



两种赤泥对宁夏煤灰熔融温度的影响

温艳

(宁夏工商职业技术学院能源化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。在宁夏煤中按照一定比例分别添加拜耳赤泥和烧结赤泥, 研究这两种不同的赤泥对宁夏煤灰熔融温度的影响, 采用 Factsage 软件研究了灰熔融温度改变机理。实验结果表明, 宁夏煤灰矿物质中含有大量的莫来石, 导致其煤灰的灰熔点较高, 向其中加入赤泥能够有效地降低煤灰熔点。随着拜耳赤泥添加量的增加, 煤灰中的莫来石的成分逐步减少, 而钙长石与钠长石逐步增多, 降低了煤灰的熔融温度。随烧结赤泥添加量的增加煤灰中莫来石的含量逐渐减少, 长石的含量逐渐增多。赤泥使宁夏煤灰熔融温度降低的主要原因是由于赤泥中的碱性氧化物与煤灰中的酸性氧化物发生反应生成了低熔点的矿物质以及这些矿物质之间相互作用生成了低温共熔物。

关键词: 冶金工程; 赤泥; 灰熔融温度; 宁夏; 煤灰; 低温共熔物

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.021

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 06-0141-05

煤灰的熔融特性是气化用煤煤炭燃烧、炉体设计以及排渣方式的一项重要评价指标, 在高温下其熔融过程非常复杂^[1-4]。宁夏煤直接用于气化将面临“结渣和堵渣”的问题, 常采用的重要措施为配煤或在煤灰中添加助熔剂。配煤是当前稳定煤质、提高气化炉效率、改善煤灰熔融特性最安全和最经济的方法, 然而对于配煤无法达到工艺要求时, 还需要添加助熔剂以改变其灰熔融特性。使用助熔剂改变煤灰的熔融特性也是一种切实可行的方法, 向煤中添加石灰石、钙铁系助熔剂及其复配物其能够有效的降低其灰的熔融特性^[5]。从环境保护方面考虑, 使用工业废弃物尤其是赤泥为添加剂降低煤灰熔融温度一是对这些污染物进行了二次利用, 节约原料成本, 二是对于保护环境尤其积极的作用^[6]。

赤泥又称红泥, 具有强碱性且成分复杂, 是从铝土矿提取氧化铝后排出的工业废弃物。根据其生产方式的不同, 可分为拜耳法赤泥和烧结法赤泥。烧结法赤泥由于其流程复杂、能耗大, 一般可获得低品位的氧化铝, 故而去产量很低; 而

拜耳法赤泥能够获得更高质量的氧化铝。据不完全统计, 每生产 1 t 的氧化铝的同时, 就会产出 1~2 t 的赤泥, 目前我国的赤泥年排放量超过 3000 万 t。目前, 国内对赤泥的处置方法主要为露天存放, 不仅占用大量的土地资源, 还会导致地下水以及土壤的严重污染。而暴露在大气中的赤泥还会形成粉尘, 影响空气质量, 严重的影响了生态环境和人类自身的发展^[7-8]。如何既安全又环保的处置大量赤泥引起了国内外学者的广泛关注^[9]。

目前, 国内采用赤泥调控煤灰熔融温度的研究还比较少。本文研究的内容是在宁夏煤中按照一定比例分别添加拜耳赤泥和烧结赤泥, 研究这两种不同的赤泥对宁夏煤灰熔融温度的影响, 为调控宁夏煤灰熔融温度以及规模化利用工业废弃物提供一定的理论和现实指导。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

ZDHR-3 型灰熔融特性测定仪; SX2-5-12TP 型

收稿日期: 2021-04-24

基金项目: 2020 年度宁夏高等学校科学研究项目: 碱土金属修饰的 CuFe_2SO_4 复合载体煤/生物质化学链气化制氢特性研究 (NGY2020154)

作者简介: 温艳 (1977-), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为煤化工工艺。

箱式电阻炉；101-2A 型电热鼓风干燥箱；ESJ180-4 型电子天平；拜耳赤泥；烧结赤泥。宁夏煤（灰分、挥发分、水分及固定碳工业分析结果分别为：22.16%、34.10%、8.69%、70.04%）。

