燃烧科学与技术
Journal of Combustion Science and Technology
2017，23（2）：147-152
DOI 10.11715/rskxjs.R201605009

烟气调质过程中天然碱的碳酸化特性

罗浩东，张淑慧，张立强，王志强，崔　琳，董　勇
（山东大学燃煤污染物减排国家工程实验室，山东省能源碳减排技术与资源化利用重点实验室，济南 250061）

摘　要：在常压固定床反应实验台上，研究了烟气调质天然碱过程中天然碱的碳酸化特性，考察反应前后天然碱表面形态的变化以及反应温度、CO_2 和水分体积分数对天然碱碳酸化反应的影响，并借助失活模型对天然碱的碳酸化过程进行了反应动力学模拟. 结果表明：碳酸化反应后天然碱表面形态发生明显变化，反应后天然碱结构疏松，内部孔隙增多；反应温度的降低提高了天然碱碳酸化的反应速率常数，使得天然碱的碳酸化反应加快，反应温度分别为 50 ℃、60 ℃和 70 ℃时，天然碱的转化率分别为 50%、31% 和 24%；随着水分体积分数的增加天然碱的转化率迅速增加，当水分体积分数为 4% 时，天然碱的最高转化率仅为 10%，而当水分体积分数为 20% 时，最高转化率可达 52%；CO_2 体积分数的增加也显著提高了反应速率常数，促进碳酸化反应的进行；失活模型均能较好地模拟天然碱的碳酸化过程，其相关系数均大于 95%.

关键词：天然碱；烟气；CO_2；碳酸化；失活模型
中图分类号：TQ531.9　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1006-8740（2017）02-0147-06

Carbonation Behavior of Trona During Flue Gas Conditioning Process

Luo Haodong，Zhang Shuhui，Zhang Liqiang，Wang Zhiqiang，Cui Lin，Dong Yong
（National Engineering Laboratory for Coal-Fired Pollutants Emission Reduction，Key Laboratory of Energy Carbon Reduction and Resource Utilization of Shandong Province，Shandong University，Jinan 250061，China）

Abstract：The carbonation behavior of trona during flue gas conditioning process was evaluated in a fixed-bed reactor. The effect of temperature，CO_2 and H_2O on the conversion reaction was investigated，and the structural change of trona particles was also considered. The results show that the structure varies as the carbonation reaction proceeds. Trona particle is initially nonporous and then begins to crack. The conversion of trona to $NaHCO_3$ increases with the decrease of reaction temperature. In the case of 50 ℃，60 ℃ and 70 ℃，the carbonation conversion of trona is 50%，31% and 24%，respectively. The conversion of trona increases with the increase of water vapor. In the case of 4% water content，the conversion is 10%，while in the case of 20% water content，the reaction conversion reaches 52%. The CO_2 content has the same effect on carbonation reaction. The deactivation model was used to explain the kinetics of the carbonation of trona. The model showed good agreement with the experimental data obtained from the conversion reaction of trona to $NaHCO_3$，with the average correlation coefficient of 0.95.

Keywords：trona；flue gas；CO_2；carbonation；deactivation model

收稿日期：2016-05-09.
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51206097）.
作者简介：罗浩东（1991—　　），男，硕士，286885962@qq.com.
通讯作者：张立强，男，博士，讲师，zhlq@sdu.edu.cn.

随着烟气脱硝工艺的大量应用，烟气中 SO_3 的含量将明显增加，SO_3 的控制迫在眉睫[1-2]. 通常在烟气中喷入碱性吸收剂实现 SO_3 的脱除[3]，钙基吸收剂是常用的物质，但存在利用率低的问题，而钠基吸收剂具有较高的反应活性，能提高吸收剂的利用率，降低吸收剂用量. 因此笔者提出利用钠基吸收剂脱除 SO_3 的工艺. 常用的钠基吸收剂为碳酸钠、碳酸氢钠和天然碱（$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$）. 研究表明，在相同条件下，$NaHCO_3$ 比 Na_2CO_3 具有更高的脱硫效率和吸收剂利用率[4]，其原因在于在烟气中 $NaHCO_3$ 会分解为 Na_2CO_3，在分解过程中，由于二氧化碳和水分的逸出使得反应物呈多孔结构，增加了反应面积[5-6]，能使吸收剂利用率提高 40%. 但 $NaHCO_3$ 价格是 $Ca(OH)_2$ 的 3 ~ 4 倍，成本因素限制了 $NaHCO_3$ 的应用[7]. 天然碱为一种天然物质，我国已发现天然碱矿 15 处，储量近 3 亿吨[8]，其价格与 $Ca(OH)_2$ 相当. 这为天然碱喷射脱除 SO_3 技术在我国的工业应用提供了优势，但仍存在吸收剂利用率低的问题. 如果能利用 CO_2 与天然碱进行反应，将天然碱转化为碳酸氢钠，将能显著提高吸收剂的利用率，降低系统的运行费用[9]. 脱硫后净烟气的主要成分为 N_2、O_2（5% ~ 8%）、CO_2（10% ~ 15%）、H_2O（5% ~ 15%），温度为 50 ~ 70 ℃. 适于用来调质天然碱，使烟气中的 CO_2 与天然碱反应，促使天然碱向 $NaHCO_3$ 转化.

