

文章编号: 1006-9941(2015)03-0285-06

# Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>溶液吸收 NO 气体的传质-反应过程

王 菲, 刘有智, 袁志国, 祁贵生, 焦纬洲

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

**摘 要:** 湿式氧化法在处理火炸药生产过程中产生的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)废气时存在难以快速氧化吸收 NO 的问题, 导致 NO<sub>x</sub> 吸收效率较低。为解决此问题, 在鼓泡反应器中, 采用亚铁络合物 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 作为吸收剂吸收 NO 气体, 通过考察吸收液浓度、NO 气体浓度等对吸收速率的影响, 分析了 NO 吸收的传质-反应过程, 并且推导了 NO 吸收过程的理论模型。结果表明: 在实验考察范围内, NO 吸收速率随 NO 浓度升高呈线性升高, Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 吸收 NO 是一个拟一级快速反应过程。吸收过程模型计算值与实验值的误差小于 5%, 两者的一致性较好, 可以用来描述 NO 吸收的传质-反应过程。

**关键词:** NO; Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>; 传质-反应过程; 鼓泡反应器

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.016

## 1 引 言

火炸药生产过程中排放的氮氧化物废气, 具有氧化度高(NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>大)、排放浓度高的特点, 目前主要采用湿法吸收技术对其进行治理<sup>[1-3]</sup>。但是, 由于 NO<sub>x</sub> 吸收过程中产生的低浓度 NO 气体难以快速氧化, 工业上需采用多级吸收塔串联的方式才能达到排放标准。由 NO 的氧化速率方程  $r_{\text{NO}_2} = kC_{[\text{NO}]^2}$  可知, 其氧化速率与 NO 浓度密切相关, 当 NO 浓度较低时, 氧化速率很慢, 而当 NO 浓度低于 0.1% 时, 氧化速率实际上已接近于 0<sup>[4]</sup>。于是, 国内外学者对 NO 的氧化吸收过程展开研究, 主要集中在两个方向: (1) 改变反应平衡, 如增加系统压力<sup>[5-6]</sup>; (2) 提高反应速率常数  $k$ , 即加入催化剂<sup>[7-9]</sup> 或氧化剂如 NaClO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[11]</sup>、KMnO<sub>4</sub><sup>[12]</sup> 等。然而, 这些方法由于受到操作条件和吸收剂成本等问题的限制, 在实际应用中存在一定的困难。

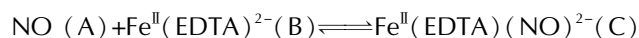
因此, 有部分学者则从另一角度出发, 采用过渡金属络合物吸收 NO 气体, NO 可与过渡金属络合物发

生配位反应而被直接吸收去除<sup>[13-15]</sup>。研究发现, 在常温常压下, 亚铁类络合物 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA) 对 NO 的络合吸收, 具有反应速率快, 吸收容量大, 且 Fe<sup>2+</sup> 对环境友好、不会造成二次污染等特点, 被认为是具有工业化应用前景的 NO 吸收剂之一<sup>[16]</sup>。但是, 目前 NO 络合反应的研究主要是对其本征动力学<sup>[17]</sup>、热力学<sup>[18]</sup> 及反应产物<sup>[19]</sup> 等方面进行探索, 鲜见其在化学反应工程范畴的基础研究。基于此, 本研究以 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 为吸收剂, 研究了其在鼓泡塔中吸收 NO 气体的传质-反应的过程, 并且建立了该吸收过程的传质-反应模型, 以期工业化放大提供指导依据。

## 2 理论基础

### 2.1 反应原理

Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 络合吸收 NO 的过程, 主要是亚铁离子提供空轨道, EDTA 配体提供孤对电子, NO 和配体一起与亚铁离子形成混配配合物。由于 NO 具有孤对电子和反键  $\pi$  轨道, 一方面, NO 将 N 原子上的孤对电子给予中心原子的空轨道形成  $\sigma$  键; 另一方面, NO 的反键  $\pi$  轨道与中心金属离子的 d 轨道重叠形成  $\pi$  键。这两方面的电子授受作用互相配合、互相促进, 从而使 NO 可以和亚铁离子形成稳定的配合物<sup>[20]</sup>。反应如下:



