

煤矸石综合利用研究进展

李振^{1,2}, 雪佳¹, 朱张磊¹, 熊善新¹, 李学振³, 周安宁^{1,2}, 刘莉君¹, 于伟¹, 屈进州¹

1. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054;
2. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021;
3. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司洗选中心, 宁夏 石嘴山 753000

中图分类号: TD849⁺.5; TD926.4⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0165-14
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.020

摘要 煤矸石是我国目前排放量最大的矿山固体废弃物之一,其排放和堆存造成了资源浪费、环境污染等问题。从煤矸石的资源特性出发,系统论述了煤矸石资源化利用的途径和研究现状,主要有:提取和回收煤矸石中煤炭、硅、铝、钛等有用组分;制备用于废水处理的光催化剂、吸附剂和沸石分子筛;代替黏土矿物生产混凝土、水泥、砖等建筑材料;改良土壤、制备育苗基质、肥料等;作为充填材料进行采空区回填、路基充填、煤矿塌陷区复垦等;发电以及制备纸张等。我国煤矸石的资源化利用刚刚起步,整体利用率未达到理想水平,因此煤矸石资源化利用的研究应该注意地域差异、分批资源化及二次污染问题。通过对当前煤矸石综合利用最新研究现状的归纳整理,有利于系统性了解煤矸石资源化利用的优势与不足,以期对煤矸石的综合利用提供参考和借鉴。

关键词 煤矸石;资源化利用;有价组分;吸附剂;回填复垦;土壤改良

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中排放的固体废弃物,相比于普通煤炭,其具有含碳量低、热值低、质地坚硬的特点,是矿山固体废弃物的一种^[1-2]。一般以堆存的方式存放。我国煤矸石累计堆存已达70亿t,且以1.5亿t/a的速度增长,占地面积约70km²,约为全国耕地保有面积的6.79%^[3]。此外,煤矸石的堆存处理会造成自燃、酸雨、地下渗透、淤塞河道、光化学烟雾和泥石流等现象^[4-5]。因此,煤矸石的再利用和资源化势在必行。煤矸石是多种矿岩组成的混合物,主要有黏土岩类、砂岩类、碳酸盐类和铝质岩类等,黏土岩类在煤矸石中占有相当大的比例,尤以碳质页岩、泥质页岩和粉砂页岩最为常见^[6]。煤矸石主要矿物成分为黏土矿物,如高岭石、蒙脱石、伊利石等,其次为石英、长石、云母、黄铁矿等。煤矸石的化学组成主要是无机质和有机质,其中无机质主要为SiO₂(30%~65%)和Al₂O₃(15%~40%),其次是Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O、SO₃和部分Ti、Ga、Co、Cu、Zn、Mn、Mo等元素^[7];煤矸石中的有机质主要元素为C,还包含H、N、S、O等元素^[8];此外,煤矸石中同样也含有Pb、Cd、F、Hg、Cr等有毒有害元素^[9]。煤矸石的原矿粒度较大,粗大矸

块含量比例高^[10],其硬度为3左右,大孔隙多,具有微观孔隙结构发育。煤矸石的密度介于2100~2900kg/m³之间,自燃煤矸石的堆积密度(900~1300kg/m³)一般比普通煤矸石堆积密度(1200~1800kg/m³)要低^[11],这是由于经过自燃后,煤矸石的结构变得疏松,晶体有缺陷,有较高的孔隙率^[12]。煤矸石丰富的矿物组成和化学成分以及特殊的物理性质,使其具有资源特性。目前,煤矸石已广泛用于有用组分回收、废水处理、作建筑材料、农业生产、回填复垦和发电等^[13-15]。煤矸石的综合利用是坚持资源节约型、环境友好型社会道路的必然选择,符合习近平生态文明思想的理念,是大势所趋。本文归纳了近年来煤矸石的资源化利用途径,并指出未来煤矸石综合利用的研究方向,以期对煤矸石的无害化、减量化、资源化发展提供借鉴。

1 回收有用组分

煤矸石是在成煤过程中与煤层伴生的一种岩石。煤矸石中除了含有一定量的可燃炭外,还含有大量有价金属和非金属矿物。对于含碳量高的煤矸石,可从

收稿日期:2021-10-20

基金项目:国家自然科学基金-新疆联合基金(U2003133);霍英东教育基金会高等院校青年教师基金(1711102);陕西省技术创新引导专项-区域创新能力引导计划(2021QFY04-01);2019陕西省留学人员科技活动择优资助项目(14);西安市科技计划项目-科技创新人才服务企业项目(2020KJRC0067);榆林市科技计划项目-产学研合作项目(2019-141)

作者简介:李振(1983-),男,山东淄博人,教授,博士(后),研究方向为矿物加工理论、工艺与装备。E-mail:lizhenac@126.com。

中回收煤炭。针对煤矸石的不同组分特性,选择不同的技术工艺将煤矸石转化为可以利用的化工产品,或是提取其中的有价金属、回收非金属矿物。

1.1 回收煤炭

从煤矸石中回收煤炭资源是多数煤矸石二次利用必要的预处理工作,不仅可以避免资源的浪费,回收的煤炭资源也可为企业带来一定的经济效益。一般采用水力旋流器分选和重介质分选等洗选工艺实现回收^[16]。李培新等^[17]通过掘进煤矸石二次拣选系统可从煤矸石中回收灰分为35%~45%的中煤。王建军等^[18]采用50~6 mm重介质分选+大于50 mm直接丢弃+小于6 mm直接作为中煤的方案处理安太堡煤矸石,减少了一半以上发热量仅1 255.8 J/g以下的矸石进入电厂。上述工艺可以实现矸石中夹杂中煤的回收,只有经过破磨解离才能实现矸石和中煤共生颗粒中的煤炭的回收。许泽胜等^[19]研究了煤矸石选择性破碎规律,发现煤矸石破碎后煤向细粒级富集,而矸石向粗粒级富集。因而,采用选择性破碎—分级分质处理是实现煤矸石中煤炭和矸石分离和富集的潜在有效方法。

1.2 提取铝铁基原料

煤矸石中铝元素丰富,是廉价易得的铝基化工原料,当煤矸石中 Al_2O_3 含量大于35%时,可利用煤矸石代替铝土矿提取和制备氧化铝、氢氧化铝^[20]和聚合氯化铝^[21-22]等20多种铝盐化工产品。煤矸石提取铝基化工产品常用的是酸浸法,其效率高,操作简单。李瑜等人^[23]研究发现硫酸对煤矸石中 Al_2O_3 的浸取率可达79.60%;杨利霞等^[24]发现盐酸对煤矸石中 Al_2O_3 的浸取率达到84.00%;此外,煤矸石的活化也有利于有用元素的浸出。众多学者研究发现,煤矸石通过机械研磨或热活化等方法,高岭石的反应活性由于羟基的去除而得到改善^[25-26]。Guo等^[27]指出,溶解氧化铝的量随着煤矸石研磨时间的增加而增加,经过20 h的研磨后煅烧处理,氧化铝浸出率可达95%。 Na_2CO_3 的加入可以提高氧化铝的浸出率。当 Na_2CO_3 与煤矸石的质量比为0.8~1时,在800~900℃下煅烧后,煤矸石中的氧化铝浸出率达到90%^[28]。李浩林^[29]研究揭示,与常压酸浸工艺相比,加压酸浸工艺不仅实现了煤矸石中 Al_2O_3 的高效浸出,而且减少了反应时间、降低了反应温度和耗酸量。李东红等^[30]利用溶胶—相转移法制备了20~50 nm的超细氧化铝粉。吕淑珍等^[31]向活化煤矸石自粉化料中加入质量分数8%的纯碱并加热到一定温度以形成铝酸钠溶液,接着加入分散剂和通入二氧化碳气体进行碳化处理,将所得乳浊液进行抽滤、洗涤、干燥后可得到氢氧化铝。马艳然等^[32]将煤矸石粉碎焙烧—酸浸—除杂过滤—熟化、水解、聚合

后制备的聚合氯化铝对高浊度、高色度废水混凝处理效果好,矾花形成快,颗粒大,沉淀性能好。煤矸石提铝过程中宜选用高铝煤矸石作为原料,同时要考虑废液和废渣的处理问题。

针对高含铁量煤矸石,可制取 Fe_2O_3 ^[33],一般可分为酸浸、过滤和提纯三个阶段。苏源等人^[34]研究发现微波—酸浸含铁量高的煤矸石时, Fe_2O_3 的浸出率可达39.36%,制备的 Fe_2O_3 样品有较好的应用价值。刘成龙等^[35]在低酸度条件下浸出煤矸石中的有价元素,在 Na_2CO_3 质量浓度为70 g/L、反应温度为45℃、 Fe^{2+} 质量浓度为18.06 g/L、反应时间为2.0 h的条件下制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产品纯度达到97%,满足GB/T 1863—2008中A级氧化铁红产品的要求。董玲^[36]采用酸浸—杂质硅脱除—铝铁分离—氢氧化铁提纯及超细氧化铝制备的工艺流程得到超细纳米氧化铝产品纯度可达98.56%,符合国家二级标准;产品氧化铁纯度达到80.2%,可作为高质量铁精粉。除此之外,富含铝铁的煤矸石可用于制备聚合硫酸铝铁絮凝剂(PAFS)^[37],其作为一种新型的无机高分子絮凝剂,广泛应用于工业、生活等废水的处理。煤矸石在采用酸浸法提铝溶铁过程中,会存在钙、镁、钾、钠、钛等杂质的共浸,后续操作中应采取必要措施去除这些杂质。

1.3 制取硅系产品

煤矸石中含有30%~65%的氧化硅,主要以硅酸盐矿物的形式存在,其化学性质稳定,需要活化以进一步利用^[38]。有效回收煤矸石中的氧化硅成分可生产白炭黑、碳化硅等一系列硅系化工产品,是煤矸石高附加值利用的重要途径之一。刘成龙等^[39]利用酸浸渣为原料,以硫酸钠作钠源,干法制备水玻璃,然后采用碳化法制得比表面积为267.33 m^2/g 、DBP吸油值为2.77 mL/g 的白炭黑产品,符合HG/T 3061—2009中A类产品的要求。Xiao等^[40]以盐酸为浸出剂,将碳和硅在浸出残渣中富集,然后加入适量的低灰无烟煤,采用碳热还原法制备碳化硅产品,其回收率和纯度分别为72.72%和76.01%。目前,热活法因其活化效率高被广泛利用^[41]。Xie等^[42]研究了不同煅烧温度对煤矸石矿物相变的影响,认为煤矸石的最佳煅烧温度应控制在 $1\ 050 \pm 50$ ℃。在较低的煅烧温度下活性二氧化硅将发生不完全溶出,在较高的煅烧温度下将生成方石英相而不是活性二氧化硅,都不利于其在苛性钠溶液中的浸出。最近,超临界水在煤矸石的活化方面引起了人们的兴趣^[43]。任卫国^[44]在超临界水条件下,通过水热活化、两步酸浸制备出比表面积为780~820 m^2/g 的白炭黑产品。因而,后续研究应优化煤矸石的活化和酸浸工艺,增强煤矸石的活化效率,提高氧化硅的转化利用率。