1.2 灰样制备

将拜耳赤泥、烧结赤泥和宁夏煤灰粉碎研磨至粒度在 0.10 mm 以下作为试样。将马弗炉升温至 95 °C 左右，不超过 100 °C，将称取定量试样的石英坩埚放入。为使马弗炉保持自然通风状态，

将炉门微微打开，其缝隙开度不大于 15 mm，以 27 °C/min 左右的升温速率，将马弗炉的温度升高到 805~825 °C 后，稳定保持 2.5 h，待样品灼烧至质量变化低于千分之一后取出。冷却约 5 分钟后及时称样品制备溶液，采用常规国标方法（GB/T 1574-2007《煤灰成分分析方法》）来分析宁夏煤灰和赤泥的成分，其分析结果见表 1。向煤灰中分别添加质量含量为 5%、10%、15%、20%、25% 的赤泥，研磨混合均匀制成混合灰。

表 1 宁夏煤灰及赤泥成分分析/%

Table 1 Compositional analysis of coal ash and red mud in Ningxia

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅
宁夏煤灰	47.43	37.69	3.19	2.74	0.28	0.27	0.30	0.79	1.17	0.14
拜耳赤泥	33.29	27.74	8.89	15.40	0.64	0.17	7.01	0.97	5.49	0.40
烧结赤泥	36.11	5.79	6.78	41.09	1.78	0.27	2.83	0.87	4.10	0.38

1.3 灰熔点测定

把灰样用 0.1 g/mL 的糊精水悬浮液调制之后制成三角灰锥。采用 ZDHR-3 型号的灰熔融特性测定仪测量其灰熔点。记录灰锥加热过程的四个特征温度。变形温度 DT，软化温度 ST，半球温度 HT，流动温度 FT。

1.4 煤灰成分的热力学计算

采用 FactSage7.0 软件 Equilib 模型中的 Normal 算法，选用 FToxid 数据库在还原性气氛下进行热力学反应平衡计算。压力设定为 0.1 MPa，计算温度 900~1 600 °C 且温度间隔为 50 °C。

2 结果与讨论

2.1 赤泥对煤灰熔融温度的影响

煤经高温加压气化灼烧后留下的残留物称之为灰分，灰分组成十分复杂，含量差别非常大，灰分的灰熔点受灰分中的金属氧化物等无机化合物影响。煤灰随温度的升高开始融化、变形、流动，通常将煤灰软化时的温度作为煤的灰熔点。SiO₂ 熔融状态温度为 1 710 °C，煤灰中的 SiO₂ 大多数含量都很高，大约在 30%~60% 之间，SiO₂ 通常情况下当其含量大于 40% 时，SiO₂ 在灰分里以单晶体形式存在，灰分中更多的 SiO₂ 非晶态固体随着大量的 SiO₂ 而被形成，这使得煤灰的灰熔点呈上升趋势。在煤灰熔融时，由于 Al₂O₃ 熔点 2 050 °C，致使其熔融状态温度很高，足以对灰起到“支撑”效果，因此 Al₂O₃ 含量越高，煤灰的灰熔点也随之越高，灰的流动温度会因煤灰中

Al₂O₃ 含量高于 10% 而达到 1 500 °C；灰的流动温度也会因煤灰成分的多样性，某些 Al₂O₃ 含量虽然小于 10%，灰熔点也会超过 1 500 °C。从表 1 数据可以看出，煤灰中酸性成分（SiO₂ 与 Al₂O₃）的总量达 80% 以上，因此可以推测出宁夏煤属于高灰熔点的煤灰。

2.1.1 烧结赤泥对煤灰熔融温度的影响

图 1 为在宁夏煤灰中掺杂不同比例（5%、10%、15%、20%、25%）的烧结赤泥其灰熔融温度变化。由图 1 可以看出，烧结赤泥的加入明显降低了煤灰的熔融特性温度，当加入 5% 的烧结赤泥时，煤灰熔融特性温度下降十分明显，当加入的烧结赤泥大于 5% 少于 15% 的烧结赤泥时，煤灰熔融特性温度下降呈现缓慢趋势，随着烧结赤泥的进一步增加，煤灰的熔融温度又呈现了明显的下降的趋势。总体上随着烧结赤泥的加入，宁夏煤灰的熔融特性温度下降呈现快—慢—快的趋势，当烧结赤泥加入 10% 时，其灰熔点降低至 1380 °C，已经满足了气流床液态排渣的需要。