收稿日期: 2014-06-30; 修回日期: 2014-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(21376229), 国防火炸药青年基金(HZY06020301-11)

作者简介: 王菲(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事超重力技术在大气污染治理方面的研究。e-mail: wangfei1989freedom@163.com

通信联系人: 刘有智(1958-), 男, 教授, 主要从事超重力场中多相流传质与化学反应研究。e-mail: lyzzhongxin@126.com

## 2.2 NO 吸收模型的建立

前人的研究结果表明<sup>[21]</sup>, 上述反应是正反应为二级(对 NO 和 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>均为一级), 逆反应为一级的快速可逆反应。由文献公开的 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>吸收 NO 动力学数据可知, 在本实验操作条件下, 反应平衡常数  $k$  均为  $10^5 \sim 10^6$ <sup>[22]</sup>, 可近似认为该络合反应为不可逆反应。

根据动力学理论<sup>[23]</sup>, 上述反应的速率方程可以表示为:

$$\gamma_A = k_1 C_A^m C_B^n \quad (1)$$

已知,  $m, n$  分别为 NO(A) 和 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>(B) 的分反应级数,  $m=1, n=1$ 。则(1)式简化为:

$$\gamma_A = k_1 C_A C_B \quad (2)$$

式中,  $\gamma_A$  为 NO(A) 的反应速率,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_1$  为二级反应速率常数,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $C_A, C_B$  分别为 NO(A)、Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>(B) 的浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由于在实验过程中  $C_B \gg C_A$ , 因此在较短时间内,  $C_B$  可以近似看作常数。吸收反应按拟一级反应处理, (2)式可进一步简化为:

$$\gamma_A = k_2 C_A \quad (3)$$

式中,  $k_2$  为 NO(A) 吸收过程的拟一级反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ,  $k_2 = k_1 C_B$ 。

已知吸收液 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>(B) 对气体 NO(A) 的吸收是气-液两相间的传质过程, 根据双膜理论<sup>[24]</sup>, 作液膜厚度为  $dx$  的微元液膜体积内 A 的物料平衡计算, 建立传质-反应微分方程。

由物料平衡原理, 得:

$$-D_{A,L} \frac{dC_A}{dx} + D_{A,L} \left( \frac{dC_A}{dx} + \frac{d^2 C_A}{dx^2} dx \right) = \frac{dC_A}{dt} dx + \gamma_A dx \quad (4)$$

式中,  $D_{A,L}$  为 NO 在 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液中的扩散系数,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $dx$  为微元液膜厚度,  $\text{m}$ 。

经简化, 得:

$$D_{A,L} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{dC_A}{dt} + \gamma_A \quad (5)$$

由双膜理论可知, 液膜中进行稳定传质,  $\frac{dC_A}{dt} = 0$ ; 并将(3)式代入(5)式中, 可得吸收过程的传质-反应微分方程:

$$D_{A,L} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_2 C_A \quad (6)$$

已知 NO 的吸收为快速反应过程, NO 在进入液相主体前已在液膜内被完全反应掉, 则液相主体中

NO 的浓度  $C_{A,L}$  为 0。此时, 有如下边界条件成立:

$$x=0, C_A = C_{A,i}; \quad x=x_L, C_A = C_{A,L} = 0$$

根据此边界条件, 对(4)式求解可得 NO 在液膜内的浓度分布曲线, 并由 Fick 定律<sup>[25]</sup>, 得到 NO 的吸收速率方程:

$$N_A = -D_{A,L} \left( \frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_{A,i} \sqrt{D_{A,L} k_2}}{\tanh \left( \frac{\sqrt{D_{A,L} k_2}}{k_{A,L}} \right)} \quad (7)$$