1.4 提取有价金属

煤矸石中除含有丰富的铁、铝等常见的金属外,还有少量钛、镓等元素。通过活化煤矸石,可用来提取有价金属。刘成龙^[45]发现酸浸法处理煤矸石时,铝、钛浸出率分别达到 98.32%、92.28%。Liu 等^[46]采用微波辅助酸浸法处理煤矸石时,钛的浸出率为 92.50%。田爱杰^[47]采取高温酸性浸出法处理时,镓浸出率达 95% 以上。辜芳等人^[48]研究发现,初始料液 pH 为 2.2、相比为 1:1、振荡时间为 6 min、Cyanex272 体积分数为 6%、P204 体积分数为 8% 时,可实现混合稀土与铁、铝的有效分离。陈博等人^[49]用盐酸浸出法选择性溶解煤矸石粉末中的稀土、Fe、Al 和 Ti 等元素,用氢氧化铁共沉淀法分离富集稀土元素,继而用草酸盐沉淀将稀土元素与 Fe 定量分离,稀土元素的浸出率为 88.25%~92.86%,稀土氧化物纯度达到 99.00%。采用酸浸法提取煤矸石中的有价金属,其浸出率均可达 90% 以上,但煤矸石中有价金属含量偏低,提取技术成本偏高,故仍在实验室阶段。除此之外,溶出物中组成复杂,如何实现多金属分离也是技术难点和研究热点。

1.5 非金属矿物的回收

煤矸石与煤系地层共生,是多种矿岩组成的混合物,属于沉积岩类,其中矿物组成主要有高岭土、云母、石英、硫铁矿、黄铁矿、长石等。因此可针对煤矸石中矿物组成采用合适的洗选工艺对其进行二次回收。刘彦丽等^[50]通过重介质分选大同塔山矿的含高岭岩煤矸石,得到了回收率为 69.05% 的高岭土粗精矿。郭秀军等^[51]采用动筛跳汰分选大同塔山矿的煤矸石,高岭岩产率可达到 26.67%。煤炭洗选过程中,大量硫铁矿向矸石中富集,不少学者开展了从高硫煤矸石中回收黄铁矿的试验^[52-56]。胡修林等^[57]采用双锥三产品重介质旋流器有压给料分选解离后的 -8 mm 洗煤矸石,获得硫精矿硫含量大于 30%,尾矿硫分小于 4.2%。李晓华等^[58]通过摇床粗选+扫选流程可从晋城王台矿区的高硫煤矸石中分选出硫品位大于 32% 的合格硫精矿,其总产率为 50% 左右,硫的回收率达 75% 以上。廖舟等人^[59]采用反浮选—正浮选—选择性絮凝流程,得到了硫品位为 37.19%、含碳量为 3.64% 的煤系硫铁矿精矿,硫回收率为 87.37%。煤系伴生非金属矿物回收应将重选和浮选的优势结合起来,实现其高效回收利用。

煤矸石中往往存在多种有用组分,后续应进一步加强煤矸石中资源分布的调查研究,提高煤矸石中有用组分的提取利用效率,开发出有针对性地分步提取、协同提取等回收技术,同时要考虑成本投入,增加煤矸石中有用组分的综合回收效益。

2 制备废水处理材料

煤矸石因其矿物成分中高岭石的存在,使得它具有一定的层间结构,同时具有优异的稳定性,通过对煤矸石进行活化和改性,或与其它吸附剂复合,可提高其比表面积和离子交换能力,制得的煤矸石基吸附材料可用于去除水中氨氮、磷、有机物、重金属离子等污染物^[60-61]。

2.1 复合光催化剂

煤矸石中所富含的高岭土等黏土矿物具有独特的片层结构和较大的比表面积,优异的吸附性能和稳定性,其表面存在大量的吸附位点和丰富的羟基,易参与界面反应,是光催化剂的理想载体^[62-63]。目前,利用煤矸石作为载体制备复合光催化剂已有较多研究,其用于分解有机污染物效果良好。谢娟等人^[64]指出,当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与煤矸石的质量比为 3:10 时,所制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /煤矸石复合光催化剂的光催化效果最佳,180 min 内即可将五氯酚降解完全。他们进一步制得的球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂,不仅能将五氯酚 100% 降解,而且可以多次重复使用^[65]。李慧婉等^[66]以 $\text{SnCl}_4\text{-ZnCl}_2$ 、煤矸石和 NaOH 为原料,制备的 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ /煤矸石复合物对有机磷具有良好的催化降解效果,且该催化剂稳定性好,也可重复多次使用。利用煤矸石作为催化剂载体具有成本低廉、原料来源广泛和易于实现催化剂回收等巨大优势,为煤矸石精细化利用提供了新途径。

2.2 煤矸石/改性煤矸石吸附剂

目前,国内众多研究发现,煤矸石对于部分常规污染物、重金属和有机物均具有一定的去除效果,但吸附能力普遍不高,需要对其改性以提高吸附效率^[67]。因此,依据煤矸石的自身特性,众多学者探究出一系列的煤矸石改性方法,如机械研磨、热改性、酸碱改性、表面改性等^[68]。Guo 等人^[69]探究了研磨对煤矸石物理性能和化学结构的影响,结果表明随着研磨时间的增加,煤矸石的比表面积和孔径增大。研磨过程中会引起煤矸石在结构上的无序并产生键的断裂。赵丽等人^[70]研究发现,粉磨煤矸石对矿井水中氨氮的去除效率高达 81%,这与煤矸石中伊利石及高岭石均具有一定的阳离子交换容量有关。众多研究表明,煅烧处理可以改变煤矸石中矿物的晶体结构和孔隙率^[71-73]。李惠云^[74]指出,随着热处理温度的升高,煤矸石中的硅酸盐和铝酸盐转变为无定形可溶性 SiO_2 和活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,因而促进了对 Cr(VI) 的吸附。秦巧燕等^[75]通过对煤矸石进行粉碎—焙烧—硫酸活化用于处理含铬废水,结果表明,废水 pH 值控制在 10,吸附时间为 4 h,活化煤矸石对铬去除率可达 90% 以上。煤矸石的

酸碱改性则是利用酸和碱等无机物使得矿物的晶体结构和表面性质发生改变。Jablonska 等^[76]研究表明煤矸石含有相对发达的介孔结构,几乎没有微孔和大孔,而煤矸石的酸改性是通过去除结构中的交换阳离子来增加比表面积和微孔数量。王国贞等^[77]发现,选用粒径为 120 目的酸改性煤矸石 1 g 与 50 mL 氨氮浓度为 211.87 mg/L 的废水混合,振荡吸附 120 min,煤矸石对废水中氨氮的去除率可达到 62.46%。李冬等人^[78-79]发现,酸改性煤矸石能有效地吸附水中的亚甲基蓝和罗丹明 B,吸附属于化学吸附,吸附过程是放热反应。吴俊峰等^[80-81]指出,酸改性煤矸石对印染废水中的 COD 和色度的吸附去除率分别达到 46.20% 和 83.07%,对洗浴废水中出水 COD、浊度及 LAS 去除率分别可达到 61.76%、72.78%、77.89%。碱改性是使煤矸石中金属氧化物及铝硅酸盐所在的位置形成孔洞。碱改性后的主要产物是 SiO₂,在碱改性的过程中高岭土的硅氧四面体和铝氧八面体的结构不稳定,随着 SiO₂ 的浸出,煤矸石的孔洞数量和比表面积增加,表面变粗糙,从而改善了煤矸石的吸附能力^[82]。邓晓虎等^[83]用 K₂CO₃ 化学活化煤矸石所制得的吸附剂表面是疏水性的,对水溶液中的酚类污染物有良好的吸附性能。此外,也有研究学者通过偶联剂对煤矸石进行表面改性,硅烷偶联剂可以改变矿物表面的含氧官能团,通过离子交换和配位反应实现对废水中金属阳离子的吸附。Shang 等^[84]采用三甲氧基硅烷对煤矸石进行改性,使巯基作为活性位点去除水中的重金属阳离子,结果表明,改性煤矸石对 Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺ 的最大吸附量分别为 332.8、110.4 和 179.2 mg/g。改性煤矸石吸附剂在废水处理方面具有良好的应用前景,但因技术不成熟、制备过程对环境具有潜在危害等限制因素,导致煤矸石在水处理中的应用有限。此外,煤矸石/改性煤矸石吸附剂处理废水时存在固液分离困难等问题,仍需深入研究。

2.3 煤矸石基复合吸附剂

目前,由于吸附剂存在吸附能力较弱、吸附材料选择少等问题,增强其吸附效果是现在的研究重点,将煤矸石与其他材料复合制备吸附剂也是一种经济、便捷的利用途径。王姣等人^[85]利用煤矸石中的黏土矿物作为 Fe/FeO_x 纳米颗粒的载体及稳定剂,制备所得的 nFe/FeO_x-Gangue 吸附剂在 pH 值为 5 时对 Cd(II) 的去除率达 83%。马曰娜等^[86]以煤矸石和油菜秸秆为原料制成的改性油菜生物炭在 pH 为 4 的溶液中对磷酸根的吸附量为 7.08 mg/g。Mohammadi 等^[87]将煤矸石在 850 °C 下煅烧 4 h 后,与藻酸盐、乙醇和水按一定比例混匀反应 5 h 制备出 ACCG 材料,对 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 的最大吸附量分别可达 77.68 mg/g 和 64.29 mg/g。Li 等^[88]将煤矸石在 850 °C 下分别进行 2 h 掺煤无氧煅烧