目前对于烟气调质天然碱的研究尚不深入，对其反应特性及反应动力学模型的研究鲜有报道. 因此本文研究了典型烟气成分条件下烟气中 CO_2 与天然碱的反应特性，并借助气固反应模型模拟了其反应动力学过程.

1　实验

1.1　实验材料

实验中所用天然碱为高纯天然碱（99.9%），颗粒粒径范围 0 ~ 100 μm，其成分分析如表 1 所示.

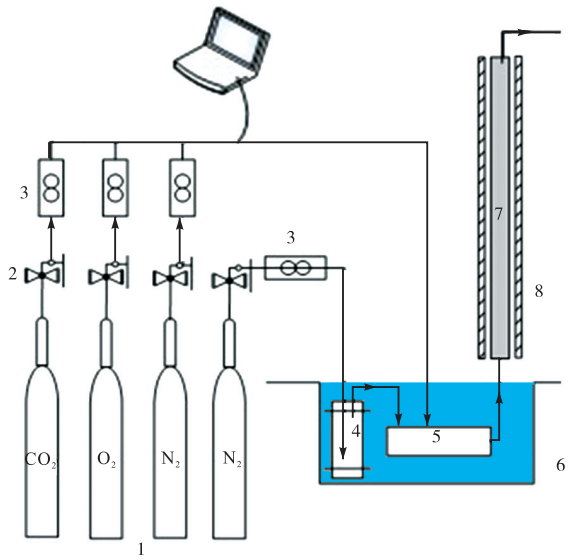
表 1　天然碱的化学组成

组成	质量分数/%
Na_2CO_3	46.9
$NaHCO_3$	37
H_2O	16
其他	<0.1

1.2　实验装置与条件

天然碱的碳酸化调质实验在恒温固定床反应器上进行，实验系统如图 1 所示. 由 N_2、O_2、CO_2 和 H_2O 组成模拟烟气，N_2、O_2、CO_2 由气瓶供给，流量均由质量流量计（Sevenstar CS200）精确控制，H_2O 由 N_2 冲击恒温水浴进行携带，通过控制恒温水浴的温度及 N_2 流量调整 H_2O 的含量. 气体混合均匀后进入反应器，从混合器出口到反应器入口管路由电加热带加热，保证水分不凝结. 实验开始前，用便携式傅里叶红外光谱仪测试了反应器出口水蒸气含量. 当设定水蒸气含量（体积分数）为 12% 时，所测得的水蒸气含量如图 2 所示，水蒸气含量的误差在 1% 以内.

固定床反应器由玻璃管制成，内径为 15 mm，高度为 500 mm，在距反应器底部 250 mm 处设置玻璃砂芯用于支撑反应物；反应器外部为电加热装置，具有程序控温的功能，实现反应温度的精确控制，温度的误差为 ± 1 ℃.



1—气瓶；2—减压阀；3—质量流量计；4—增湿器；5—混合器；6—恒温水浴；7—反应器；8—加热装置

图 1　常压碳酸化固定床反应器

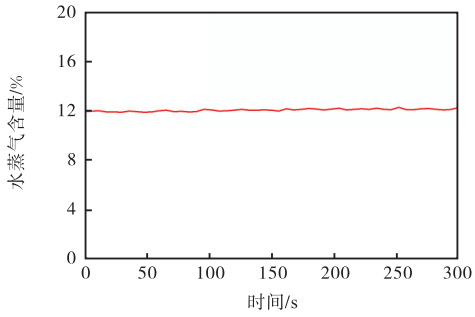


图 2　水蒸气含量的验证

采用双指示剂方法对反应前后天然碱中碳酸钠和碳酸氢钠的成分进行滴定[10]，根据滴定结果计算天然碱的转化率：

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中：X 为天然碱的转化率；m_1 为反应前天然碱中 Na_2CO_3 的物质的量；m_2 为反应后天然碱中 Na_2CO_3 的物质的量.