对于快速反应, 有  $\tanh \left( \frac{\sqrt{D_{A,L} k_2}}{k_{A,L}} \right) \rightarrow 1$ , 则(7)式

可进一步转化为:

$$N_A = C_{A,i} \sqrt{D_{A,L} k_2} \quad (8)$$

式中,  $N_A$  为 NO 的吸收速率,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_{A,L}$  为 NO 在 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 中的液相传质系数,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $C_{A,i}$  为 NO 的界面浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 可由(9)式计算得到:

$$C_{A,i} = H_{A,L} \left( p_{A,G} - \frac{N_A}{k_{A,G}} \right) \quad (9)$$

式中,  $H_{A,L}$  为 NO 在 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液中的溶解度系数,  $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $p_{A,G}$  为 NO 的气相分压,  $\text{Pa}$ ;  $k_{A,G}$  为 NO 的气相传质系数,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

联立(8)和(9), 可得 NO 的吸收速率方程为:

$$N_A = \frac{p_{A,G}}{\left( \frac{1}{H_{A,L} \sqrt{D_{A,L} k_2}} + \frac{1}{k_{A,G}} \right)} \quad (10)$$

## 3 实验部分

### 3.1 实验装置及流程

实验装置如图 1 所示。NO 的吸收反应主要在鼓泡反应器中进行, 反应器高 320 mm, 内径 45 mm, 底部装有气体分布器。在实验过程中, 首先用 N<sub>2</sub> 吹扫反应装置及管路; 然后将配置好的吸收液置入鼓泡反应器中, 采用恒温夹套加热至反应所需温度并维持恒定。从气体钢瓶出来的 NO 和 N<sub>2</sub>, 通过气体流量计控制气体流量, 配成不同浓度的 NO 气体。混合气体通过缓冲瓶, 经充分混合后, 进入鼓泡反应器与吸收液发生反应, 最后经出气口排出。反应器进出口 NO 浓度采用气体分析仪进行测定, 测量后的气体经吸收净化后排入大气。

### 3.2 吸收液的配置

实验过程所需的吸收液主要是 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>, 浓度为  $0.01 \sim 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液主要采用分析纯的硫酸亚铁 (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 和乙二胺四

乙酸二钠(Na<sub>2</sub>EDTA)以 1:1 的摩尔比配置。为了防止 Fe<sup>II</sup> 的氧化,吸收液在 N<sub>2</sub> 保护下采用脱气水配置到所需浓度。通过添加 NaOH 改变溶液的 pH 值,实验所用吸收液的 pH 值在 7.0 左右。

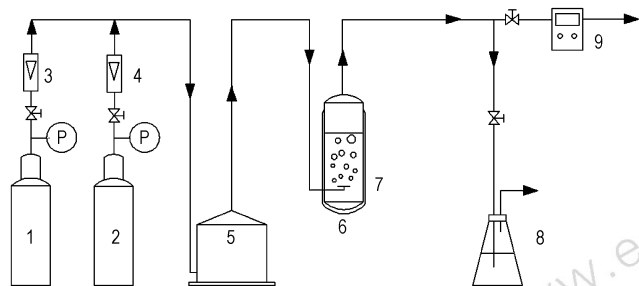


图 1 实验流程图

1—NO 钢瓶, 2—N<sub>2</sub> 钢瓶, 3, 4—气体流量计, 5—气体缓冲罐, 6—鼓泡反应器, 7—恒温夹套, 8—尾气吸收瓶, 9—NO 气体检测仪

Fig. 1 Flow diagram of experimental set-up

1—NO gas cylinder, 2—N<sub>2</sub> gas cylinder, 3, 4—gas meter, 5—gas buffer tank, 6—bubbling reactor, 7—temperature jacket, 8—tail gas absorption bottle, 9—NO gas detector

### 3.3 分析方法

实验采用凯恩综合烟气分析仪(KM9106)测定进出口 NO 的浓度。该分析仪是基于化学手段对气体组分进行测定的,其原理是利用化学反应引起的离子量和电流变化,来对被测量气体成分进行分析。