后,与 NaOH 和 NaAlO₂ 一起通过水热法在 90 °C 下反应 3 h,制备出 ZAC 材料的比表面积可达 669.4 m²/g,对 Cu²⁺ 的吸附效率可达 92.8%。由此看出,煤矸石基复合吸附剂对水中的磷、有机物以及重金属离子均有较好的吸附效果,但吸附过程中 pH 值和吸附时间的控制对吸附效果具有较大影响,针对不同水域环境,其普适性和实用性仍有较大改进空间。

2.4 沸石分子筛

高岭石是煤矸石的主要成分,属于硅铝酸盐矿物,是合成沸石分子筛的理想原材料^[89]。目前,煤矸石合成沸石分子筛的方法较多,主要有水热合成法、碱熔法、碱熔—水热合成法、微波辅助法、超声波法、痕量水体系固相法和晶种引入法等制备方法^[90]。众多研究报道,利用煤矸石可合成 X、Y、A 型分子筛和 NaA、NaX 型分子筛,4A 型分子筛与 13X 型分子筛-活性炭复合材料 CHA 分子筛等。针对不同类型的沸石分子筛,适用的合成工艺不尽相同。除此之外,煤矸石中化学成分含量也会影响合成方法的选择,例如对于含铁(钙)量较高的煤矸石,需预先除杂以得合成色度好的产品。

沸石分子筛具有复杂多变的结构和独特的孔道体系,是一种性能优良的吸附剂^[91]。近年来,众多研究表明煤矸石合成沸石分子筛可去除水中氨氮、磷、重金属离子、有机物等污染物。陈莉荣等^[92]以煤矸石为主料,采用碱熔—水热法合成 A 型沸石分子筛吸附模拟废水中的氨氮,结果表明,在焙烧温度 600 °C、液固体积质量比 14 mL/g、陈化时间 20 h、晶化时间 1 h 的最佳条件下,合成的 A 型沸石分子筛对氨氮吸附量为 3.74 mg/g,去除率可达 74.80%。Bu 等^[93]以富含石英的煤矸石为原料,通过碱熔和水热工艺合成 NaY 型沸石分子筛,其对 Pb²⁺ 的去除率高达 100%,重复 5 次吸附/解吸后去除率仍在 63.71% 以上。Li 等^[94]以煤矸石为原料,研发了一系列铜改性的 ZSM-5 (Cu/ZSM-5) 催化剂,通过催化非均相类 Fenton 反应去除有机污染物苯酚。结果表明,7% Cu/ZSM-5 对苯酚污染物降解和矿化具有良好的活性和稳定性,在 30 min 内可完全降解苯酚,TOC 去除率在 60 min 内达到 63%,在 8 h 内可达 92%。利用煤矸石合成沸石分子筛,在废水处理领域具有很好的工程应用前景和社会环境效益。但是煤矸石中化学成分含量也会影响合成方法的选择,例如对于含铁(钙)量较高的煤矸石,需预先除杂才能合成色度好的产品。同时,合成分子筛过程中产生的碱废液也需要净化处理。此外,煤矸石中碳物质含量较高不利于沸石分子筛合成,如何低能耗地去除煤矸石中碳物质将成为合成沸石分子筛的一个关键问题^[95]。

利用煤矸石合成催化剂、改性吸附剂、复合吸附剂

和沸石分子筛等治理废水,与可持续发展的理念相契合,但在合成过程中会产生部分废水,这与“以废治废”的理念相悖,因此,在后续的研究中应格外注重绿色合成,加大新合成方法与煤矸石改性方法的研究,其次,要着重考虑该方法的成本与经济效益,平衡好“绿色、经济、产品性能”三者之间的关系。最后,应降低或控制外部条件如吸附时间、水环境 pH 值等因素对吸附效果的影响,提高煤矸石基吸附材料的普适性。此外,还要避免煤矸石中重金属离子对水体的二次污染。

3 作为建筑材料

煤矸石主要是碳质、泥质和砂质的混合物,在岩性上主要包含煤质、泥页岩和粉砂质泥页岩等类型^[96]。有研究表明,煤矸石可作为混凝土的骨料^[97],且其矿物组成和化学成分与黏土相似,可代替黏土作为原料用于制备水泥、砖和新型墙体材料。

3.1 普通混凝土骨料

煤矸石因其岩相特点,可代替水泥基材料的骨料作为普通混凝土骨料,一般采用破碎、筛分和热处理等方式处理煤矸石,其中热处理的目的是除去煤矸石中的炭和有机质,以减少煤矸石骨料中的薄弱组分^[98]。因此,也有学者直接利用自燃煤矸石作为混凝土骨料。Zhou 等^[99]用自燃煤矸石或岩石矸石代替天然砾石制备的混凝土的破坏模式和强度各不相同,混凝土的抗压强度满足 C30 强度等级混凝土的设计要求。朱凯等人^[100]指出,以煤矸石为粗骨料掺入一定掺量的聚丙烯纤维配制路面水泥混凝土,能够有效提高煤矸石轻骨料混凝土的抗折强度、耐磨性、渗性和抗冻性。但目前的研究中所掺入的煤矸石量还局限在较小的范围。黄子文等^[101]指出,煤矸石替代碎石作骨料会导致混凝土强度降低;煤矸石掺量对氯氧镁水泥煤矸石混凝土的早期强度影响较大。李永靖^[102]研究发现,采用煤矸石骨料制备混凝土是可行的,但煤矸石骨料吸水率较高,需添加高性能减水剂,改善其抗冻性能和干燥收缩性能。煤矸石作为混凝土骨料不仅是一种经济环保的利用途径,同时弥补了天然骨料资源供给的不足,且适合大规模工业化生产。但煤矸石骨料因强度低、吸水率大等原因多用于制备低强度等级混凝土,导致其利用率仍不高,且不同地区煤矸石特性相差较大,需严格控制煤矸石的性能指标以满足混凝土的骨料要求。因此,探索低能耗的预处理方式和提高混凝土产品性能是未来煤矸石骨料大宗利用的研究重点。

3.2 水泥

煤矸石的主要成分与黏土相似,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的总含量一般在 80% 以上^[103],可替代黏土作为硅铝质材料制备水泥熟料。裘国华等^[104-105]发现,

煤矸石与中钙石灰石、高钙石灰石在 $1\ 350 \sim 1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧后可以制备出水泥熟料。陈华东等^[106]指出,用煤矸石替代 50% 泥岩配料时,可以煅烧出优质水泥熟料,且煤矸石煅烧熟料时可提高余热发电量 $1\ \text{kW} \cdot \text{h}/\text{t}$ 。

以煤矸石为原料生产水泥的工艺与黏土相似。但煤矸石的胶凝性能很弱,一般可通过采用高温煅烧、机械研磨、碱处理和微波辐射等活化方法以提高煤矸石的活性^[107]。陈杰等人^[108]指出,活化煤矸石取代硅酸盐水泥熟料的最佳掺量为 30%,此掺量下,能保证良好的力学性能与工作性能。张长森等^[109]以 30% 煤矸石替代水泥时,经 8 min 微波辐照煤矸石的水泥净浆体 28 d 抗压强度为 47.6 MPa,比原煤矸石的水泥净浆体高 23.2 MPa。周梅等人^[110]研究发现,煤矸石掺量在 5% 以内时,机械和热活化的煤矸石粉能够改善拌合物的稠度和抑制混凝土的膨胀。偏高岭石的异相成核效应加速了水泥的初期水化,后期偏高岭石能与水泥水化产物氢氧化钙反应生成更多的水化硅酸钙凝胶,提高了水泥胶砂的密实性和优化了其孔径结构,强化了其力学性能^[111]。Yang 等研究发现,随着煤矸石和粉煤灰用量的增加,煤矸石和粉煤灰基水泥混合胶结复合材料的凝胶孔率增加^[112]。Wang 等^[113]认为,煤矸石和粉煤灰制成的混凝土比普通混凝土具有更好的透水性,适用于高地下水位的采煤沉陷区。Wang 等^[114]研究表明,当 $m(\text{粉煤灰}) : m(\text{煤矸石})$ (作为凝胶材料) 为 2 : 3 时,绿色混凝土的力学性能和抗氯化物渗透性能分别提高了 4.5% 和 5%。Zhang 等^[115]发现,赤泥-煤矸石基胶凝材料的水化热远低于普通硅酸盐水泥,并提出了响应的水化模型。Ren 等^[116]将煤矸石、烟气脱硫石膏、铝渣、电石渣按照一定比例烧制固化 28 d 后的抗压强度可达 75 MPa。煤矸石可以作为生产水泥的原料,能够改善水泥特性。煤矸石制水泥过程中,应与粉煤灰、赤泥、铝渣、电石渣等以一定的掺比配合使用。

煤矸石还可用于生产无熟料(少熟料)水泥、膨胀硅酸盐水泥和油井水泥等特种水泥。段瑜芳等^[117]采用常规的碱激发,配制了 M12.5 和 M22.5 煤矸石矿渣无熟料水泥。王朝强等^[118]发现,煤矸石和矿粉混合比例为 1 : 1 时,制备的无熟料水泥的 28 d 抗压强度可达 24.1 MPa。王海霞等^[119]用热蚀变煤矸石和磨细矿渣粉代替部分水泥熟料,制备的煤矸石质少熟料水泥基本性能能达到国家标准要求。王景贤等^[120]研究发现, $m(\text{煤矸石}) : m(\text{熟料}) : m(\text{CaO}) : m(\text{石膏}) : m(\text{激发剂}) : m(\text{NF}_2)$ 为 60 : 20 : 10 : 4 : 5 : 1 时,煤矸石少熟料水泥混凝土的力学性能和抗碳化性能最佳。由于无熟料(少熟料)水泥是直接将活性材料和激发剂按比例混合磨细,因此可作各种建筑砌块、大型板材及其预制构件的胶凝材料。王倩^[121]分析发现,微波活化矿物粉与硅酸盐水泥熟料中的成分在水化时产生了体积

粗大的片状晶体,为煤矸石制备新型硅酸盐膨胀水泥提供了一条新思路。陈杉等人^[122]用煤矸石替代硅石,基于高饱和比高硅酸率配料方案,优化了生产和粉磨工艺,获得了优质G级油井水泥,节约大量生产成本。

煤矸石制备水泥对煤矸石中的成分含量要求较高,含硫量过高将不利于水泥的生产,且生产工艺较为复杂。为了实现经济上的可行性,应因地制宜,减少运输成本。另外,煤矸石掺量的大小与其活化程度密切相关,因此深入研究煤矸石的活化特性和方法是煤矸石制水泥的先决条件。