2 实验结果与分析

2.1 天然碱的碳酸化反应

干态条件下，天然碱在 57 ℃以下比较稳定，57 ~ 160 ℃时逐渐转化为中间产物 $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$ 和 $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$[11-12]，160 ℃以上天然碱热解为碳酸钠[6]. 碳酸氢钠分解为碳酸钠的温度为 100 ~ 180 ℃[13]，因此理论上天然碱向碳酸氢钠转化的最佳温度为 57 ~ 100 ℃. 天然碱碳酸化的反应为

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3$$

该反应为放热反应[14]，因此低温、高水分含量和 CO_2 含量是推进该反应的关键因素[15]. Bertos 等[16]研究指出，天然碱的矿物组成以及自由水分是天然碱碳酸化反应的影响因素，同时天然碱的粒径、比表面积、孔结构以及对 CO_2 的渗透性对 CO_2 的扩散和反应产生影响. Johannesson 等[17]认为当天然碱的比表面积较低时，需要更低的反应温度才能使碳酸化反应进行得更为彻底. 在本实验中，选取的反应温度为 50 ~ 70 ℃.

2.2 反应时间对天然碱碳酸化反应的影响

图 3 为反应时间对天然碱转化率的影响（反应气氛为：CO_2 体积分数 10%，H_2O 体积分数 12%）. 如图 3 所示，天然碱与 CO_2 的反应可以分为快速反应阶段和慢速反应阶段，CO_2 首先向天然碱颗粒表面扩散，然后在天然碱表面与之发生反应，同时通过天然碱颗粒表面的空隙向内部扩散进行反应，该阶段为化学反应控制阶段；随着反应的进行，天然碱表面形态发生变化，且天然碱表面形成反应产物层，导致有效反应活性位减少，减缓了天然碱碳酸化反应的进行. 因此前 30 min CO_2 与天然碱的反应较快，之后随着反应时间的增加，转化率小幅逐渐上升.

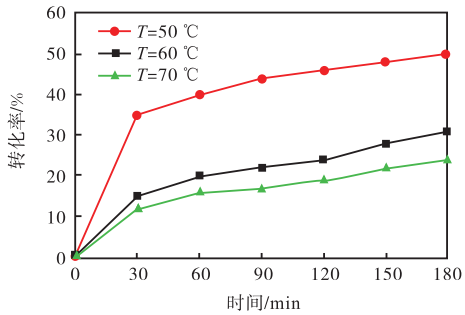


图 3 反应时间对天然碱转化率的影响

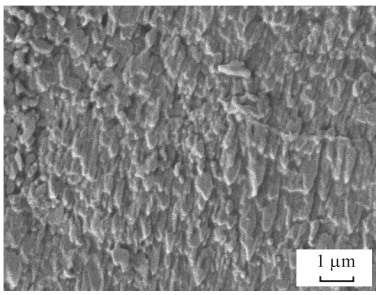
2.3 反应动力学特性分析

一般情况下气固多相反应可以用式（2）表示：

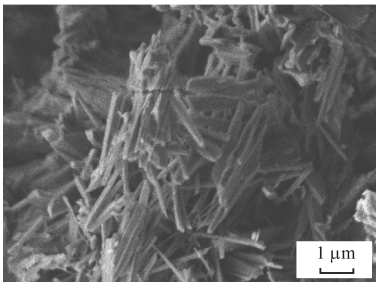
$$A(g) + bB(s) \rightarrow dD(s) \tag{2}$$

式中：A 为气相反应物；B 为固相反应物；D 为固相产物；b 和 d 为化学计量数.

在对气固反应进行动力学分析中，最常用的是缩核模型和等效颗粒模型，但文献[8]指出天然碱与 CO_2 反应过程的进行，天然碱的表面形态发生明显变化，因此天然碱的表面活性位也可能发生变化. 图 4 为天然碱碳酸化反应前后的扫描电镜图片，可以看出，反应前，天然碱表面由无数细小晶体组成，结构致密，孔隙较少. 而反应后，天然碱结构变得疏松，内部孔隙增多，结构也变得不规则. 对于颗粒表面结构发生明显变化的化学反应，缩核模型模拟值与实验结果差别较大[18]，而活性位失活模型具有良好的适用性. 现有文献表明，失活模型能较好地模拟非催化气固反应过程[19-21].