NO 的吸收效率  $\eta$  与吸收速率  $N_A$  分别按式(11)与式(12)计算。

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (11)$$

$$N_A = \frac{\eta C_{in} Q}{M_A a V} \quad (12)$$

式中,  $\eta$  为吸收率, %;  $C_{in}$ 、 $C_{out}$  分别为进出口 NO 浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $Q$  为气体流量,  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $M_A$  为 NO 的相对分子质量;  $a$  为相界比表面积,  $\text{m}^{-1}$ ;  $V$  为吸收液体积,  $\text{mL}$ 。

### 3.4 物性参数与传质参数测定

研究 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液吸收 NO 气体的气液传质及化学反应问题,需确定 NO 的物性参数及鼓泡反应器的传质系数。NO 在溶液中的溶解度系数  $H_{A,L}$ 、液相扩散系数  $D_{A,L}$ 、气相扩散系数  $D_{A,G}$  可由文献[26]或化工数据手册查得。NO 的液相传质系数  $k_{A,L}$ 、气相传质系数  $k_{A,G}$  以及气液比相界面积  $a$ , 可用已知动力学参数的经典化学法结合 Danckwerts<sup>[27]</sup> 标绘理论

进行测定。

## 4 结果与讨论

### 4.1 反应级数

#### 4.1.1 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液浓度对 NO 吸收速率的影响

实验温度为 20℃, NO 的初始浓度为 268, 562, 725  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$  时, 考察 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液浓度 ( $C_B$  为 0.01 ~ 0.05  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 对吸收速率 ( $N_A$ ) 的影响, 结果如图 2 所示。

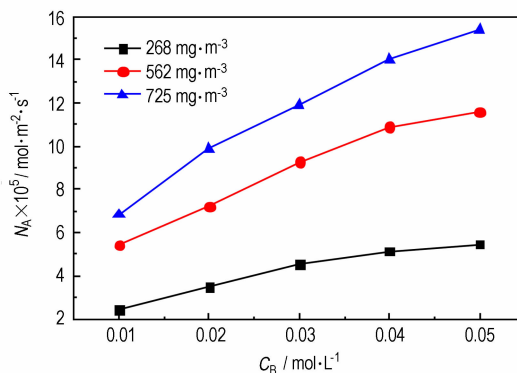


图 2 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液浓度对吸收速率的影响

Fig. 2 Effect of Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> solution concentration on the absorption rate

从图 2 可以看出, NO 吸收速率随 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液浓度的增大而增大。这是因为, 当液相中 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 浓度增大, 则会使 NO 的吸收容量增大, 并提高了吸收过程的传质推动力, 从而使吸收速率加快。另外, 从 NO 吸收速率方程(10)可知, NO 吸收速率与拟一级反应速率常数  $k_2$  有关,  $k_2$  为二级反应速率常数  $k_1$  与吸收液浓度  $C_B$  的乘积, 由 Arrhenius 定律可知, 当反应温度确定时,  $k_1$  为定值,  $k_2$  随  $C_B$  的增大而增大, NO 吸收率随  $k_2$  的增大而增大。

为了进一步确定吸收液浓度对 NO 吸收反应的影响, 在不同 NO 浓度下, 分别对 NO 吸收速率与 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 浓度取对数并作图, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在不同 NO 浓度条件下,  $\ln N_A$  与  $\ln C_B$  可近似为直线, 相关系数均为 0.99, 且斜率均接近 0.5, 验证了在 Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 络合吸收 NO 的反应中, Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 的反应级数为 1。

#### 4.1.2 NO 气体浓度对 NO 吸收速率的影响

实验温度为 20℃, Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup> 溶液的初始浓度为 0.01, 0.02, 0.04  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 考察气体中 NO 浓度 ( $C_A$  为 200 ~ 1400  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的改变对吸收速率