2.1.2 拜耳赤泥对煤灰熔融温度的影响

图 2 为在宁夏煤灰中掺杂不同比例（5%、10%、15%、20%、25%）的拜耳赤泥其灰熔融温度变化。由图 2 可以看出，随着拜耳赤泥的增加，混合灰熔融特性温度有所下降，且呈现出先下降后趋于平缓的趋势。当拜耳赤泥的添加比例小于 5% 时，只有混合灰的变形温度有所降低，继续增加拜耳赤泥的含量，当拜耳赤泥增加至 10%

时，四个灰熔融特性温度下降趋势明显，随着拜耳赤泥配比的进一步增加，混合灰熔融特性温度下降趋势不再明显。

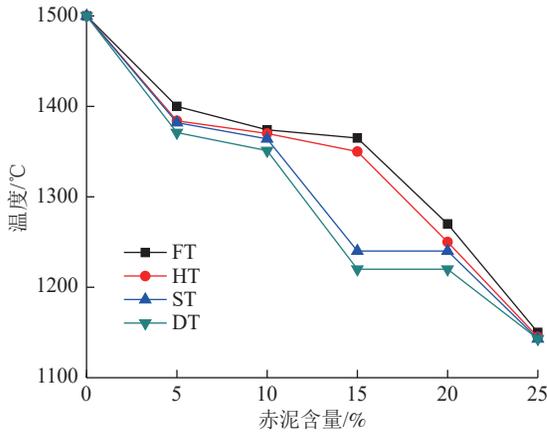


图1 烧结赤泥对宁夏煤灰熔融特性的影响

Fig.1 Effect of sintered red mud on the melting characteristics of Ningxia coal ash

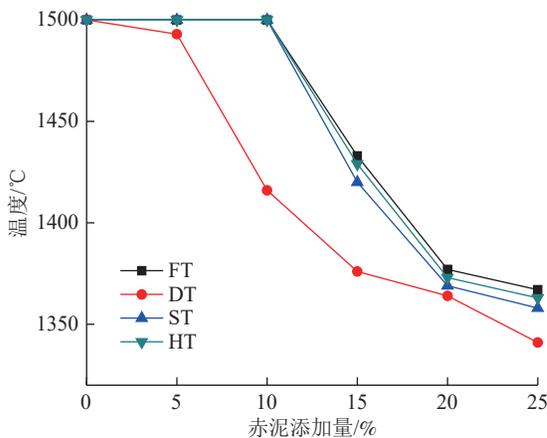


图2 拜耳赤泥对宁夏煤灰熔融特性的影响

Fig.2 Effect of Bayer red mud on the fusion properties of Ningxia coal ash

2.2 灰熔点改变机理

选择宁夏煤灰与两种赤泥中的主要化学物质为体系采用 Factsage 软件进行热力学计算并绘图，得到图3。从图3可以看出，高温下宁夏煤

灰中主要的矿物质有莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)、堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)、石英 (SiO_2)、钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 及钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)。其中莫来石含量最多，莫来石是一种高熔点矿物质 (熔点 1850°C)，在煤灰的熔融过程中能起到“骨架”作用，因此宁夏煤的灰熔点很高。

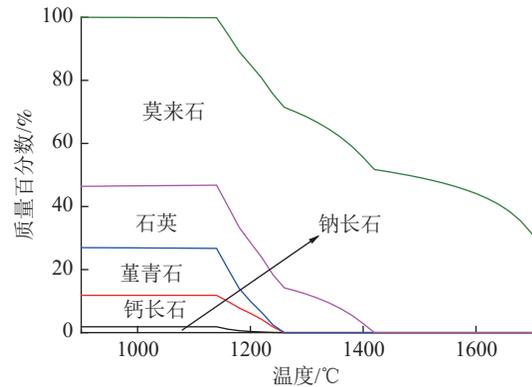
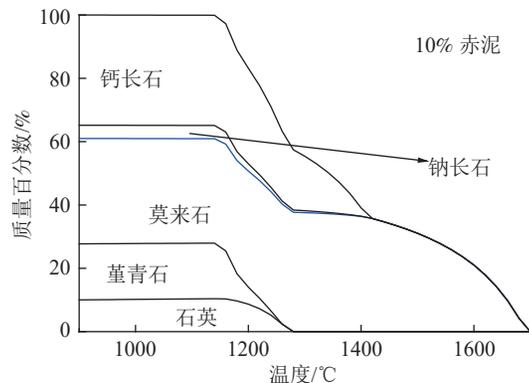
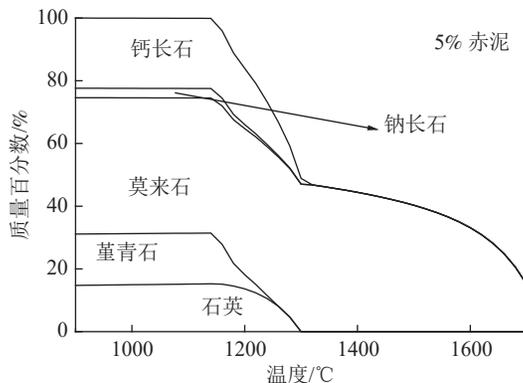