（a）反应前



（b）反应后

图 4 天然碱碳酸化反应前后扫描电镜图片

在活性位失活模型中，活性位的变化可用 a 表示：

$$\frac{dX}{dt} = ka \tag{3}$$

式中：k 为反应速率常数；t 为反应时间.

$$-\frac{da}{dt} = k_d a \tag{4}$$

式中 k_d 为失活速率常数.

对式（3）和（4）进行积分可以得到：

$$a = e^{-k_d t} \tag{5}$$

$$X=\frac{k}{k_d}(1-e^{-k_d t}) \tag{6}$$

用失活模型对天然碱的碳酸化反应进行模拟，模拟结果与实验结果的对比如图 5 所示（反应气氛为 CO_2 体积分数 10%，H_2O 体积分数 12%），可见在不同的反应温度条件下，模拟结果与实验结果具有良好的相似性，因此天然碱与烟气中 CO_2 反应的动力学过程可以用失活模型进行模拟.

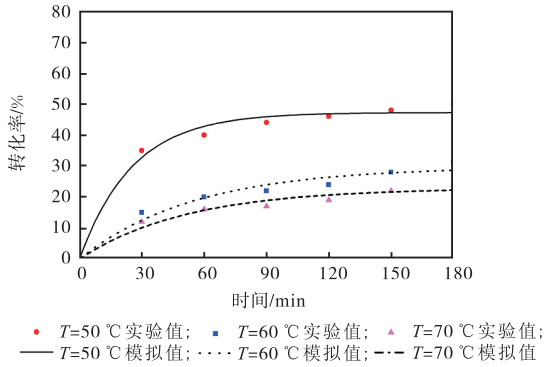


图 5　失活模型拟合结果与实验结果对比

失活模型的相关系数和反应动力学常数见表 2，可以看出失活模型模拟的相关系数均大于 95%. 此外，表观反应速率常数和活性位失活常数均随着温度的降低而增加，因此温度的降低显著提高了天然碱碳酸化的反应速率，但随着反应的进行，活性位迅速衰减，反应速率上升趋势变缓.

表 2　不同反应温度天然碱碳酸化的反应动力学常数

反应温度/℃	相关系数	k/k_d	k_d	k
50	98.29	47.27	0.039 30	1.857 7
60	95.90	29.75	0.019 35	0.575 7
70	95.80	22.92	0.018 38	0.421 3

2.4　反应温度对天然碱碳酸化反应的影响

对于 CO_2 与天然碱的反应，温度产生重要的影响，根据现有研究结果，天然碱及其反应产物在高于 70 ℃时可能会发生分解，建议反应温度不超过 75 ℃，因此本实验中选取的最高反应温度为 70 ℃. 实验和模拟结果如图 6 所示（反应气氛为：CO_2 体积分数 10%，H_2O 体积分数 12%），不同反应温度下反应速率不同，由于 CO_2 与天然碱的反应为放热反应，因此随着反应温度的降低，反应速率加快. 反应温度为 50 ℃，180 min 后天然碱的转化率可达 50%，当反应温度为 70 ℃时，180 min 反应转化率仅为 24%. 依据表 2，温度的降低提高了反应速率常数，使得天然碱的碳酸化反应加快.

2.5　水分体积分数的影响

图 7 为水分体积分数对天然碱转化率的影响（温度 60 ℃，CO_2 体积分数 10%）. 在 CO_2 与天然碱的反应过程中，水分是必需的反应物质，因此水分体积分数对反应产生重要影响. 如图 7 所示，随着反应时间的增加，天然碱的转化率增加，反应产物中碳酸氢钠的含量增加，当水分体积分数为 4% 时，反应 180 min 后天然碱的最高转化率仅为 10%，随着水分体积分数的增加相同反应时间后天然碱的转化率迅速增加，当水分体积分数为 15% 时，最高转化率可达 36%. 根据失活模型的拟合结果可以看出，不同水分体积分数条件下，失活模型均能较好地模拟天然碱的碳酸化过程. 由表 3 可知，水分体积分数对碳酸化过程影响较大，随着水分体积分数的增加，反应速率常数迅速增加，反应加快.

