

烧结法赤泥对晋城无烟煤灰熔融特性的影响

张文玲

(新疆建设职业技术学院工程管理学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 本文分别研究了向晋城无烟煤(JC)煤灰中掺入不同比例的烧结法赤泥1[#]和烧结法赤泥2[#],对混合灰样熔融特性的影响。结果表明,当向JC煤灰中掺入15%的烧结法赤泥1[#]或30%的烧结法赤泥2[#]时可以使JC煤灰熔点降到1350℃以下,使JC达到液态排渣的要求。根据对煤灰和赤泥中化学成分以及灰中矿物质演变分析做出以下推测,添加烧结法赤泥能降低JC煤灰熔点的主要原因是高温下生成了低熔点的霞石(Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂)和生成了低共熔化合物铁橄榄石(Fe₂SiO₄)与铁尖晶石(Fe₂Al₂O₄)、钙黄长石(Ca₂Al₂Si₂O₇)与钙长石(CaAl₂Si₂O₈)。

关键词: 无烟煤; 烧结法赤泥; 灰熔融特性; 熔融机理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.06.023

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2018)06-0111-05

赤泥,也称红泥,是制铝工业产生的一种工业废渣。烧结法赤泥中的主要矿物组成有β-硅酸二钙、霞石、方解石、α-型水化氧化铝和铝酸三钙等^[1-2]。赤泥中含有大量的碱性氧化物,包括氧化铁、氧化铝、氧化钙、氧化钛等。由于铝土矿的成分以及生产工艺的不同,致使在用铝土矿作为原料生产氧化铝时所产生的废渣赤泥的成分也各不相同^[3]。一般平均每生产1t氧化铝,附带产生1.0~2.0t赤泥。全世界每年产生的赤泥约7000万t,中国作为世界第4大氧化铝生产国,每年产生的赤泥为3000万t以上^[4]。大量赤泥的产生对经济发展、环境安全和人民生活带来了一定的影响。目前,赤泥的处理方式主要为堆存,这不但消耗巨额经费,而且大量土地被占用,严重污染环境,尤其是赤泥中的大量碱性物质渗入地下、流向河表,造成地下、地表水污染,使水的pH值升高,对地表生物的生存和人类的饮水健康带来严重威胁。目前,研究人员对赤泥的利用进行了一系列的探索,并开发了多种利用,例如:利用赤泥生产水泥、砖、加气混凝土砌块、赤泥路面

基层材料、新型功能性材料和硅钙复合肥等^[5]。但是相对于赤泥巨大的排放量,有限的利用率仍然不能减缓赤泥给社会、环境带来的沉重负担。所以寻找一种充分高效的赤泥回收利用方法是现阶段有关研究学者的一个重要课题。

1 试验部分

1.1 试验仪器与原料

1.1.1 试验原料

空气干燥基的晋城无烟煤,记作JC;糊精(分析纯),高熔点石墨粉(分析纯),烧结法赤泥1[#],烧结法赤泥2[#]。

1.1.2 试验仪器

101-2A型电热鼓风干燥箱,SX2-5-12TP型箱式电阻炉,灰锥模型,坩埚、称量瓶、灰皿;高速万能粉碎机FW-1000,电子天平ESJ180-4,ALHR-2型智能灰熔点测试仪。

1.2 煤质分析

将粉碎后粒径在0.200mm以下的煤样按照GB/T 212-2008中的缓慢灰化法进行灰化。将煤样

收稿日期: 2017-07-05; 改回日期: 2017-08-31

作者简介: 张文玲(1966-),女,副教授,主要从事建筑工程、工程管理工作。

沿石英蒸发皿壁均匀的铺展一定的厚度，送入炉温不超过 100℃ 的马弗炉恒温区中，关上炉门并使炉门留有合适距离的缝隙，约 1 h 后关闭炉门。马弗炉应在不少于 30 min 的时间内升温至 500℃，并在

此温度下保持 30 min 左右。继续升温到 (815 ± 10)℃，并在此温度下灼烧 1 h。取出灰样保存于干燥器中，用 X-射线荧光仪 (XRF) 分析煤灰、烧结法赤泥的化学成分及组成，结果见表 1。

表 1 样品的化学成分 / %
Table 1 The chemical composition of the samples

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
JC	47.00	33.55	7.99	5.16	1.60	2.92	0.85	0.38	0.46	0.01
烧结法赤泥 1 [#]	24.82	5.28	6.29	46.64	1.28	0.59	4.35	0.18	2.56	0.37
烧结法赤泥 2 [#]	24.46	5.89	6.25	46.55	0.99	0.53	4.26	0.17	2.29	0.35