( $N_A$ ) 的影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, NO 吸收速率随 NO 气相浓度的增大而增大。这是因为当 NO 浓度增大时, 气相中 NO 的分压增大, 化学吸收过程的传质推动力增大, NO 的吸收速率加快。从 NO 吸收速率方程(10)亦可知, 气相中 NO 的分压与 NO 吸收速率呈正相关, 增大 NO 气相分压可以使吸收速率加快。

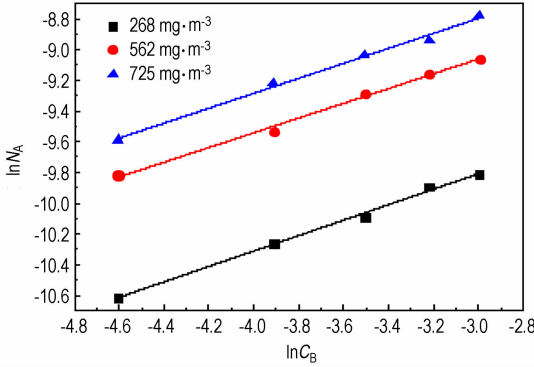


图 3 NO 吸收速率对吸收液浓度的对数图

Fig. 3 A logarithmic diagram of NO absorption rate vs. absorption liquid concentration

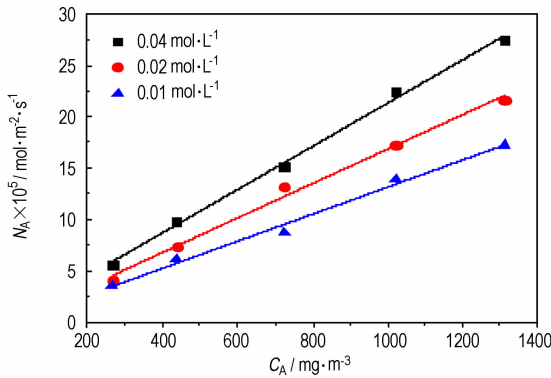


图 4 NO 气体浓度对吸收速率的影响

Fig. 4 Effect of NO concentration on the absorption rate

为了进一步确定 NO 浓度对吸收反应的影响, 在不同的  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$  浓度下, 分别对 NO 吸收速率与 NO 气液界面浓度取对数并作图, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 在不同吸收液浓度条件下,  $\ln N_A$

与  $\ln C_{A,i}$  近似为直线, 线性相关系数均在 0.99 以上, 且直线斜率均接近 1。以上结果表明, NO 吸收过程对于 NO 的界面浓度  $C_{A,i}$  表现为拟一级反应。这与前述 NO 吸收速率方程(10)推导过程中, NO 的吸收为拟一级反应的预测结果一致。

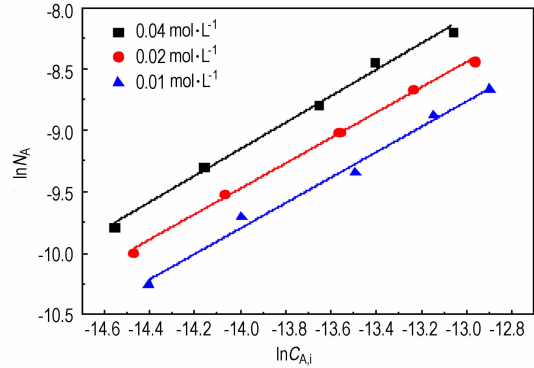


图 5 NO 吸收速率对 NO 界面浓度的对数图

Fig. 5 A logarithmic diagram of NO absorption rate vs. NO interfacial concentration

### 4.2 反应动力学区域

在化学吸收过程中, 常用八田数  $Ha$  (Hatt number) 来衡量化学反应速率与传质速率的相对大小, 通过  $Ha$  值可以判断反应所属的动力学区域。当  $Ha > 3$  时, 气体吸收属于快速反应。对于不同级数的反应,  $Ha$  的表达式不同。前述已验证了 NO 的吸收过程为拟一级反应, 则  $Ha$  可由式(13)计算。