图3 宁夏煤灰的在高温下矿物质含量与温度的关系
Fig.3 Mineral content versus temperature of Ningxia coal ash at high temperatures

2.2.1 烧结赤泥改变宁夏煤灰熔融温度的机理

图4表述了在不同温度下烧结赤泥添加量分别5%、10%、15%、20%、25%时混合煤灰中的矿物质种类及含量变化。由图4可以看出，宁夏煤灰中主要存在钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、堇青石、石英、莫来石等五种矿物。随着温度的升高，长石类矿物质 (钙长石和钠长石)、堇青石、磷石英含量大幅减少。烧结赤泥的添加量小于10%时，莫来石的含量减少的同时，长石的含量逐步增多，导致灰熔融温度的降低，当烧结赤泥的添加量达到25%时，一部分钙长石与CaO反应生成了钙黄长石，钙黄长石与钙长石也可以发生低温共熔从而降低灰熔融温度，而莫来石具有较高的熔点，在整个灰熔融过程中能发挥骨架作用使宁夏煤灰具有较高的熔融温度。



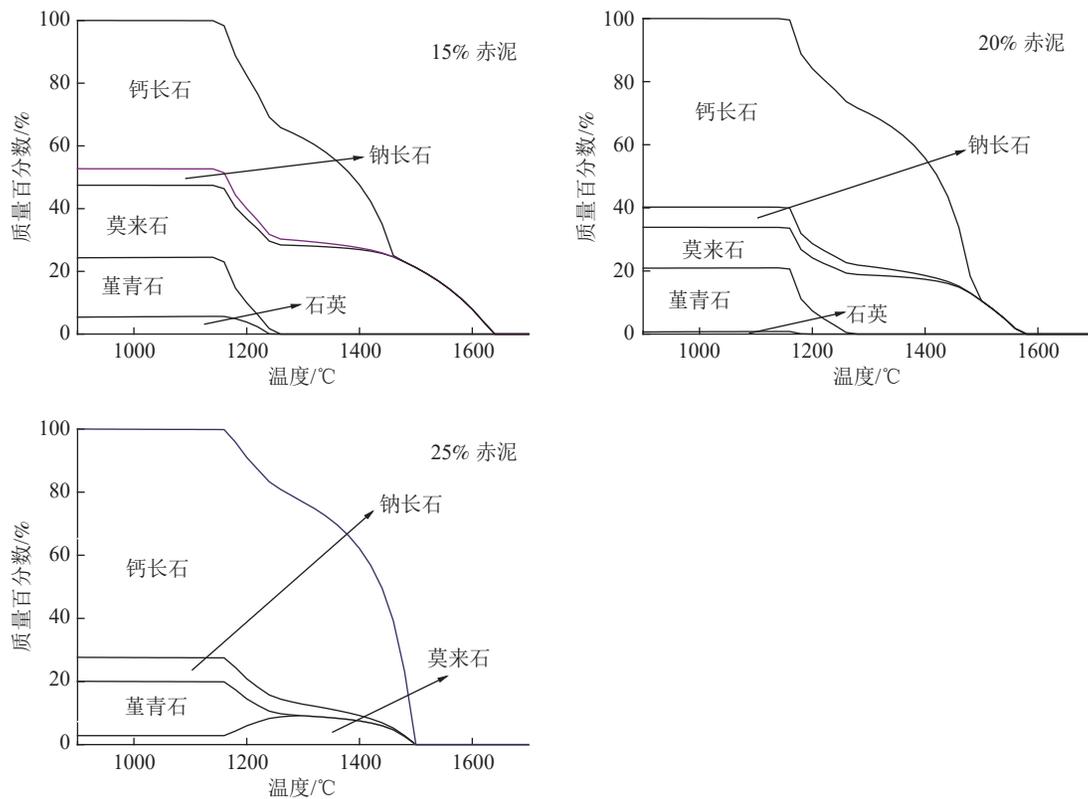
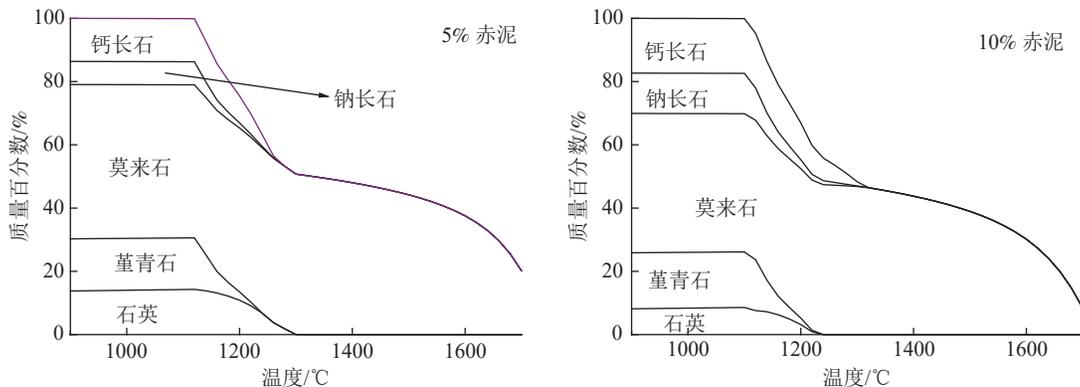