1.3 混合灰样的制备

分别将烧结法赤泥 1[#]、2[#] 用高速万能粉碎机粉碎至 -0.200 mm，分别按赤泥 5%、10%、15%、20%、25%、30% 的比例用分析天平称取适量的灰样和赤泥，并进行充分的混合备用。

1.4 灰熔融温度测定

按照 GB/T219-2008 制备灰锥和测定灰熔融特性温度。首先配制一定浓度的糊精悬浮液，用糊精悬浮液对混合灰样进行充分的润湿搅拌，用灰锥模型制备灰锥。然后使用 ALHR-2 型智能灰熔点测试仪在高熔点石墨粉制造的弱还原性气氛下测定灰样的熔融温度：在 900℃ 之前采用 15℃ /min 的升温速率，在 900℃ 之后采取 5℃ /min 的升温速率。当炉膛温度升至 1500℃ 时停止试验。根据灰锥的变形情况，读取灰样的熔融温度。包括变形温度 (DT)、软化温度 (ST)、半球温度 (HT)、流动温度 (FT)^[6]，JC 煤灰、烧结法赤泥 1[#]、2[#] 的灰熔融特性温度如表 2。

表 2 样品的灰熔融特性温度
Table 2 The sintering temperature of the samples

样本	DT/℃	ST/℃	HT/℃	FT/℃
JC	>1500	>1500	>1500	>1500
烧结法赤泥 1 [#]	1304	1320	1345	1358
烧结法赤泥 2 [#]	1315	1341	1372	1381

2 结果与分析

2.1 烧结法赤泥 1[#] 对晋城无烟煤灰熔融特性的影响

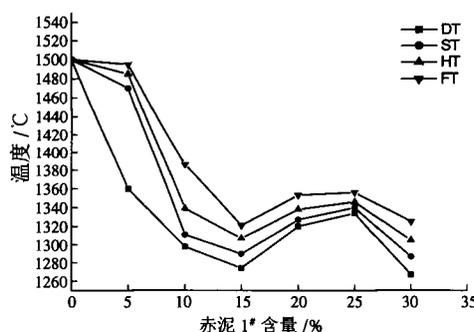


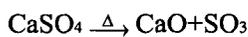
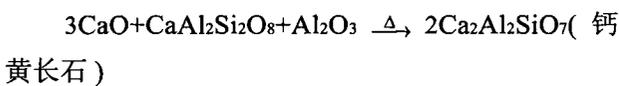
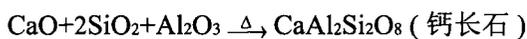
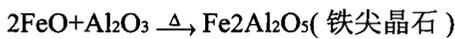
图 1 烧结法赤泥 1[#] 对 JC 煤灰熔融特性的影响
Fig. 1 The effect of 1[#] sintering red mud on JC coal ash melting characteristics

由图 1 可知，烧结法赤泥 1[#] 的添加量与灰熔点的变化成非线性关系。随着 JC 煤灰中烧结法赤泥 1[#] 的含量增加，JC 煤灰的灰熔融特性温度呈现先降低后升高再降低的变化规律。当 JC 煤灰中的烧结法赤泥 1[#] 的含量在 0 ~ 15% 时，JC 煤灰的灰熔融特性温度下降十分明显。并且在烧结法赤泥 1[#] 含量为 15% 的时候出现温度极小值，此时 FT < 1350℃，达到了液态排渣的要求。当烧结法赤泥 1[#] 在 JC 煤灰中的含量继续增加到 15% ~ 20%、20% ~ 25% 时，JC 煤灰的灰熔融特性温度显著升高。但随着烧结法赤泥 1[#] 含量的增加，升高趋势明显变缓。当 JC 煤灰中的烧结法赤泥 1[#] 含量继续升高，JC 煤灰的灰熔融特性温度再次出现下降的趋势，DT 的下降幅度在 70℃ 左右。

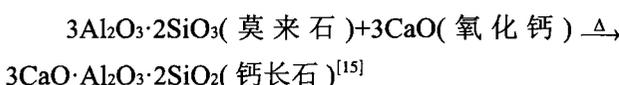
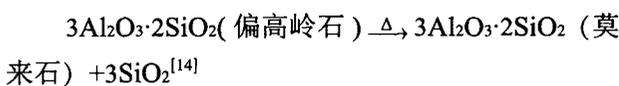
由表 1 可知，JC 煤灰中含有大量的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 矿物质，而烧结法赤泥 1[#] 中含有一定量的 Na₂O。由此做出推测，在 JC 煤灰中的烧结法赤泥 1[#] 的含量为 0 ~ 15% 时，JC 煤灰熔融特性温

