  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 更容易氧化的主要原因.

### 2.3 pH 值对 $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA) 氧化的影响

实验考察了初始 pH 值分别为 3.11, 4.54, 7.52, 8.92 时  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化情况, 结果如图 3 所示. 从图 3 中  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化情况可以看出, 溶液 pH 值越高,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 浓度下降越快, 氧化速率越大. 同时, 反应过程中溶液 pH 变化(图 4)表明, 初始 pH 为碱性条件下的氧化过程中, 溶液 pH 值随着  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化不断下降; 但初始 pH 值为强酸性的溶液中, 反应刚开始阶段溶液 pH 快速上升, 随后缓慢上升直至保持不变(初始 pH = 3.11 时)或缓慢下降(初始 pH = 4.54 时).

氧化过程中, 溶液 pH 值的变化可以根据  $\text{Fe}^{2+}$  和 NTA 在不同 pH 值下的结合形态来进行分析<sup>[11]</sup>. 溶液 pH 值在 6~9 范围内,  $\text{Fe}^{2+}$  与 NTA 在溶液中基本上都是以  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的形式存在; 当 pH 值小于 6 后,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 络合物不断向形成  $\text{Fe}^{2+}$  与 NTA 的方向进行, 大量游离  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 同时存在; 当 pH 值继续降低值 4 以下, 极少部分  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 与强酸下的  $\text{H}^+$  形成  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (HNTA) 络合物. 在  $\text{O}_2$  作用

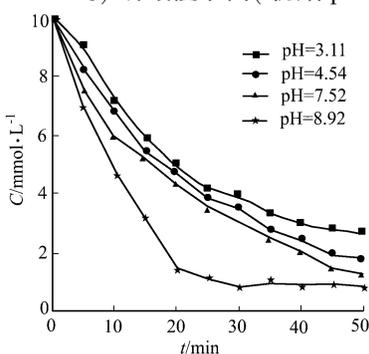


图 3 pH 值对  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 氧化的影响

Fig. 3 Effect of pH value on  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) oxidation

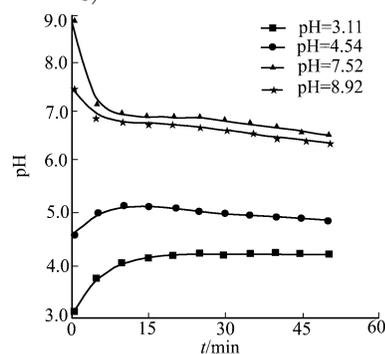


图 4  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 氧化过程中 pH 值的变化

Fig. 4 The pH change during the process of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) oxidation

下,  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化使溶液 pH 值升高, 但 pH 值大于 6 后的氧化反应 pH 值呈下降趋势, 说明  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化会导致溶液 pH 值下降. 在初始 pH 值为 3.11 的溶液中存在大量游离  $\text{Fe}^{2+}$ , 并且强酸性条件也不利于  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化. 开始一段时间, 由于  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化导致溶液 pH 的变化大于  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 氧化带来的影响, 溶液 pH 值上升较快, 而 pH 值的升高又会使  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 在溶液中存在的比例和氧化速率发生变化. 反应一段时间后, 溶液 pH 值缓慢上升直至基本不变. 在初始 pH 值为 4.54 的溶液中, 反应最初阶段溶液 pH 快速上升, 从而增大  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 在溶液中的比例, 反应一段时间后 pH 值又缓慢下降. 当初始 pH 值为 7.52 和 8.92 时,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 经 50 min 氧化后, 其最终 pH 值也大于 6, 溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  均与 NTA 形成  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA), 氧化过程中, pH 值一直下降. 由于上述原因, 导致如图 4 所示的 pH 值变化情况.

在  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 的氧化过程中, Zang 等<sup>[9]</sup> 发现, pH 值小于 3 时, 表观氧化速率随 pH 值上升而增加, 随后随 pH 值上升而下降; 当 pH 值大于 5 以后, 反应速率与 pH 值无关.