3.3 砖

制砖是煤矸石综合利用的重点方向之一。煤矸石的主要矿物成分是黏土矿物,可作为制砖原材料。目前,也有众多学者通过加入其他工业固体废弃物以改善所制砖的性能。同时,煤矸石中的炭质还能在烧制过程中产生热量,以实现煤炭的节约。煤矸石可以制备实心砖、多孔砖、免烧砖、空心砖、透水砖、陶瓷墙砖、保温砖等^[123]。漆贵海等^[124]通过试验得出,煤矸石实心砖胶凝材料组分的适宜配合比是20%粉煤灰、4%半水石膏、5%二水石膏、3%外加剂掺量。姚栋才等^[125]以页岩、煤矸石为主要原料,经粉碎筛分—搅拌均匀—码坯—干燥焙烧—冷却工艺,制备了具有较高性能的多孔砖。吕德生^[126]研究发现, m (沙漠砂): m (黏土): m (煤矸石)为1.0:2.5:3.5、水胶比为0.19时,制备的多孔砖抗压强度可达37.04 MPa。池朋等人^[127]采用煤矸石作为主料,辅以水泥、天然砂、粉煤灰及添加剂制备的免烧砖,最高抗压强度和抗折强度分别为52.70 MPa和4.93 MPa。吴红等人^[128-129]将活化煤矸石、水泥、砂子、矿渣按一定比例制备了活化煤矸石基免烧砖,并指出免烧砖中C-S-H凝胶将水化产物相互胶结形成紧密的结构,提高砖坯的强度。李学军等^[130]研究发现,煤矸石粒径为4.75~9.5 mm、煤矸石/水泥的质量比为3:1、成型压力为4 MPa时,所制免烧透水砖透水系数为 2.34×10^{-2} cm/s,劈裂抗拉强度为1.4 MPa。丁海萍^[131]研究表明, m (粉煤灰): m (煤矸石): m (炉渣)质量比为60:15:25、成型压力25 MPa、干燥温度105~110℃、烧结温度1080℃、保温时间30 min的条件下,制备的烧结粉煤灰透水砖抗压强度为31.2 MPa、透水系数为 1.12×10^{-2} cm/s。沈笑君等^[132]将煤矸石和绿页岩以9:11的质量比破碎、强力搅拌、加水混匀、陈化处理、挤压成型、干燥焙烧后得到了性能优良的煤矸石空心砖。赵志曼等^[133]将微波辐照技术应用到煤矸石陶瓷墙地砖预破碎和干燥工艺中,解决了煤矸石硬度较高、塑性指数较低、干燥线收缩较大和含热量高等技术难点。王占锋等^[134]以煤矸石、粉煤灰和膨润土为原料制备烧结保温砖,结果发现,随着煤矸石粒径的减小,保温砖抗压强度提

高,品质增加,煤矸石粒径不宜大于60目;随着煤矸石掺量的减小,保温砖抗压强度和导热系数均不断提高。由此看出,煤矸石制砖已积累了丰富的实践经验,技术较为成熟,且种类多、应用广泛,满足不同建筑场景。未来,煤矸石制砖应朝着低能耗、高强度、高掺量、装饰性和多功能性的方向发展。

3.4 新型墙体材料

煤矸石可以制备保温砌块、陶粒、玻璃陶瓷、多孔陶瓷等新型墙体材料^[135-136],也是近年来的研究热点。冯荣等人^[137]通过超微细化、发泡控制、温度场调控、多层烧成等手段,开发了导热系数 ≤ 0.10 W/(m·K)和抗压强度 ≥ 4.2 MPa的新型绿色煤矸石基自保温墙体材料。范锦忠^[138]认为,挥发分大于37%的褐煤、长焰煤、气煤以及挥发分为26%~37%的肥煤产区的煤矸石可用于生产超轻陶粒。多孔陶瓷具有均匀分布的微孔或孔隙,孔隙率较高,体积密度低,且具有较高的比表面积和独特的物理表面特性,对液体和气体介质有选择的透过性、能量吸收等特性;同时陶瓷材料特有的耐高温、耐腐蚀、化学稳定性和尺寸稳定性好等性能使其广泛应用于保温、隔音、透水材料^[139]。闫国进等^[140]以煤矸石为主料、工业氧化铝和氧化镁为辅料,制备的堇青石玻璃陶瓷的吸水率接近于0,抗折强度为60 MPa。张继香等^[141]利用煤矸石为主料,加入发泡剂和其他外加剂,制备的多孔吸声材料孔隙率可达81.6%。谷玲钰等^[142]以淮南煤矸石、粉煤灰为原料,纯碱为烧成助剂,木屑作为造孔剂,烧制的多孔陶瓷最高气孔率为44.52%、最高抗压强度为55.13 MPa。王超男^[143]利用煤矸石和废陶瓷为原料,添加长石为助熔剂、碳酸钙为造孔剂,烧制的煤矸石泡沫陶瓷的显气孔率达到57.1%,体积密度为 1.28 g/cm³。石纪军等^[144]以尾砂和煤矸石为主料,通过发泡反应法制备闭孔泡沫陶瓷,借助配方和工艺参数调控,解决了气孔结构的有序性和均一性较差、通孔率高等难题。彭犇等人^[145]以煤矸石、废弃滑板砖、废弃镁碳砖为原料,石墨、淀粉和复合添加剂为造孔剂,制备出的多孔堇青石材料显气孔率为44.9%,热膨胀系数为 2.14×10^{-6} K⁻¹,荷重软化点为1290℃,具备优良的高温使用性能。除此之外,Sialon材料凭借其高热导率、高稳定性、耐腐蚀、高强度等性能被誉为最有应用前景的耐火材料和陶瓷材料之一^[146]。因此,利用煤矸石合成的高性能材料为煤矸石的高值化利用提供了新途径,但受高成本、工艺复杂、技术不成熟等因素的限制,难以在普通市场上保持竞争力,消耗量有限。

煤矸石储量大、价格低,在生产建筑材料方面有着非常好的应用前景。但煤矸石作混凝土骨料要充分考虑其抗折强度、耐磨性、渗性和抗冻性;煤矸石制水泥要控制好煤矸石的掺入比例;煤矸石制砖要通过工艺

或参数优化提高其可塑性;煤矸石制新型墙体材料要增加其科技投入。同时,应当注意的是煤矸石在制备上述部分建筑材料时需要进行高温煅烧,这可能会导致煤矸石中所含有的有害微量元素以气体的形式释放到大气当中。

4 用于农业生产

煤矸石中有机质含量高,是承载氮、磷、钾的理想基质,合理添加煤矸石可改善土壤环境^[147]。因此,煤矸石作为一种土壤改良材料,不仅可将其应用于对砂质土、盐渍土等问题土壤的改良,也可作为育苗基质或用于制备肥料。

4.1 改良土壤

化肥的长期使用,使得土壤中的有机质和腐殖质逐渐耗尽,并导致土壤板结和土壤盐碱化等土地退化问题^[148]。煤矸石中富含有机质,土壤中施加适量的煤矸石可以调节土壤容重,改善土壤孔隙结构,同时,为土壤微生物创造良好环境,从而提高土壤肥力和促进植物生长^[149-150]。高国雄等^[151]用煤矸石搭设沙障固沙,不仅起到防风固沙作用,而且使沙地土壤中有机质、全N、速效P、速效K含量分别提高了2.65、2.66、1.30、1.24倍。孙海容等^[152]研究发现,高硫煤矸石中的黄铁矿和有机硫在土壤中氧化,产生硫酸,中和土壤中的盐基物质,可有效地降低土壤的pH值。张宇航等^[153]发现,20%用量下小粒径和混合粒径煤矸石处理的土壤综合指数分别比空白对照区土壤提高了68.27%和57.13%。赵旭等人^[154]发现,施加10%粉煤灰+10%煤矸石+10%淤泥的效果优于施加20%粉煤灰对盐碱地的改良效果。周昊等人^[155]选用 $m(\text{污泥}):m(\text{粉煤灰}):m(\text{煤矸石}):m(\text{土壤})$ 为1:4:4:12来种植白三叶,发现白三叶根长增加了0.04 cm。但需要注意的是,利用煤矸石改良土壤需根据其具体的成分和理化性质决定其适用方向,例如对于含硫量较高的煤矸石,则适用于盐碱土壤的改良。

4.2 生产育苗基质

煤矸石容重大、蓄热能力强,但由于其粒径较大且毛细孔隙率极低,单独使用煤矸石作为种植基质可能导致基质结构和保水性较差^[156]。因此,一般利用煤矸石与其他基质进行互补掺配作为育苗基质,所以基质的最佳配比至关重要。Du等^[157]通过正交试验,确定了煤矸石与土壤的最佳配比为 $m(\text{煤矸石}):m(\text{土壤})$ 为1:1(500 g:500 g),玉米秸秆含量为50 g/kg、粉煤灰含量为37 g/kg,保水剂含量为1 g/kg,以此改善基质的物理化学性质,并确保适当的土壤养分比例。李娜等人^[158]研究发现,经1% NaOH处理堆腐的玉米秸秆与煤矸石合理混配后水稻秧苗生长状况较佳,玉米

秸秆和煤矸石混配物料可替代泥炭生产水稻育苗基质。方娜^[159]研究发现, $m(\text{污泥}):m(\text{粉煤灰}):m(\text{煤矸石})$ 按1:3:6的比例掺混的复混基质厚度为40 cm以上时,豆科植物长势良好。

4.3 制备肥料

煤矸石中含有大量炭质页岩或炭质粉砂岩,有机质含量为15%~20%,富含植物生长所必需的Zn、Cu、Co、Mn等微量元素,且这些有益元素的含量通常比土壤中的含量高2~10倍,这赋予煤矸石作为原料生产农业肥料的优越性^[160]。肥料按原理和工艺不同分为煤矸石有机肥、微生物肥料和复合肥^[161]。但煤矸石个别养分含量仍然偏低,因此很少单独作为有机肥进行使用。利用煤矸石制备有机复合肥料,不仅能提高土壤的渗透性和肥力,而且能提高作物产量。刘信平等^[162]将采用 Na_2CO_3 活化富硒煤矸石制得的纳米级煤矸石固体硒肥与有机肥混合制备了煤矸石硒有机肥,发现 $m(\text{有机肥料}):m(\text{活化煤矸石硒肥})$ 为1:2时,大蒜硒吸收的效果最佳。钱兆淦^[163]研究发现,苹果施用煤矸石有机肥料比施用等养分含量的掺合化肥和市售苹果专用肥有显著的增产效果,平均增产19%~37%。张伟才等^[164]用煤矸石做主要原料,配以适量的农家肥、化肥、微肥和添加剂,加工而成的西瓜、苹果专用肥料比施用市售专用肥分别增产28.11%和29.40%。张庆玲^[165]将煤矸石破碎后与过磷酸钙按10:1的质量比混合搅拌堆沤活化后制成有机复合肥料,可使冬小麦增产13.4%。