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{A,L} k_2}}{k_{A,L}} \quad (13)$$

式中,  $k_2$  为 NO 吸收过程的拟一级反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $D_{A,L}$  为 NO 在  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$  溶液中的扩散系数,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_{A,L}$  为 NO 在  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$  中的液相传质系数,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

确定实验操作条件为气体流量  $Q = 2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 吸收液体积  $V = 200 \text{ mL}$ , 温度  $T = 293 \text{ K}$ 。吸收体系的相关参数见表 1。

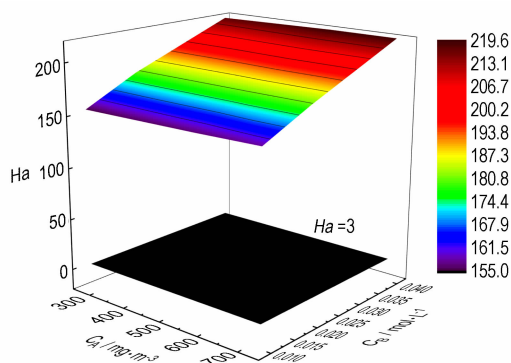
在实验考察范围内, 不同  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$  浓度和 NO 气相浓度条件下对应的  $Ha$  值, 结果如图 6 所示。

表 1 NO 的物性参数及传质参数

Table 1 Physical parameters and mass transfer parameters of NO

parameter	$H_{A,L}^{1)}$ / $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{pa}^{-1}$	$D_{A,L}^{2)}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{A,G}^{3)}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{A,L}^{4)}$ / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{A,G}^{5)}$ / $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$a^6)$ / $\text{m}^{-1}$
value	$2.37 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-9}$	$8.62 \times 10^{-2}$	$4.17 \times 10^{-4}$	$6.42 \times 10^{-6}$	28.37

Note: 1) solubility coefficient; 2) liquid diffusion coefficient; 3) gas diffusion coefficient; 4) liquid phase mass transfer coefficient; 5) gas phase mass transfer coefficient; 6) gas-liquid contact area.

图6 不同条件下的  $Ha$  值Fig.6  $Ha$  value under different conditions

由图6可知,在不同的Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>浓度和不同NO气相浓度条件下,均有 $Ha \gg 3$ 。结果表明,Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>与NO的络合吸收属于快速反应。对于一个拟一级快速反应过程,化学反应速率远大于传质速率,气液扩散传质是络合吸收NO过程中的控制步骤,吸收速率主要受气液相传质系数、传质比表面积等影响。由吸收速率方程(11)可知,NO吸收速率与气相传质系数 $k_{A,G}$ 呈正相关,增大气相传质系数可以提高NO的吸收速率。另外,推导的方程为单位气液接触面的吸收速率,所以增大气液相界面面积也可以提高NO的总吸收速率。因此,在后续NO络合吸收技术的研究中,采用气相传质系数大、气液接触面积大的反应设备更有利于低浓度NO的吸收。

#### 4.3 吸收速率方程的验证

根据前述推导的NO吸收速率方程(10)可知,NO的吸收速率与NO气相浓度(分压)为线性关系。图7为NO吸收速率实验值与计算值随不同NO浓度的变化关系。

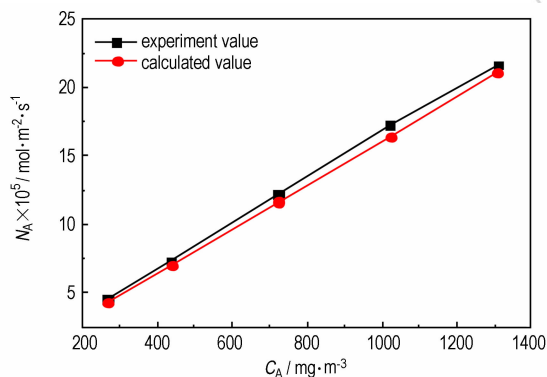


图7 NO吸收速率的实验值与计算值对比

Fig.7 Comparison of the experimental values and calculated values of NO absorption rate