## 3 结束语

(1)  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化对  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 浓度和  $\text{O}_2$  体积分数均为一级反应, 在进气中氧的体积分数一定时,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 的氧化符合拟一级反应. 当氧体积分数从 0.5% 上升到 6.8% 时, 氧化速率常数从  $0.0198 \text{ min}^{-1}$  上升到  $0.1210 \text{ min}^{-1}$ , 比同一条件下  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 的氧化速率大 10 倍以上. (2) 温度越高, 吸收液对  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 氧化越快. 当温度从  $30^\circ\text{C}$  升高到  $50^\circ\text{C}$ , 速率常数则从  $0.0539 \text{ min}^{-1}$  增加到  $0.0817 \text{ min}^{-1}$ , 该氧化反应遵循 Arrhenius 方程, 反应活化能为  $17.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 小于  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (EDTA) 氧化活化能, 因而氧化速率更快. (3) 由于  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 氧化过程中会导致溶液 pH 值下降, 溶液 pH 值越高, 氧化越快. 当 pH 值小于 5 时, 由于溶液中游离态  $\text{Fe}^{2+}$  和络合态  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (NTA) 共存, 氧化过程中溶液

pH 值呈先升后降的趋势;而在 pH 值在 6~ 9 时,  $\text{Fe}^{2+}$  均形成  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA) 络合物,氧化过程中反应液 pH 值持续下降.

### 参考文献:

- [ 1 ] JING Guo-hua, LI Wei, SHI Yao. Removal of nitric oxide by  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (EDTA) absorption combined with microbial reduction[M]. LYON W G, et al. Proceedings of the First International Conference on Environmental Science and Technology . New Orleans: America Science Press, 2005: 554-560.
- [ 2 ] GAMBARDELLA F, ALBERTS M S, WINKELMAN J G M, et al. Experimental and modeling studies on the absorption of NO in aqueous ferrous EDTA solutions[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 4234-4242.
- [ 3 ] GAMBARDELLA F, GAL'AN S'ANCHEZ L M, GANZEVELD K J, et al. Reactive NO absorption in aqueous  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (EDTA) solutions in the presence of denitrifying micro-organisms[J]. Chem Eng J, 2006, 116: 67-75.
- [ 4 ] JING Guo-hua, LI Wei, SHI Yao, et al. Regeneration of nitric oxide chelate absorption solution by two heterotrophic bacterial strains[J]. J Zhejiang Univ SCI, 2004, 5(4): 432-435.
- [ 5 ] XU Xin-hua, CHANG Shi-ger. Removing nitric oxide from flue gas using iron(II) citrate chelate absorption with microbial regeneration[J]. Chemosphere, 2007, 67: 1628-1636.
- [ 6 ] DER MAAS V P, DE SANDT V T, KLAPWIJK B, et al. Biological reduction of nitric oxide in aqueous  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA solutions[J]. Biotechnol Prog, 2003, 19: 1323-1328.
- [ 7 ] LI Wei, WU Cheng-zhi, SHI Yao. Metal chelate absorption coupled with microbial reduction for the removal of  $\text{NO}_x$  from flue gas[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2006, 81: 306-311.
- [ 8 ] KUMARASWAMY R, VAN DONGEN U, KUENEN J G, et al. Characterization of microbial communities removing nitrogen oxides from flue gas: The BioDe $\text{NO}_x$  process[J]. Appl Environ Microbiol, 2005, 71(10): 6345-6352.
- [ 9 ] ZANG V, ELDIK R. Kinetics and mechanism of the autoxidation of iron(II) induced through chelate by ethylenediaminetetraacetate and related ligands[J]. Inorg Chem, 1990, 29(9): 1705-1711.
- [ 10 ] WUBS H J, BEENACKERS A A. Kinetics of the oxidation of ferrous chelates of EDTA and HEDTA in aqueous solution[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(11): 2580-2594.
- [ 11 ] SADA E, KUMAZAWA H, MACHIDA H. Oxidation kinetics of  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -EDTA and  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -NTA chelate by dissolved oxygen[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(7): 1468-1472.
- [ 12 ] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水分析测试方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 368-370.
- [ 13 ] 荆国华, 李 伟, 施 耀. 烟气脱氮体系中络合吸收剂的氧化还原过程[J]. 中国环境科学, 2007, 27(1): 132-136.

## Oxidation of $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA) in the Process of NO Removal

ZHOU Zuo-ming, LI Li, WEI Yan-fang

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

**Abstract:** The oxidation kinetics of  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA) by  $\text{O}_2$  in packed absorption column was investigated. The results showed that the reaction was first order to  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA) concentration and oxygen concentration respectively. The effect of temperature followed arrhenius equation and the activation energy was  $17.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , lower than that of  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (EDTA) oxidation, which caused the faster oxidation of  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA). Oxidation reaction rate increased with the increasing of pH and amount of absorption solution. The chelating complex of  $\text{Fe}^{2+}$  and NTA was dependence in solution pH value, which caused the solution pH elevation at first, and then fallen down in  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA) oxidation with an initial pH lower than 5, while the solution pH decreased continually in the oxidation process with an initial pH from 6 to 9.

**Keywords:**  $\text{Fe}^{\text{II}}$ (NTA); metal chelate absorption; NO removal from flue gas; oxidation Kinetics

(责任编辑: 黄仲一)