图 4 烧结赤泥与宁夏煤灰混合后矿物质含量与温度的关系
 Fig.4 Mineral content versus temperature of sintered red mud mixed with Ningxia coal ash

2.2.2 拜耳赤泥改变宁夏煤灰熔融温度的机理

图 5 描述了拜耳赤泥添加量分别 5%、10%、15%、20%、25% 时混合煤灰中的矿物质含量与温度的变化变化。由图 5 可以看出，煤灰中主要矿物质有莫来石、钙长石、钠长石、石英、堇青石等。其中钙长石的含量最多，而莫来石的熔点最高为 1850 °C。在低赤泥配比情况下，1100 °C 左右混合煤灰形成液相，其主要成分为莫来石，随着拜耳赤泥添加量的增加，煤灰中的莫来石的成分逐步减少，而钙长石与钠长石逐步增多。钙长石与 SiO₂ 形成低温共熔体，从而降低了煤灰的熔融温度，这与乌晓江等研究的结论一致^[10]。



3 结 论

(1) 宁夏煤灰通过常规国标方法分析得出煤灰中酸性成分 (SiO₂ 与 Al₂O₃) 较高，采用 Factsage 软件进行热力学计算并绘图也表明矿物质中含有大量的莫来石，导致其煤灰的灰熔点较高，向其中分别加入烧结赤泥和拜耳赤泥均能够有效的降低煤灰熔点。随着拜耳赤泥添加量的增加，煤灰中的莫来石的成分逐步减少，而钙长石与钠长石逐步增多。