从图7可看出,当NO浓度变化时,NO吸收速率的计算值均较实验值小,这可能是因为计算中采用的拟一级反应速率常数 $k_2$ 较实际值小,但两者均呈线性变化,且误差在5%以内。因此,NO吸收速率方程(10)可以用来描述NO吸收的传质-反应过程,并指导NO络合吸收反应器的选型与设计。

## 5 结论

在本实验考察范围内,Fe<sup>II</sup>(EDTA)<sup>2-</sup>络合吸收NO的过程是一个拟一级快速反应过程。建立的吸收速率方程理论值与实验值一致,可以作为NO络合吸收反应器选型与设计的依据。

#### 参考文献:

- [1] 李鹏,刘有智,李裕,等. 旋转填料床-氢氧化钠法治理火炸药行业的氮氧化物尾气的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 277-280. LI Peng, LIU You-zhi, LI Yu, et al. Research on treatment of nitrogen oxides in explosive industry by rotating packed bed with NaOH solution[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 277-280.
- [2] 顾永祥, 谭天恩. 氢氧化钠水溶液吸收氮化物传质-反应过程[J]. 高校化学工程学报, 1990, 4(2): 157-166. GU Yong-xiang, TAN Tian-en. Absorption by NaOH aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 1990, 4(2): 157-166.
- [3] 于景阳, 韩莉果, 张卫江, 等. 规整填料塔吸收NO<sub>x</sub>过程的模拟和实验[J]. 天津大学学报, 2005, 38(9): 780-785. YU Jing-yang, HAN Li-guo, ZHANG Wei-jiang, et al. Simulation and experiment of NO<sub>x</sub> absorption in structured packing columns[J]. *Journal of Tianjin University*, 2005, 38(9): 780-785.
- [4] Hupen B, Kenig E Y. Rigorous modeling of NO<sub>x</sub> absorption in tray and packed columns[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(22): 6462-6471.
- [5] 陈曦, 李玉平, 韩婕, 等. 加压条件下氮氧化物的水吸收研究[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 84-86. CHEN Xi, LI Yu-ping, HAN Jie, et al. Study of pressurized absorption of nitrogen oxides in water[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2009, 32(4): 84-86.
- [6] 景香顺, 郑楠, 迟正平, 等. 加压条件下稀硝酸吸收氮氧化物的实验研究[J]. 火炸药学报, 2011, 34(6): 34-37. JING Xiang-shun, ZHENG Nan, CHI Zheng-ping, et al. Experimental study on pressurized absorption of nitrogen oxides by dilute nitric acid[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2011, 34(6): 34-37.
- [7] Jang B W L, Spivey J J, Kung M C, et al. Low-temperature NO<sub>x</sub> removal for flue gas clean up[J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11(2): 299-306.
- [8] Adapa S, Gaur V, Verma N. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber (ACF) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 116(1): 25-37.
- [9] Qi G S, Gatt J E, Yang R T, et al. Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe-exchanged zeolites Pre-