煤矸石中含有大量的氮、磷、钾元素,但植物并不能直接吸收。利用微生物的降解能力可将氮、磷、钾元素解离为可被植物吸收的碱解氮、有效磷、速效钾。因此,煤矸石可用于制备微生物有机肥料。目前煤矸石制备微生物肥料所用的微生物菌种主要是硅酸盐细菌和巨大芽孢杆菌两种,巨大芽孢杆菌具有解磷功能,硅酸盐细菌具有解钾和一定的固氮功能^[166]。贾倩倩等^[167]利用硅酸盐细菌处理煤矸石,煤矸石肥料中速效钾、有效磷含量分别增加了275%和395%。袁向芬等^[168]指出,由巨大芽孢杆菌处理获得的高硫煤矸石肥料的碱解氮、有效磷和速效钾的含量分别比原样提高了26.84倍、65.71倍和10.55倍;有效硫、有效钙和有效硅的含量分别比原煤矸石提高2.70倍、1.27倍和1.07倍。程帆等人^[169]用巨大芽孢杆菌处理煤矸石与磷矿掺杂物制作的肥料中有效磷占全磷的比例由5.65%提高至70.9%,有效硅占全硅的比例由0.04%提高至61.5%。王应兰等^[170-171]指出,经GZU-Mic02菌株处理的煤矸石肥料相比经巨大芽孢杆菌处理的煤矸石肥料具有更高的有效磷和碱解氮含量,而后的速效钾含量更高。此外,多种细菌共同作用的效果比单种细菌要好,多种细菌联合可优化处理效果,还可拓

宽矿物种类,增加养分种类。程蓉^[172]研究发现,采用混合菌(胶质芽孢杆菌和多黏类芽孢杆菌)制取的矿物肥料中有效磷含量和速效钾含量高于采用单一菌株时的响应值。袁向芬^[173]用具有解钾功能的硅酸盐细菌和具有解磷功能的巨大芽孢杆菌(4:1)一起处理高硫煤矸石来生产煤矸石肥料,煤矸石中的碱解氮、有效磷和速效钾的含量分别是原煤矸石的13.33倍、68.70倍和11.08倍;有效硫、有效钙和有效硅的含量分别是原煤矸石的3.60倍、1.32倍和1.24倍。因此,新型菌种的筛选及多菌种的协同利用也是煤矸石制备微生物肥料的重要研发方向。

综上所述,在农业生产方面,煤矸石凭借其物理化学特性,不仅能够作为土壤改良材料用于问题土壤的治理,还可将其作为基质原料制备“人造土壤”,缓解土地资源日益短缺的问题,此外,还可用于制备肥料,促进作物生长。但与此同时会带来一定的环境污染风险,主要集中在重金属元素的释放和迁移等方面。首先,硫化物被氧化会释放 SO_4^{2-} 、 H^+ 和重金属元素,重金属元素经过一系列的物理化学反应进而向环境迁移^[174]。王延东等^[175]研究表明,宁夏枣泉煤矿煤矸石堆存区边缘处Zn、Pb和Mn含量均高于当地土壤背景值,且风险评价编码法(RAC)评价结果表明,Pb在土壤中具有较高风险水平。Tang等^[176]研究发现,淮南煤矸石充填复垦土壤中Cu、Pb和Zn的浓度分别高出当地背景值1.51倍、1.48倍和2.05倍。丁伟等人^[177]提出,随着时间的推移,Cu、Zn等重金属有明显积累,当超过一定范围会抑制植物对营养元素的吸收及根系的生长。因此,有必要降低并控制重金属的潜在危害,避免土壤的二次污染。此外,重金属在酸性环境下更易溶出,需要及时改善土壤环境的酸碱性。同时,要探索新的肥料生产工艺,达到供肥、降低有害元素及改良土壤的多重效果。

5 回填复垦

煤矸石具有存量大、产量大的特点。煤矸石是由多种矿岩组成的混合物,密实度高,荷载能力强。同时,有研究表明,煤矸石具有适当的导水性、吸附特性和浸出行为^[178],因此可将其作为充填材料用于回填复垦,不仅降低了煤矸石堆存的占地率,实现了煤矸石的就近处置,而且改善了地下采煤引起的地表沉降,具有良好的经济效益和环境效益。煤矸石回填包括采空区回填、路基充填、煤矿塌陷区复垦等^[179]。新汶矿业集团采用煤矸石回填采空区工艺,年回填矸石15万 m^3 ,回填面积达1.9万 m^2 ^[180]。刘斌^[181]探讨了适合东曲煤矿的矸石井下充填技术,矸石充实率从75%提高至85%。石念光等^[182]指出,回填巷道要尽可能布置成下山俯填,采用高压注浆来提高充实度,尽量减少地表移

动变形影响。刘建功等^[183]在煤矸石与粉煤灰固体充填基础上进行膏体注浆,可提高充填材料的抗压强度30%左右,有效改善了充填体的密实充填率。Chen等^[184]研究发现,赤泥的掺入极大改善了煤矸石胶结膏体充填体的强度,同时能降低约23%的成本。从以上研究可以看出,目前煤矸石回填的研究方向主要集中于控制沉降和充填技术的优化,具有滞后性,因此,探索采矿、控制沉降和复垦相结合的一体化技术是未来的发展趋势。

路基充填也是大量消纳煤矸石的一种有效方法^[185-186]。有研究表明,未经压实处理的煤矸石沉缩量很大,为避免不均匀沉降导致质量问题,施工工艺的合理选择十分重要。陈利生等^[187]指出,煤矸石充填地基采用分层回填、多次振压、分区分块施工的方法,经振动压实后的煤矸石回填地基的承载力远远大于天然土地基。郝丽平^[188]指出,煤矸石经静压1遍+振压6遍+静压1遍后,路基累计沉降量趋于稳定,最后一次碾压沉降差为0.6 mm,压实度均值为96.1%,满足施工技术要求。除此之外,煤矸石也可与其他材料混合充填,如粉煤灰、矿渣等,实现路基性能优化。

目前,中国的矿山总沉降面积为135万 hm^2 ,并以每年70 000 hm^2 的速度增长^[189]。煤炭开采区若不采取任何措施会沉降形成永久性盆地,严重干扰土壤性质,对养分循环产生不利影响,使得土地变得贫瘠和无生产力,加剧了土地资源的匮乏^[190-191]。因此,利用煤矸石回填复垦不仅缓解了土地资源的紧张,还可以修复塌陷区的生态环境^[192-194]。一般情况下,煤矿塌陷区的复垦利用需要根据具体的情况进行,主要用于农业生产、植树造林和建筑用地。晋城市采用分区排矸、分区碾压、分区覆土、分区改良、逐年归田或绿化的方法使25 km^2 土地恢复了使用价值^[195]。章如芹^[196]研究发现,淮南矿区张集矿煤矸石复垦区土壤肥力与正常农田肥力值接近,煤矸石回填复垦效果良好。徐良骥等^[197]研究发现,分选后的煤矸石充填区土壤比天然煤矸石充填区土壤具有更好的保水、保肥和透气性。当使用70%~100%粒径小于80 cm的煤矸石作为填充材料时,在重建土壤中种植的玉米在所有生理和生态指标上都表现出良好的性能。以上研究均证明了煤矸石回填复垦的应用潜力,今后应将煤矸石复垦后土壤特性与植物品种充分结合起来,实现复垦后土壤的高效利用。

尽管煤矸石充填复垦取得了一定的进展,但是仍存在着许多问题,比如重金属迁移问题、重金属污染防治问题、植物品种选择性问题等^[198-199]。今后采用煤矸石充填复垦时要充分衡量土壤的综合污染指数和生态风险指数,走绿色充填复垦道路^[200-201]。

6 其他

6.1 发电

煤矸石是一种低热值材料。对于含碳量高(20%~30%)的煤矸石,其热值较大,常用于发电。煤矸石发电是充分利用煤矸石发热量的有效途径^[202]。发电用煤矸石的热值要求大于4 180 kJ/kg,掺烧部分发热量较高的中煤、尾煤或者煤泥,通过循环流化床燃烧发电可满足工业需求^[203]。潞安集团建成了4×13.5万kW煤矸石发电厂,年利用煤矸石高达350万t^[204]。此外,利用煤矸石发电,可有效地减少SO₂排放量和抑制NO_x生成,并且燃烧后产生的灰渣和粉煤灰还可用于生产建材、化工等行业的材料,是一种绿色循环的资源利用方式^[205]。但对于大量高灰分、低热值的煤矸石,直接用于燃烧发电在运行稳定性方面仍存在一定技术难度^[206],煤矸石发电技术仍需进一步深入研究。

6.2 造纸和造纸涂料

煤矸石经过煅烧、超细磨处理后可得到煅烧高岭土,煅烧高岭土依据煅烧温度的高低可分为不完全煅烧高岭土和完全煅烧高岭土,前者多用于造纸填料,后者用于造纸涂料^[207]。高岭土在造纸行业中消耗量占高岭土总消耗量的75%以上。2012年河南某企业研发的煤矸石制取无机纤维并应用于造纸的生产线调试成功。煤矸石经高温高压熔融,高速离心可制成超细无机纤维,再通过改性、软化、除渣等工艺,可以替代植物纤维用于造纸,相较于传统造纸技术,生产每吨纸可节约木浆40%~60%,节约制浆用水150t以上^[208],在降低造纸成本的同时实现了废弃资源的再利用。但无机纤维相比于植物纤维脆性较大,刚性较强,纤维较短,且较难分散^[209]。因此,应着重提高无机纤维柔软度和纤维有效利用率等性能。吕檬夷等^[210]指出,粉煤灰/煤矸石纤维经过软化处理后,其纤维柔软度和纤维强度显著改善。苏秀霞等^[211]进一步研究指出,在无机增强剂用量15%、改性温度90℃、改性时间1.5h的条件下,增强剂可较好地包覆在粉煤灰/煤矸石纤维表面,提高了纸张的性能。