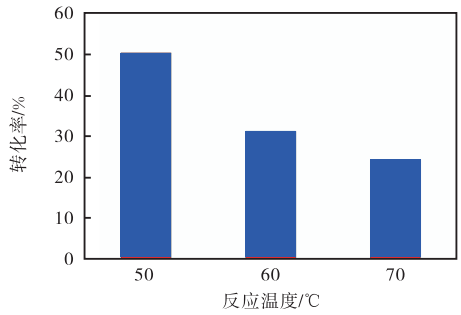


图 6　反应温度对天然碱转化率的影响

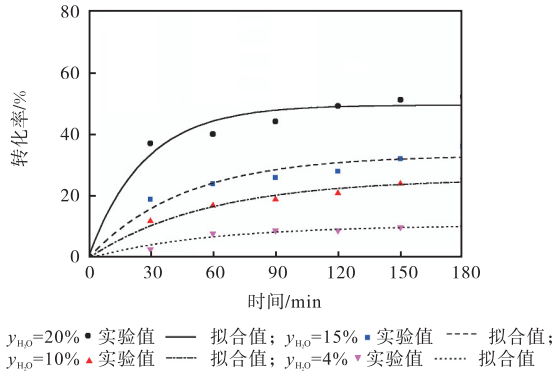


图 7　水分体积分数对天然碱转化率的影响

表 3　不同水分体积分数下天然碱碳酸化的反应动力学常数

H_2O 体积分数/%	相关系数	k/k_d	k_d	k
20	96.65	49.33	0.037 57	1.853 3
15	95.12	33.18	0.021 85	0.724 9
10	97.76	25.67	0.017 46	0.448 2
4	95.51	10.71	0.017 40	0.186 4

2.6　CO_2 体积分数的影响

图 8 为不同 CO_2 体积分数条件下烟气对天然碱的调质特性，CO_2 是气态反应物，也是影响气固反应的主要物质（温度 60 ℃，H_2O 体积分数 15%）. 根据实验和模拟结果，CO_2 含量的增加提高了反应速率，

提高了天然碱的转化率. 此外，由表 4 可见，CO_2 的影响与温度和水分体积分数的影响不同之处在于，随着 CO_2 含量的增加，反应速率常数增加，表明碳酸化反应加快，转化率提高；但活性位失活速率常数变化不明显，因此 CO_2 体积分数变化时，天然碱碳酸化反应主要受 CO_2 扩散的控制.

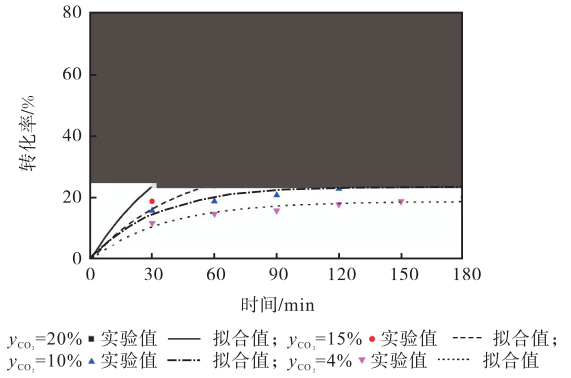


图 8　CO_2 体积分数对天然碱转化率的影响

表 4　不同 CO_2 体积分数下天然碱碳酸化的反应动力学常数

CO_2 体积分数/%	相关系数	k/k_d	k_d	k
20	98.90	46.84	0.023 88	1.119 0
10	96.97	32.28	0.023 65	0.763 4
6	98.00	23.83	0.024 24	0.577 6
2	97.70	18.99	0.024 06	0.456 9

3　结　论

（1）天然碱碳酸化反应初期由化学反应控制，反应速率较快；之后随着反应的进行，天然碱表面形态发生变化，有效反应活性位减少，减缓了天然碱碳酸化反应的进行，天然碱的转化率小幅上升.

（2）反应温度的降低提高了天然碱碳酸化的反应速率常数，使得天然碱的碳酸化反应加快，反应温度分别为 50 ℃、60 ℃和 70 ℃时，天然碱的转化率分别为 50%、31%和 24%；随着水分体积分数的增加天然碱的转化率迅速增加，当水分体积分数为 4%时，天然碱的最高转化率仅为 10%，而当水分体积分数为 20%时，最高转化率可达 52%；CO_2 体积分数的增加也显著提高了反应速率常数，促进碳酸化反应的进行.