(2) 钙长石与 SiO₂ 形成低温共熔体，降低了煤灰的熔融温度。随烧结赤泥添加量的增加煤灰中莫来石的含量逐渐减少，长石的含量逐渐增多。

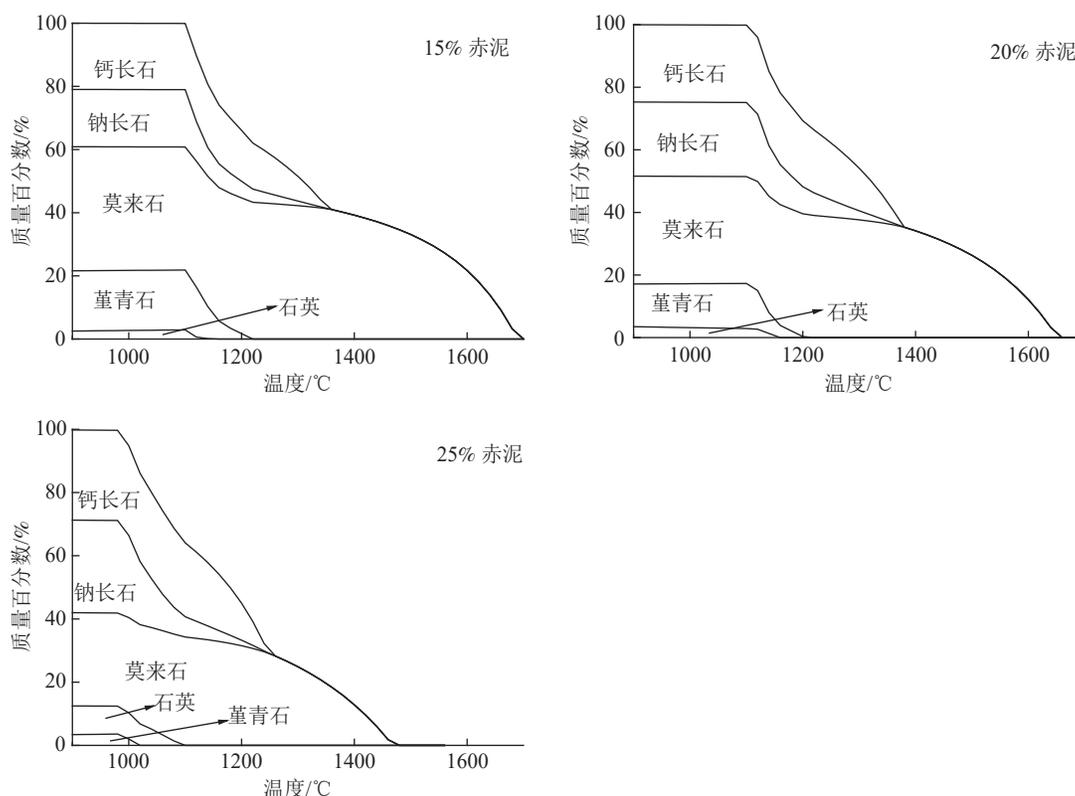


图5 拜耳赤泥与宁夏煤灰混合后矿物质含量与温度的关系
Fig.5 Mineral content versus temperature of Bayer red mud mixed with Ningxia coal ash

(3) 在烧结赤泥的添加量小于10%时,形成的钙长石量较少,钙长石与SiO₂以及其他的一些含铁矿物质易形成低温共融物,导致灰熔融温度的降低。烧结赤泥加入10%时,其灰熔点降至1380℃,可以满足煤气化液态排渣。

参考文献:

[1] 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.
NAN X L, ZHANG T A, LIU Y, et al. Analysis of comprehensive utilisation of red mud in China[J]. Journal of Process Engineering, 2010, 10(Z1):264-270.
[2] 陈玉爽,张忠孝,乌晓江,等.配煤对煤灰熔融特性影响的实验与量化研究[J].燃料化学学报,2009,37(5):521-526.
CHEN Y S, ZHANG Z X, WU X J, et al. Experimental and quantitative study of the effect of coal blending on the melting characteristics of coal ash[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2009, 37(5):521-526.
[3] 乌晓江,张忠孝,徐雪元,等.宁夏煤气化特性及灰渣熔融特性的研究[J].动力工程学报,2011,31(7):558-562.
WU X J, ZHANG Z X, XU X Y, et al. Study on the characteristics of coal gasification and the melting characteristics of ash in Ningxia[J]. Journal of Power