7 结论

我国以煤炭为主的能源结构决定了煤矸石资源化利用的规模程度和技术深度。随着科学技术的发展,以及对煤矸石资源化综合利用认识的不断深入,我国众多学者已经在有用组分回收、废水处理、制备建筑材料、农业生产等方面取得了显著成绩,但并未摆脱煤矸石资源化利用率低的现状。通过相应的技术手段回收煤矸石中炭、铝、铁、硅等有用组分能够最大限度地提

升煤矸石的资源价值,例如,代替铝土矿生产一系列高附加值的化工产品,缓解我国矿产资源紧张的形势,但是受到技术不成熟、经济成本等多方面因素的制约,大部分研究仍处于实验室阶段,并未大规模应用。在废水处理方面,煤矸石可作为吸附材料的优质来源,其制备的催化剂、吸附剂、沸石分子筛等高附加值产品能够有效去除废水中氨、氮、磷、重金属离子等污染物,但这些研究大多停留在实验室阶段,工艺复杂,若要将煤矸石吸附材料实现大规模应用,还有一些关键问题亟待解决,如制备过程中产生的废气和废水可能会造成二次污染;煤矸石吸附材料行业标准的建立与执行仍有不足;煤矸石在其改性方式上仍然存在很大的盲目性,改性方式匮乏,应系统地进行研究,实现煤矸石的物化成分与改性方式的协同优化。煤矸石因其储量大、价格低作为建筑材料具有较大的应用潜力,但受其自身特性影响,如抗压强度较低、胶凝性能较弱,煤矸石在建筑材料中的掺量受限,如何在不影响材料性能的同时增大煤矸石的用量仍需深入研究,此外,煤矸石作为建筑材料其安全性、抗压性、耐磨性也是研究重点。在农业生产方面,煤矸石可作为土壤改良材料应用于土壤改良、生产育苗基质、制备肥料等方面。但因煤矸石中重金属的存在,长时间累积会带来环境污染风险,因此,重金属元素的释放和迁移规律值得深入研究,未来应加强土壤中重金属元素监测,避免造成土壤的二次污染,最终危害到人类安全。煤矸石作为充填材料用于采空区回填、路基充填、煤矿塌陷区复垦等,不仅可以实现煤矸石的大宗量消纳,也能最大限度地利用煤矸石,降低运输成本和能耗,缓解土地资源紧张,但同时也存在重金属污染的风险,如何控制煤矸石中的重金属浸出将是一大难点。此外,充填复垦区的植物品种选择也很重要。高碳、高热值的煤矸石可直接进行掺烧发电,但其明显存在燃烧效率低、灰分较大、排放含硫污染物等问题,如何突破排渣系统易堵塞、锅炉燃烧不稳定等技术壁垒需要深入研究,同时,研究煤矸石燃烧发电过程中的污染物排放特性,减少与控制污染物的排放十分重要。除此之外,高岭土含量高的煤矸石还可应用于造纸、制备涂料等。上述现状是导致煤矸石资源化利用难以实现重大突破的主要原因。今后煤矸石的综合利用不仅要推广用量大、成本低、效益好的综合利用技术,而且要开发针对性更强、技术要求更高、附加值更高的资源化利用技术,以物化成分为基点选择煤矸石的用途,对煤矸石进行分段和分批资源化利用,朝建设多领域联合工厂发展。

参考文献:

- [1] 贾敏. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 46-52.
- [2] 王雪峰. 矿山二次资源综合利用潜力巨大[J]. 矿产保护与利用, 2008(1): 56-58.

- [3] 金会心, 吴复忠, 朱明燕, 等. 贵州六盘水煤矸石的矿物特性[J]. 过程工程学报, 2014, 14(1): 151-156.
- [4] 王雪峰. 煤矸石淋溶微量元素污染的水动力学规律研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [5] 李静, 温鹏飞, 何振嘉. 煤矸石的危害性及综合利用的研究进展[J]. 煤矿机械, 2017, 38(11): 128-130.
- [6] 郭伟. 煤矸石的活性激发及活性评价方法的探讨[D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
- [7] 张长森. 煤矸石资源化综合利用新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [8] 王晓栋, 张玥, 陈松, 等. 煤矸石资源化利用的研究进展[J]. 化学工程师, 2021, 35(4): 68-69.
- [9] 段锋, 马爱琼, 肖国庆, 等. 煤矸石在高温材料中的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(9): 1811-1816.
- [10] 刘松玉, 童立元, 邱钰, 等. 煤矸石颗粒破碎及其对工程力学特性影响研究[J]. 岩土工程学报, 2005(5): 505-510.
- [11] 杨国清. 固体废物处理工程[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [12] ZHANG CS. Pozzolanic Activity of burned coal gangue and its effects on structure of cement mortar[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2006(4): 150-153.
- [13] 韩邦华. 煤矸石在水泥行业中的综合利用[J]. 江西建材, 2019(11): 6-8.
- [14] 王永刚. 固废在建材方面的资源化利用综述[J]. 广东化工, 2020, 47(21): 115-118.
- [15] 田莉, 于晓萌, 秦津. 煤矸石资源化利用途径研究进展[J]. 河北环境工程学院学报, 2020, 30(5): 31-36.
- [16] 姚宏龙. 煤矸石资源再生利用途径[J]. 山西化工, 2017, 37(3): 66-67.
- [17] 李培新, 许家勤, 高树东. 掘进煤矸石中煤炭资源回收方法[J]. 煤矿开采, 2006(5): 99-100.
- [18] 王建军, 刘春龙. 朔州安太堡选煤厂煤矸石分选提质的可行性研究[J]. 水力采煤与管道运输, 2017(3): 13-20.
- [19] 许胜泽, 陈佳蕊, 王森彪, 等. 煤矸石分级分质加工与利用的研究[J]. 中国煤炭, 2021, 47(11): 61-68.
- [20] 刘小波, 傅勇坚, 肖秋国. 煤矸石-石灰石-纯碱烧结过程研究[J]. 环境科学学报, 1999(2): 100-103.
- [21] 刘臻. 用煤矸石制取聚合氯化铝絮凝剂[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(1): 18-20.
- [22] 吴海滨, 薛芳斌, 郭彦霞, 等. 煤矸石制备聚合氯化铝工艺[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(4): 141-145.
- [23] 李瑜, 舒新前, 张蕾, 等. 酸浸法提取煤矸石中 Al_2O_3 的研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(7): 70-73.
- [24] 杨利霞, 张永锋, 林婧. 酸浸法从高铝煤矸石中提取氧化铝的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2009(5): 46-49.
- [25] FROST R L, MAKO E, KRISTOF J, et al. Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment a mid-IR and near-IR spectroscopic study[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2002, 58: 2849-2859.
- [26] GAMELAS J A F, FERRAZ E, ROCHA F. An insight into the surface properties of calcined kaolinitic clays: the grinding effect[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 455: 49-57.
- [27] GUO YX, YAN KZ, CUI L. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification[J]. Powder Technology, 2016, 302: 33-41.
- [28] GUO YX, YAN KZ, CUI L. Effect of Na_2CO_3 additive on the activation of coal gangue for alumina extraction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 131: 51-57.
- [29] 李浩林, 夏举佩, 曾德恢, 等. 加压酸浸煤矸石中氧化铝工艺及动力学研究[J]. 煤炭转化, 2020, 43(2): 89-96.
- [30] 李东红, 周海龙, 简本成, 等. 溶胶-相转移法制备纳米氧化铝的研究[J]. 轻金属, 2001(10): 9-11.
- [31] 吕淑珍, 方荣阳, 阳勇福. 煤矸石制备超细氢氧化铝晶核的生长动力学模型[J]. 中国煤炭, 2006(1): 56-59.
- [32] 马艳然, 于伯冀, 鲁鲁国. 从煤矸石中制备聚合氯化铝及应用研究[J]. 化学世界, 2004(2): 63-65.
- [33] 连明磊, 霍霞, 胡江良, 等. 活性炭辅助微波协同活化煤矸石过程[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(5): 452-457.
- [34] 苏源, 张玉苍, 姜杨. 微波场中高含铁量煤矸石酸浸制备氧化铁的研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(6): 92-95.
- [35] 刘成龙, 李艳, 梁浩, 等. 基于环境友好的酸浸煤矸石制备 α -氧化铁研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(12): 64-67.
- [36] 董玲. 煤矸石酸浸提取 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 技术研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
- [37] 曾德恢, 郑光亚, 李浩林, 等. 模拟煤矸石酸溶液制备聚合硫酸铝铁试验研究[J]. 煤炭转化, 2021, 44(1): 89-96.
- [38] LI C, WAN JH, SUN HH, et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 515-520.
- [39] 刘成龙, 许爱华, 夏举佩, 等. 煤矸石浸渣制备白炭黑工艺优化及性能分析[J]. 精细化工, 2019, 36(11): 2177-2184.
- [40] XIAO J, LI FC, ZHONG QF, et al. Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and SiC[J]. Hydrometallurgy, 2015, 155: 118-124.
- [41] LIU YY, LEI SM, LIN M, et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin[J]. Applied Clay Science, 2017, 143: 159-167.
- [42] XIE MZ, LIU FQ, ZHAO HL, et al. Mineral phase transformation in coal gangue by high temperature calcination and high-efficiency separation of alumina and silica minerals[J]. JMR&T, 2021, 14: 2281-2288.
- [43] HAN LN, REN WG, WANG B, et al. Extraction of SiO_2 and Al_2O_3 from coal gangue activated by supercritical water[J]. Fuel, 2019, 253: 1184-1192.
- [44] 任卫国. 超(亚)临界水热活化煤矸石制备白炭黑及其表面改性的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [45] 刘成龙, 谢宇充, 夏举佩, 等. 煤矸石中和渣酸化提取铝、钛试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 966-972.
- [46] LIU CL, PEI XIA JP, XIE YC. Mechanism of microwave assisted technique acid leaching coal gangue[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1030/1031/1032: 116-120.
- [47] 田爱杰, 田爱民, 孔令靓, 等. 正交试验法研究煤矸石中镓的提取工艺条件[J]. 中国锰业, 2016, 34(6): 96-99.
- [48] 辜芳, 李银, 李浩林, 等. 煤矸石酸溶液中稀土混合萃取优化试验研究[J]. 化学工程, 2020, 48(5): 31-36.
- [49] 陈博, 来雅文, 肖国拾, 等. 煤矸石中稀土元素的提取富集工艺[J]. 世界地质, 2009, 28(2): 257-260.
- [50] 刘彦丽, 樊民强. 从煤矸石中回收煤系高岭岩的重介分选技术[J]. 中国矿业, 2017, 26(10): 142-145.
- [51] 郭秀军. 煤矸石分选技术研究与应用[J]. 煤炭工程, 2017, 49(1): 74-76.
- [52] 张泽琳, 葛小冬. 煤矸石中硫铁矿工业化分选研究进展[J]. 煤炭技术, 2016, 35(10): 293-295.
- [53] 曾邦任. 应用径向跳汰机改进煤系中选硫流程[J]. 矿产综合利用, 1987(1): 6-10.
- [54] 陈选, 付开鑫, 赵飞. 高硫煤矸石回收硫精矿实践及其在综合利用中