（3）碳酸化反应前后，天然碱表面形态发生明显变化，反应后天然碱结构疏松，内部孔隙增多；失活模型均能较好地模拟天然碱的碳酸化过程，其相关系数均大于 95%. 动力学模拟结果显示，活性位失活速率常数受反应温度和水分含量的影响显著，但与 CO_2 的体积分数变化相关性不大；CO_2 体积分数变化时，天然碱的碳酸化反应主要受 CO_2 扩散的影响.

参考文献：

[1] 吴　宁，宋　蔷，李水清，等. SCR 烟气脱硝过程中 SO_2 和 SO_3 的测量[J]. 煤炭转化，2006，29(2)：84-87.
Wu Ning，Song Qiang，Li Shuiqing，et al. Measurement of SO_2 and SO_3 in SCR flue gas denitrification [J]. *Coal Conversion*，2006，29(2)：84-87(in Chinese).

[2] Srivastava R K，Miller C A，Erickson C，et al. Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants [J]. *J Air Waste Manag Assoc*，2004，54(6)：750-762(in Chinese).

[3] 常景彩，董　勇，王志强，等. 燃煤烟气中 SO_3 转换吸收特性模拟实验[J]. 煤炭学报，2010，35(10)：1717-1720.
Chang Jingcai，Dong Yong，Wang Zhiqiang，et al. Simulation experiment of SO_3 conversion and absorption characteristics in coal-fired flue gas[J]. *Journal of China Coal Society*，2010，35(10)：1717-1720(in Chinese).

[4] Erdos E，Mocek K，Lippert E，et al. Application of the active soda process for removing sulphur dioxide from flue gases[J]. *JAPCA*，1989，39(9)：1206-1209.

[5] Keener T C，Davis W T. Study of the reaction of SO_2 with $NaHCO_3$ and Na_2CO_3[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*，1984，34(6)：651-654.

[6] 赵传文，陈晓平，赵长遂. 碳酸氢钠分解的热重分析研究[J]. 燃烧科学与技术，2009，15(2)：135-140.
Zhao Chuanwen，Chen Xiaoping，Zhao Changsui. Thermogravimetric analysis of sodium bicarbonate decomposition[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*，2009，15(2)：135-140(in Chinese).

[7] Wu Changfa，Khang Soon-Jai，Keener Tim C，et al. A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization [J]. *Advances in Environmental Research*，2004，8(3/4)：655-666.

[8] 戴连荣，贺占海，张玉萍. 中国天然碱工业发展近况[J]. 纯碱工业，2005(6)：10-12.
Dai Lianrong，He Zhanhai，Zhang Yuping. Recent developments of China trona [J]. *Soda Ash Industry*，2005(6)：10-12(in Chinese).

[9] Cho K J，Keener T C，Khang S J. A study on the conversion of trona to sodium bicarbonate [J]. *Powder Technology*，2008，184(1)：58-63.

[10] 武汉大学. 分析化学实验[M]. 北京：高等教育出版社，1991.
Wuhan University. *Analytical Chemistry Experiment* [M]. Beijing，Higher Education Press，1991(in Chi-

nese).

[11] Gartner R S, Witkamp G J. Wet calcining of trona and bicarbonate in a mixed solvent [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, S237-239(237): 2199-2204.

[12] Ekmekyapar A, Ersahan H, Yapici S. Nonisothermal decomposition kinetics of trona [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(1): 258-262.

[13] Heda P K, Dollimore D, Alexander K S, et al. A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate [J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 255: 255-272.

[14] Dogan M, Guldur C, Dogu G, et al. Soda ash production from trona in a spray dryer [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 68(2): 157-162.

[15] Walton J C, Bin-Shafique S, Smith R W, et al. Role of carbonation in transient leaching of cementitious waste-forms [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(8): 2345-2349.

[16] Bertos M F, Simons S J R, Hills C D, et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(3): 193-205.

[17] Johannesson B, Utgenannt P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(6): 925-931.

[18] Guldur C, Dogu G, Dogu T. Kinetics of trona sulfur dioxide reaction [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2001, 40(1): 13-18.

[19] Gullett B, Jozewicz W, Stefanski L A. Reaction kinetics of Ca-based sorbents with HCl [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(11): 2437-2446.

[20] Yasyerli N, Dogu T, Dogu G. Deactivation model for textural effects of kinetics of gas-solid noncatalytic reactions "char gasification with CO_2"[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(11): 2523-2528.

[21] Balci S, Dogu G, Dogu T. Structural variations and a deactivation model for gasfication of coal [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1987, 26(7): 1454-1458.