Engineering, 2011, 31(7):558-562.
[4] Brown R, Liu Q, Norton G. Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass[J]. Biomass and Bioenergy, 2017, 18(6):499-506.
[5] 谢良才,李风海,薛兆民,等.配煤对高熔点煤灰熔融特性影响的研究[J].燃料化学学报,2016,44(12):1430-1439.
XIE L C, LI F H, XUE Z M, et al. Study on the effect of coal blending on the melting characteristics of high melting point coal ash[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2016, 44(12):1430-1439.
[6] 沈铭科,邱坤赞,黄振宇,等.准东煤掺烧高岭土对固钠率及灰熔融特性影响研究[J].燃料化学学报,2015,43(9):1044-1051.
SHEN M K, QIU K Z, HUANG Z Y, et al. Study on the effect of kaolin blended with Jundong coal on sodium fixation rate and ash melting characteristics[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2015, 43(9):1044-1051.
[7] 蒋武锋,马腾飞,郝素菊,等.利用钢渣余热还原含锌粉尘可行性的探讨[J].矿产综合利用,2019(6):140-144.
JIANG W F, MA T F, HAO S J, et al. Discussion on feasibility of reducing zinc-containing dust by residual heat of steel slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):140-144.

(下转第153页)

process were explored. Finally, the sulfate roasting-water leaching method was used to extract lithium from lithium mica ore. At the same time, the effects of roasting temperature, roasting time, additive type, additive amount, liquid-solid ratio and leaching temperature on lithium leaching rate were studied. The results show that roasting temperature has a great influence on lithium leaching rate, and the leaching effect of lithium is better in the appropriate roasting temperature range. 40% potassium sulfate, 20% sodium sulfate and 20% calcium oxide were added to the lithium mica ore, calcinated at 900 °C for 1 h, and the calcine was leached at room temperature for 1 h according to the liquid-solid ratio of 1:1. The lithium leaching rate reached 94.87%. This shows that the effect of using sulfate as an additive to roast and extract lithium is better. Through the study of the roasting mechanism, it can be seen that the mineral structure is reconstructed after the addition of sulfate after high temperature roasting. The sodium and potassium ions in the ore are replaced with lithium ions in the lithium mica, so that they are separated from the insoluble aluminum silicate minerals to generate soluble lithium sulfate, which is then immersed in water and then into the solution.

Keywords: Metallurgical engineering; Lithium mica; Sulfate; Calcination; Leach; Mechanism

////////////////////////////////////
(上接第 145 页)

[8] Fenghai Li, Quanrun Liu, Meng Li, et al. Understanding fly-ash formation during fluidized-bed gasification of high-silicon-aluminum coal based on its characteristics[J]. *Energy*, 2018, 150:110-115.

[9] 王志, 韩敏芳, 张以河, 等. 拜耳法赤泥的湿法碳化脱碱工艺研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(9):1851-1855.

WANG Z, HAN M F, ZHANG Y H, et al. Research on wet

carbonisation and dealkalisation process of Bayer red mud[J]. *Silicate Bulletin*, 2013, 32(9):1851-1855.

[10] 乌晓江, 张忠孝, 朴桂林, 等. 配煤对降低高灰熔融性煤的三元相图分析[J]. *洁净煤技术*, 2007(3):64-67.

WU X J, ZHANG Z X, PU G L, et al. Ternary phase diagram analysis of coal blending for reducing high ash fusibility coals[J]. *Clean Coal Technology*, 2007(3):64-67.

Influence of Two Kinds of Red Mud on the Melting Temperature of Coal Ash in Ningxia

Wen Yan

(School of Energy and Chemical Engineering, Ningxia Vocational College of Industry and Commerce, Yinchuan, Ningxia, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. Bayer red mud and sintered red mud were added to Ningxia coal in a certain proportion to study the influence of the two different red mud on the ash melting temperature of Ningxia coal. Factsage software was used to study the ash melting temperature change mechanism. The experimental results show that Ningxia coal ash contains a large amount of mullite, which causes the ash melting point of coal ash to be higher, and adding red mud to it can effectively reduce the melting point of coal ash. With the increase in the amount of Bayer red mud added, the composition of mullite in coal ash gradually decreases, while anorthite and albite gradually increase, reducing the melting temperature of coal ash. With the increase of sintered red mud addition, the content of mullite in coal ash gradually decreases, and the content of feldspar gradually increases. The main reason that red mud reduces the melting temperature of coal ash in Ningxia is that the alkaline oxides in the red mud react with the acidic oxides in the coal ash to form low-melting minerals and the interaction between these minerals generates low temperature. Communion.

Keywords: Metallurgical engineering; Red mud; Ash melting temperature; Ningxia; Coal ash; Low-temperature eutectic