- 的作用[J]. 中国资源综合利用, 2000(8): 17-18.
- [55] AYYIA Y A. Separation of ultrafine pyrite from high sulfur coals by selective dispersion and flocculation[J]. 1986, 319: 21-29.
- [56] BUTCHER D A, ROWSON N A. Electrostatic separation of pyrite from coal[J]. Magnetic and Electrical Separation, 1995(6): 19-30.
- [57] 胡修林. 煤矸石重介质分选脱硫工艺的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2018(9): 76-80.
- [58] 李晓华. 摇床分选法回收煤矸石中的黄铁矿[J]. 山西煤炭, 2010, 30(4): 76-77.
- [59] 廖舟, 许彬, 杨小中, 等. 煤系硫铁矿降碳提硫研究[J]. 金属矿山, 2006(8): 34-36.
- [60] 李冬, 陈华军. 煤矸石制备废水吸附剂的研究进展[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2012, 22(3): 6-9.
- [61] 万琼, 孙永庆, 张新艳, 等. 煤矸石基沸石分子筛在水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(9): 1-5.
- [62] 杨权成. 煤矸石提取氧化铝及其制备功能材料研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020.
- [63] ZHAO RB, ZHANG X, SU YG, et al. Unprecedented catalytic activity of coal gangue toward environmental remediation: Key role of hydroxyl groups[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122432.
- [64] 谢娟, 夏润南, 杜红霞, 等. α -Fe₂O₃/煤矸石复合光催化剂的制备及其降解五氯酚性能的研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(5): 74-77.
- [65] 谢娟, 夏润南, 杜红霞, 等. α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合光催化剂的制备及其降解五氯酚性能的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(12): 165-168.
- [66] 李慧婉, 和东芹, 谢娟, 等. SnO₂-ZnO/煤矸石复合物光催化降解有机磷农药的性能研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4): 185-190.
- [67] 李冬, 陈华军. 煤矸石制备废水吸附剂的研究进展[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2012, 22(3): 6-9.
- [68] 王世林, 牛文静, 张攀, 等. 煤矸石的研究现状与应用[J]. 江西化工, 2019(5): 69-71.
- [69] GUO YX, YAN KZ, CUI L, et al. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification[J]. Powder Technology, 2016, 302: 33-41.
- [70] 赵丽, 孙艳芳, 杨志斌, 等. 煤矸石去除矿井水中水溶性有机物及氨氮的试验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 236-241.
- [71] KONAN K L, PEYRATOUT C, SMITH A. Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 339: 103-109.
- [72] PENG BX, LI XR. Release and transformation characteristics of modes of occurrence of chlorine in coal gangue during combustion[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(9): 9926-9933.
- [73] CAO Z, CAO YD, DONG HJ, et al. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 146: 23-28.
- [74] 李惠云, 郭金福. 热处理温度对煤矸石结构及吸附 Cd²⁺ 性能的影响[J]. 非金属矿, 2005(4): 45-47.
- [75] 秦巧燕, 贾陈忠, 周学丽. 活化煤矸石对含铬废水的吸附处理研究[J]. 工业安全与环保, 2007(6): 23-25.
- [76] JABLONSKA B, KITYK A V, BUSCH M, et al. The structural and surface properties of natural and modified coal gangue[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 190: 80-90.
- [77] 王国贞, 吴俊峰, 王现丽. 改性煤矸石对废水中氨氮的去除试验研究[J]. 煤炭工程, 2010(6): 87-88.
- [78] 李冬, 尹国杰. 改性煤矸石吸附亚甲基蓝的研究[J]. 非金属矿, 2008(4): 59-61.
- [79] 李冬, 任平. 矸石基吸附剂对罗丹明 B 吸附特性的研究[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(4): 64-66.
- [80] 吴俊峰, 余海静, 王现丽. 改性煤矸石吸附处理印染废水的试验研究[J]. 矿业安全与环保, 2010, 37(6): 27-28.
- [81] 吴俊峰, 胡红伟, 王现丽. 改性煤矸石吸附预处理洗浴废水试验研究[J]. 节水灌溉, 2010(6): 34-35.
- [82] UNUABONAH E I, ADEBOWALE K O, OLU-OWOLABI B I, et al. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93: 1-9.
- [83] 邓晓虎, 乐英红, 高溢. K₂CO₃ 活化煤矸石制备活性炭吸附剂[J]. 应用化学, 1997(3): 52-55.
- [84] SHANG ZB, ZHANG LW, ZHAO XY, et al. Removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution by mercaptomodified coal gangue[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 231: 391-396.
- [85] 王姣, 林昶魁, 李逸飞. 煤矸石负载 Fe/FeO(x) 纳米颗粒的制备及其对镉的吸附性能[J]. 复合材料学报, 1-12 [2021-12-18]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210906.003>.
- [86] 马曰娜, 李心清, 陈森, 等. 煤矸石改性生物炭吸附水体中磷酸盐性能研究[J]. 地球与环境, 2021, 49(3): 315-324.
- [87] MOHAMMADI R, AZADMEHR A, MAGHSOUDI A. Fabrication of the alginate-combusted coal gangue composite for simultaneous and effective adsorption of Zn(II) and Mn(II)[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(6): 103494.
- [88] LI H, FENG Z, JING W, et al. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124513.
- [89] 范雯阳, 李侠, 周珊, 等. 利用煤矸石合成沸石及其矿物成分的影响[J]. 非金属矿, 2016, 39(1): 75-77.
- [90] 竹涛, 苑博, 郝伟翔, 等. 煤基固废合成沸石分子筛捕集 CO₂ 研究进展[J]. 洁净煤技术, 1-14. [2021-12-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20211101.1037.002.html>.
- [91] 臧晔, 王晓丽, 王思阳. 乌海地区煤矸石制备 LSX 型沸石[J]. 中国粉体技术, 2019, 25(2): 37-41.
- [92] 陈莉荣, 张娜, 杜明展, 等. 内蒙古某煤矸石制备沸石试验[J]. 金属矿山, 2014(1): 167-171.
- [93] BU NJ, LIU XM, SONG SL, et al. Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31: 2699-2710.
- [94] LI HP, CHENG RQ, LIU ZL, et al. Waste control by waste: Fenton-like oxidation of phenol over Cu modified ZSM-5 from coal gangue[J]. Science of the Total Environment, 2019, 683: 638-647.
- [95] 竹涛, 苑博, 郝伟翔, 等. 煤基固废合成沸石分子筛捕集 CO₂ 研究进展[J]. 洁净煤技术, 1-14. [2021-12-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20211101.1037.002.html>.
- [96] 邓颖兰, 魏恺颖, 赵迪斐, 等. 我国煤矸石固体废物在建筑与环境修复领域的资源化利用[J]. 能源研究与利用, 2021(5): 33-36.
- [97] WU D, HOU YB, DENG TF, et al. Thermal, hydraulic and mechanical performances of cemented coal gangue-fly ash backfill[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 162: 12-18.
- [98] 王爱国, 朱愿愿, 徐海燕, 等. 混凝土用煤矸石骨料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(7): 2076-2086.
- [99] MEI Z, DOU YW, ZHANG YZ, et al. Effects of the variety and content of coal gangue coarse aggregate on the mechanical properties of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2019, 220: 386-395.
- [100] 朱凯, 原胜利, 马先伟. 纤维增强煤矸石轻骨料混凝土路用性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2015(6): 58-61.
- [101] 黄子文, 廖川, 杨小平, 等. 氯氧镁水泥煤矸石混凝土的强度试验研究[J]. 甘肃科学学报, 2016, 28(4): 107-109.