- pared by sublimation of  $\text{FeCl}_3$  [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 226(1): 120–128.
- [10] Chien T W, Chu H. Removal of  $\text{SO}_2$  and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous  $\text{NaClO}_2$  solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2000, B80: 43–57.
- [11] LIU Yang-xian, ZHANG Jun. Photochemical oxidation removal of NO and  $\text{SO}_2$  from simulated flue gas of coal-fired power plants by wet scrubbing using  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 3836–3841.
- [12] Chu B Y, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of  $\text{SO}_2$  and NO from flue gas with  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  solution [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275: 127–135.
- [13] Weisweiler W, Blumhofer R, Estermann W T. Absorption of nitrogen monoxide in aqueous solutions containing sulfite and transition-metal chelates such as  $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA,  $\text{Fe}(\text{II})$ -NTA,  $\text{Co}(\text{II})$ -Trien and  $\text{Co}(\text{II})$ -Treten [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 1986, 20: 155–166.
- [14] Chien T W, Hsueh H T, Chu B Y, et al. Absorption kinetics of NO from simulated flue gas using  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA solutions [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, 87: 300–306.
- [15] Sada E, Kumazawa H, Hikosaka H. A Kinetic study of absorption of nitrogen oxide (NO) into aqueous solutions of sodium sulfite with added iron(II)-EDTA chelate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1986, 25(3): 386–390.
- [16] ZHANG Liang-liang, WANG Jie-xin, SUN Qian, et al. Removal of nitric oxide in rotating packed bed by ferrous chelate solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 624–629.
- [17] Pham E K, Chang S G. Removal of NO from flue gases by absorption to an Iron(II) thiochelate complex and subsequent reduction to ammonia [J]. *Nature*, 1994, 369: 139–141.
- [18] Littlejohn D, Chang S G. Kinetics study of ferrous nitrosyl complexes [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86: 537–540.
- [19] Shi Y, Littlejohn D, Chang S G. Kinetics of NO absorption in aqueous iron(II) bis(2,3-dimer-capto-1-propanesulfonate) solution using a stirred reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(5): 1668–1672.
- [20] 王莉, 赵伟荣, 吴忠标. 金属络合吸收剂在湿法脱硝中的应用 [J]. 环境工程学报 2007, 1(2): 88–93.  
WANG Li, ZHAO Wei-rong, WU Zhong-biao. Application of metal complexes absorption in wet NO<sub>x</sub> absorption system [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(2): 88–93.
- [21] Hishinuma Y, Kaji R. Reversible binding of NO to  $\text{Fe}(\text{II})$  EDTA [J]. *Bulletin of Chemical Society Japan*. 1979, 52(10): 2863–2865.
- [22] Demmink J F, Beenackers A A C M. Absorption of nitric oxide into aqueous solutions of ferrous chelates accompanied by instantaneous reaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997, 36: 4914–4927.
- [23] 许越. 化学反应动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
XU Yue. Chemical reaction kinetics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [24] 叶庆国. 分离工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 134–139.  
YE Qing-guo. Separation Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 134–139.
- [25] 钟秦, 陈迁乔, 王娟, 等. 化工原理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 267–280.  
ZHONG Qin, CHEN Qian-qiao, WANG Juan, et al. The principle of Chemical Engineering [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2009: 267–280.
- [26] Gambardella F, Alberts M S, Winkelman J G. Experimental and modeling studies on the absorption of NO in aqueous ferrous EDTA solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 4234–4242.
- [27] YE Qun-feng. Gaseous mercury absorption from simulated flue gas [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006: 42–58.

## Mass Transfer-Reaction Process of NO Gas Absorbed by $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ Solution

WANG Fei, LIU You-zhi, YUAN Zhi-guo, QI Gui-sheng, JIAO Wei-zhou

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** NO is difficult to be rapidly oxidized and absorbed in the wet oxidation method used in the treatment of the  $\text{NO}_x$  exhaust gases produced in the production process of propellants and explosives, which cause the low absorption rate. To solve this problem, ferrous complex  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$  (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA) was used as the absorbent of NO in a bubbling reactor. The effects of absorbing solution concentration and NO gas concentration on the absorption rate were investigated. The mass transfer-reaction process of NO absorption was analyzed. The theoretical model describing the NO absorption process was derived. Results show that, under experimental conditions, the absorption rate increases linearly with the increase of NO concentration, and the NO absorbed by  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$  is a pseudo first-order reaction process. The error between calculated values obtained by absorption process model and experimental ones is within 5%, both have good consistency, which can be used to describe the mass transfer-reaction process of NO absorbed by  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$  solution.

**Key words:** nitric oxide;  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ ; mass transfer reaction process; bubbling reactor

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.016