度出现大幅度下降的现象是因为生成了低熔点的霞石 ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)。烧结法赤泥 1# 中含有一定量的 Fe_2O_3 。 Fe_2O_3 在石墨制造的弱还原性气氛下被还原成 FeO ，由此做出推测， FeO 在高温下与煤灰中的 SiO_2 等铝硅酸盐反应生成铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 和铁尖晶石 ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) 等低共熔化合物^[7]。在 JC 煤灰和烧结法 1# 赤泥中分别存在一定量和大量能使灰熔点降低的碱性助熔物质 CaO ，并且随着温度升高煤灰中的矿物质石膏发生分解，也生成一定量的助熔物质 CaO 。并且在 JC 煤灰和烧结法赤泥 1# 中含有大量的 SiO_2 ，由此推测 CaO 和 SiO_2 生成了低熔点的硅酸盐^[23]。在 JC 煤灰中含有一定量的莫来石，由此做出推测，在高温下，煤灰中的矿物质与氧化钙反应生成的铝钙硅酸盐，可生成低温共熔物钙黄长石 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) 和钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)，从而使得煤灰熔点下降^[8]。

此阶段发生的化学反应主要为：



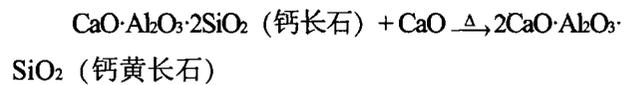
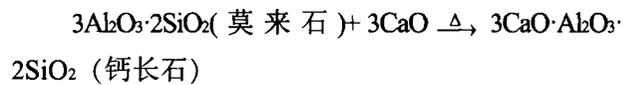
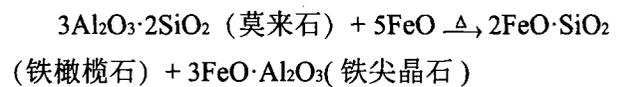
随着烧结法赤泥 1# 在 JC 煤灰中的含量继续增加到 15% ~ 25% 时，JC 煤灰熔融温度显著升高。烧结法赤泥 1# 中含有使灰熔点升高的酸性物质 TiO_2 和 Al_2O_3 。而 JC 煤灰中的矿物质主要有耐熔的石英、偏高岭石、莫来石和金红石和助熔的石膏、酸性斜长石、硅酸钙和赤铁矿。此阶段发生的化学反应主要为：



当 JC 煤灰中的烧结法赤泥 1# 的含量增加到

25% ~ 30% 时，JC 煤灰熔融特性温度呈明显的下降趋势。由于矿物质演变生成一定量的莫来石，在弱还原性气氛中 Fe_2O_3 主要以 FeO 的形式存在，所以做出推测，莫来石和 FeO 反应生成了低共熔化合物铁橄榄石 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 和铁尖晶石 ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)^[26]，莫来石和钙长石分别与 CaO 反应生成了低共熔化合物钙长石 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 和钙黄长石 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)，是 JC 煤灰熔融特性温度下降的主要原因。

此阶段发生的化学反应主要为：



2.2 烧结法赤泥 2# 对晋城无烟煤灰熔融特性的影响

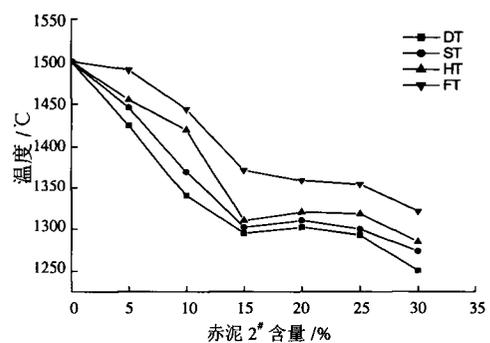


图 2 烧结法赤泥 2# 对 JC 煤灰熔融特性的影响

Fig. 2 The effect of 2# sintering red mud a JC on coal ash melting characteristics

由图 2 可知，烧结法赤泥 2# 的添加量与灰熔点的变化成非线性关系。随着 JC 煤灰中的烧结法赤泥 2# 的含量增加，JC 煤灰熔融特性温度呈现先下降后缓慢升高再下降的变化规律。当 JC 煤灰中的烧结法赤泥 2# 的含量在 0 ~ 15% 时，JC 煤灰熔融特性温度出现大幅度下降的现象，DT、HT、ST 的下降幅度均在 200℃ 左右，FT 的下降幅度约在 120℃ 左右。当 JC 煤灰中的烧结法赤泥 2# 的含量在 15% ~ 20% 时，JC 煤灰的灰熔融特性温度出现小幅度升高。当 JC 煤灰中的烧结法赤泥 2# 的含量在 20% ~ 30% 时，

JC 煤灰熔融特性温度出现小幅度下降, FT 的下降幅度在 50℃ 左右。在烧结法赤泥 2* 的含量在 30% 时, FT<1350℃, 达到了液态排渣的要求。

烧结法赤泥 1*、2* 具有极其相似的化学组成。对比图 1、2 可知, 两种赤泥对 JC 煤灰熔融特性的影响又十分相似。因此, 可以认为两个过程具有相似的矿物演变机理。分析如下:

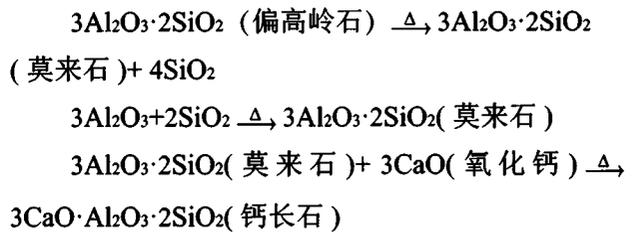
当 JC 煤灰中的赤泥含量在 0 ~ 15% 时 JC 煤灰熔融特性温度大幅度降低。JC 煤灰中含有大量的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 矿物质, 而烧结法赤泥 2* 和 JC 煤灰中均含有一定量的 Na₂O。由此做出推测, 此阶段 JC 煤灰熔融特性温度出现明显下降的现象是因为生成了低熔点的霞石 (Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂)。烧结法赤泥 1* 中含有一定量的 Fe₂O₃, 其在弱还原性气氛下被还原成 FeO, 由此做出推测, FeO 在高温下与煤灰中的 SiO₂ 等铝硅酸盐反应生成铁橄榄石 (Fe₂SiO₄) 和铁尖晶石 (Fe₂Al₂O₄) 等低共熔化合物。在 JC 煤灰和烧结法 1* 赤泥中分别存在一定量和大量能使灰熔点降低的碱性助熔物质 CaO。并且在 JC 煤灰和烧结法赤泥 1* 中含有大量的 SiO₂, 由此推测 CaO 和 SiO₂ 生成了低熔点的硅酸盐。在 JC 煤灰中含有一定量的莫来石, 由此做出推测, 在高温下, 煤灰中的矿物质与氧化钙反应生成的铝钙硅酸盐, 可形成低温共熔物钙黄长石 (Ca₂Al₂Si₂O₇) 和钙长石 (CaAl₂Si₂O₈), 从而使得煤灰熔点下降。

此阶段发生的化学反应主要为: Na₂O+Al₂O₃·2SiO₂ Δ, Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂ (霞石)
2FeO+SiO₂ Δ, Fe₂SiO₄ (铁橄榄石)
2FeO+Al₂O₃ Δ, Fe₂Al₂O₅ (铁尖晶石)
CaSO₄ Δ, CaO+SO₃
SiO₂+CaO Δ, CaO·SiO₂ (硅钙石)
CaO+2SiO₂+Al₂O₃ Δ, CaAl₂Si₂O₈ (钙长石)
3CaO+CaAl₂Si₂O₈+Al₂O₃ Δ, 2Ca₂Al₂SiO₇ (钙黄长石)

由图 2 可知, 当 JC 煤灰中烧结法赤泥 2* 的含量在 15% ~ 20% 时, JC 煤灰熔融特性温度只出现了不明显的上升, 升幅在 10℃ 以内。相比图 1,

升温幅度明显降低。

这一阶段发生的化学反应主要有:



3 结 论

(1) 分别添加一定量的烧结法赤泥 1*、2*, 均能使 JC 煤灰熔融特性温度下降的要求。当烧结法赤泥 1* 的添加量为 15% 或烧结法赤泥 2* 的添加量为 30% 时, 均能使 JC 煤流动温度 FT 降到 1350℃ 以下, 达到气流床气化液态排渣的要求。

(2) 赤泥能使 JC 煤灰熔融特性温度下降的机理在于矿物发生以下化学反应: 在高温条件下, 混和灰样中 SiO₂、Al₂O₃ 和 Na₂O 反应生成了低熔点的霞石 (Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂); FeO 和 SiO₂ 等铝硅酸盐反应生成了低共熔的铁橄榄石 (Fe₂SiO₄) 和铁尖晶石 (Fe₂Al₂O₄); 煤灰中的矿物质与氧化钙反应生成铝钙硅酸盐, 生成了低共熔的钙黄长石 (Ca₂Al₂Si₂O₇) 和钙长石 (CaAl₂Si₂O₈)。

参 考 文 献 :

[1] 厉克. 节能减排: 煤企闯出新天地 [J]. 中国煤炭工业, 2007 (7): 7-8.
[2] 刘昌俊, 李文成, 周晓燕, 等. 烧结法赤泥基本特性的研究 [J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 739-742.
[3] 刘奋照, 王中慧, 薛玫, 等. 赤泥利用及提炼钨综述 [J]. 广东学报, 2015, 42(5): 56-58.
[4] 刘福刚. 赤泥综合利用技术应用回顾与展望 [J]. 化学工程师, 2011(6): 45-46, 59.
[5] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国赤泥综合利用分析 [J]. 过程工程学报, 2010, 10(z1): 264-270.
[6] 周亚明, 汪文梅. 安徽煤混煤灰熔点特性研究 [J]. 化学工业与工程技术, 2010, 31(6): 20-22.
[7] 刘勇晶, 郭延红, 刘胜华. 煤灰成分对煤灰熔融特性的影响 [J]. 煤炭转化, 2013, 36 (1) : 68-71.
[8] 许会军. 准确测定煤灰熔融性影响因素的分析 [J]. 煤质技术, 2015, 1: 40-42.

Effect of the Red Muds on Ash Fusion Characteristics of Jincheng Coal

Zhang Wenling

(School of Engineering Management, Xinjiang Vocation and Technical College of Construction, Urumqi, Xinjiang, China)

Abstract: Jincheng anthracite (JC) is a high ash fusion temperature (AFT) coal, which does not meet the requirements of slagging in entrained flow gasifier. In this paper the effect of two red muds were on AFT of JC. was studied. Results showed that when the two red muds ratio were 15% (1[#]) and 30%(2[#]) respectively, the mixed ash AFT decreased below 1350 ℃ , meeting the requirement of slagging. The mixed ash fusion mechanism was investigated from chemical composition of coal ash and red mud and mineral evolution in high temperature. With the addition of red muds, the formation of low melting point mineral nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), fayalite (Fe_2SiO_4), spinel (Fe_2SiO_4), gehlenite ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), calcium feldspar ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) and their low melting point eutectics lead to a decrease in AFT of JC mixed ash .

Keywords: Jincheng anthracite; Red mud; Ash fusion characteristics; Fusion mechanism

////////////////////////////////////
(上接 121 页)

Preparation and Properties of Lightweight Ceramsite with Quarry Mud

Zhang Wenjun¹, Luo Shunfa², Xia Chaoke³, Sun Wenhui², Li Weiming², Dai Xiaoyun², Yao Yifan³

(1.Low Carbon Energy Institute,China University of Mining and Technology,Xuzhou Jiangsu,China;

2.School of Chemical Engineering & Technology,China University of Mining and Technology,Xuzhou Jiangsu, China;3.Huzhou Xinkaiyuan Detritus Co.Ltd, Huzhou Zhejiang, China)

Abstract: To verify the possibility of using quarry mud producing lightweight ceramsites, investigate the influences of sintering factors on the characteristics of ceramsites and additives' mechanisms of effect, four formula were designed with quarry mud ,carbide slag and fine coal were used as raw materials, the ceramsites were calcined according to orthogonal experiment with L9(34),ceramsites' mineral composition, compressive strength and microstructure were analyzed with XRD, pressure testing machine, and digital microscope respectively. It was shown that the properties of ceramsites is remarkably influenced by calcined temperature in the range of 1100~1200℃ , calcined time in 5 ~ 15 min have increased influence on the compress strength of ceramsites with the gas generation ability improvement; With 10% ~ 20%wt carbide slag mix in quarry mud ,the alkalitrophy improved, the mineral alteraton smoothly; Add 10 to 15%wt of the fine coal,ceramsites contraction can be avoid on the condition of calcined temperature and calcined time not lower than 1150℃ and 5 min respectively; With 10% fine coal and 10% carbide slag add ,ceramsites' sintered temperature lowered.

Keywords: Quarry mud; Carbide slag; Fine coal; Calcined system;Hightweight Ceramsite