- [102] 李永靖,邢洋,张旭,等.煤矸石骨料混凝土的耐久性试验研究[J].煤炭学报,2013,38(7):1215-1219.
- [103] 韩邦华.煤矸石在水泥行业中的综合利用[J].江西建材,2019(11):6-8.
- [104] 裘国华,徐扬,施正伦,等.煤矸石代替黏土生产水泥可行性分析[J].浙江大学学报(工学版),2010,44(5):1003-1008.
- [105] 裘国华,施正伦,余春江,等.煤矸石代替黏土煅烧水泥熟料配方优化试验研究[J].浙江大学学报(工学版),2010,44(2):315-319.
- [106] 陈华东,李金锋,曹兰英,等.煤矸石部分替代泥岩配料生产水泥熟料的实践[J].水泥工程,2014(1):31-33.
- [107] ZHANG YL, LING TC. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials - A review [J]. Construction and Building Materials, 2020, 234: 117424.
- [108] 陈杰,水中和,孙涛,等.活化煤矸石在水泥基材料中的早期水化动力学研究[J].硅酸盐通报,2019,38(7):1983-1990.
- [109] 张长森,邓育新,吴其胜.微波活化煤矸石反应活性及胶凝性能[J].环境工程学报,2013,7(8):3170-3174.
- [110] 周梅,沈梦阳,吴景昊,等.煤矸石掺合料的制备及对混凝土碱-骨料反应影响[J].硅酸盐通报,2017,36(5):1713-1717.
- [111] 曹永丹,曹钊,张金山.煅烧煤矸石对硅酸盐水泥胶砂力学性能及微观结构的影响[J].硅酸盐通报,2019,38(2):356-362.
- [112] YANG J, SU Y, HE XY, et al. Pore structure evaluation of cementing composites blended with coal by-products: Calcined coal gangue and coal fly ash [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181: 75-90.
- [113] WANG JM, QIN Q, HU SJ, et al. A concrete material with waste coal gangue and fly ash used for farmland drainage in high groundwater level areas [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 631-638.
- [114] WANG YZ, TAN Y, WANG YC, et al. Mechanical properties and chloride permeability of green concrete mixed with fly ash and coal gangue [J]. Construction and Building Materials, 2020, 233: 117166.
- [115] ZHANG N, LI HX, LIU XM. Hydration mechanism and leaching behavior of bauxite-calcination-method red mud-coal gangue based cementitious materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314: 172-180.
- [116] REN CZ, WANG WL, LI GL. Preparation of high-performance cementitious materials from industrial solid waste [J]. Construction and Building Materials, 2017, 152: 39-47.
- [117] 段瑜芳,王培铭.煤矸石-矿渣无熟料水泥基材料的研究[J].粉煤灰综合利用,2008(2):9-11.
- [118] 王朝强,刘川北,谭克锋,等.煤矸石-矿粉无熟料水泥的制备及性能研究[J].绿色建筑,2014,6(5):87-90.
- [119] 王海霞,倪文,姜涛,等.煤矸石质少熟料水泥的水化机理分析[J].新型建筑材料,2011,38(8):4-7.
- [120] 王景贤,王立久.煤矸石少熟料水泥及其耐久性研究[J].水泥工程,2005(6):21-24.
- [121] 王倩,赵志曼,王春杰,等.利用微波技术研制膨胀煤矸石硅酸盐水泥的试验研究[J].河南科学,2013,31(6):814-817.
- [122] 陈杉,杨莉荣,邢婉婉,等.利用煤矸石生产优质G级油井水泥的试验研究[J].水泥工程,2020(5):13-15.
- [123] 甄强,郑锋.煤的伴生资源煤矸石的综合利用[J].自然杂志,2015,37(2):121-128.
- [124] 漆贵海,蔡昌明,赖振彬,等.煤矸石细集料混凝土实心砖胶凝材料体系[J].混凝土,2014(1):53-55.
- [125] 姚栋才,彭家惠.利用页岩和煤矸石生产烧结多孔砖[J].砖瓦,2003(3):32-34.
- [126] 吕德生,辛海峰,王振华,等.煤矸石与沙漠砂烧结多孔砖的配合比研究[J].新型建筑材料,2014,41(7):6-9.
- [127] 池朋,吴小文,赵海卿,等.煤矸石基免烧砖制备工艺及力学性能研究[J].矿产保护与利用,2020,40(3):95-99.
- [128] 吴红,卢香宇,罗忠亮,等.活化煤矸石免烧砖制备及机理分析[J].非金属矿,2018,41(1):30-33.
- [129] 吴红,张绪勇,孔德顺,等.活化煤矸石基免烧砖胶凝性能的研究[J].硅酸盐通报,2017,36(1):359-364.
- [130] 李学军,李珠,赵林,等.免烧结煤矸石透水砖的试验研究[J].新型建筑材料,2019,46(1):72-74.
- [131] 丁海萍,侯泽健,张怀宇.以褐煤粉煤灰和煤矸石为原料制备透水砖的工艺研究[J].新型建筑材料,2019,46(6):72-75.
- [132] 沈笑君,陈俊涛,田成民.利用露天矿煤矸石制空心砖可行性分析[J].煤炭科学技术,2004(4):72-74.
- [133] 赵志曼,何天淳,程赫明,等.微波辐照在煤矸石陶瓷墙地砖研制中的应用[J].矿产综合利用,2003(6):43-47.
- [134] 王占锋,刘小锋,赵林,等.煤矸石烧结保温砖试验研究[J].新型建筑材料,2018,45(12):90-93.
- [135] 孙晓刚,马征宇,赵家琪,等.黄金尾砂和煤矸石协同制备发泡陶瓷及其性能研究[J].金属矿山,2021(8):214-220.
- [136] 戴永刚,张国涛,杨景琪.煤矸石-粉煤灰基发泡陶瓷的制备与性能研究[J].佛山陶瓷,2019,29(11):24-28.
- [137] 冯荣,王琨,孟凡然,等.煤矸石制备多孔发泡陶瓷基多孔自保温砌块的研究[J].佛山陶瓷,2020,30(4):15-18.
- [138] 范锦忠.利用煤矸石生产节能型超轻陶粒[J].墙材革新与建筑节能,2006(8):32-34.
- [139] 谷玲钰,刘振英,刘银.利用煤矸石制备多孔陶瓷的及力学性能研究[J].矿产综合利用,2018(5):135-137.
- [140] 闫国进,王春华.煤矸石制备堇青石质多孔玻璃陶瓷的研究[J].矿业安全与环保,2009,36(6):31-33.
- [141] 张继香,刘炜,董英鸽,等.利用煤矸石研制多孔陶瓷吸声材料[J].中国陶瓷,2010,46(6):50-51.
- [142] 谷玲钰,刘振英,刘银.利用煤矸石制备多孔陶瓷的及力学性能研究[J].矿产综合利用,2018(5):135-137.
- [143] 王超男,胡新萍,任涛,等.利用煤矸石及废陶瓷制备泡沫陶瓷的研究[J].江西建材,2020(8):28-29.
- [144] 石纪军,邓一星,孙国梁.尾砂和煤矸石制备闭孔泡沫陶瓷的导热性能研究[J].新型建筑材料,2020,47(12):103-106.
- [145] 彭彝,岳昌盛,巩夏玮,等.煤矸石和后耐火材料合成多孔堇青石[J].北京科技大学学报,2010,32(4):499-503.
- [146] 陈晓攀,王飞.利用煤矸石合成 Sialon 类陶瓷材料的研究进展[J].矿产综合利用,2017(4):16-20.
- [147] 唐升引,蒋永吉,陈静,等.煤矸石主要物理特性及在栽培基质中应用的可行性分析[J].干旱地区农业研究,2014,32(3):209-213.
- [148] MARCHUK S, MARCHUK A. Effect of applied potassium concentration on clay dispersion, hydraulic conductivity, pore structure and mineralogy of two contrasting Australian soils [J]. Soil & Tillage Research, 2018, 182: 35-44.
- [149] ANANYEVA K, WANG W, SMUCKER A J M, et al. Can intra-aggregate pore structures affect the aggregate's effectiveness in protecting carbon [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2013, 57: 868-875.
- [150] BLAGODATSKAYA E, KUZYAKOV Y. Active microorganisms in soil: Critical review of estimation criteria and approaches [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2013, 67(67): 192-211.
- [151] 高国雄,李广毅,高宝山,等.煤矸石障蔽对沙地土壤的改良作用研究[J].水土保持学报,2001(1):102-104.
- [152] 孙海容,赵爱东.利用高硫煤矸石改良土壤的探讨[J].煤炭加工与综合利用,1999(3):16-18.
- [153] 张宇航,宋子岭,孔涛,等.煤矸石对盐碱土壤理化性质的改良效果[J].生态环境学报,2021,30(1):195-204.

- [154] 赵旭,彭培好,李景吉. 盐碱地土壤改良试验研究——以粉煤灰和煤矸石改良盐碱土为例[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2011,39(4):70-74.
- [155] 周昊,郭娇娇,何绪文,等. 煤矿区固废改良土壤对植物生长的影响[J]. 煤炭技术,2018,37(3):23-25.
- [156] 马保国,王健,刘娟然,等. 煤矸石基质土壤的水分入渗试验研究[J]. 煤炭学报,2014,39(12):2501-2506.
- [157] DU T, WANG DM, BAI YJ, et al. Optimizing the formulation of coal gangue planting substrate using wastes: the sustainability of coal mine ecological restoration [J]. Ecological Engineering, 2020, 143: 105669.
- [158] 李娜,牛明芬,马建,等. 秸秆与煤矸石混配基质对水稻生长特性的影响[J]. 环境科学与技术,2019,42(11):154-161.
- [159] 方娜. 污泥、粉煤灰在大同煤矸石山复垦中的研究与应用[J]. 同煤科技,2020(2):11-13.
- [160] 田怡然,张晓然,刘俊峰,等. 煤矸石作为环境材料资源化再利用研究进展[J]. 科技导报,2020,38(22):104-113.
- [161] 任晓玲,周蕙昕,高明,等. 煤矸石肥料的研究进展[J]. 中国煤炭, 2021,47(1):103-109.
- [162] 刘信平,吴少尉,张驰. 富硒煤矸石活化技术及煤矸石硒肥高效利用研究[J]. 植物营养与肥料学报,2020,26(8):1526-1535.
- [163] 钱兆淦. 煤矸石肥料在苹果上施用效果的研究[J]. 陕西农业科学,1997(1):14-15.
- [164] 张伟才,杨桂荣. 用煤矸石制西瓜、苹果专用肥料的试验研究[J]. 煤矿环境保护,1997(3):24-26.
- [165] 张庆玲. 用煤矸石研制有机复合肥料[J]. 煤炭加工与综合利用, 1996(1):29-30.
- [166] 程蓉,廖祥文,舒荣波,等. 利用硅酸盐细菌制备煤矸石矿物肥料[J]. 矿产综合利用,2017(6):115-118.
- [167] 贾倩倩,程帆,谢承卫. 利用硅酸盐细菌(GY03)制备煤矸石肥料的研究[J]. 粉煤灰综合利用,2012(2):28-31.
- [168] 袁向芬,谢承卫. 利用巨大芽孢杆菌制备高硫煤矸石肥料[J]. 环境工程学报,2015,9(2):946-950.
- [169] 程帆,袁向芬,谢承卫. 巨大芽孢杆菌(ACC10011)制备煤矸石肥料的研究[J]. 现代化工,2013,33(8):65-68.
- [170] 王应兰,姜雄,吉俐,等. 基于高效解磷菌的煤矸石肥料制备及其应用潜力分析[J]. 浙江农业学报,2020,32(11):2035-2041.
- [171] 谢承卫,高弦,钟艳,等. 高硫煤矸石解磷微生物细菌的研发及测试[J]. 磷肥与复肥,2019,34(2):5-9.
- [172] 程蓉,廖祥文,舒荣波,等. 利用硅酸盐细菌制备煤矸石矿物肥料[J]. 矿产综合利用,2017(6):115-118.
- [173] 袁向芬,程帆,杨艳梅,等. 两种细菌处理高硫煤矸石制备肥料的研究[J]. 硅酸盐通报,2014,33(2):302-307.
- [174] 刘敬勇,常向阳,涂湘林. 矿山开发过程中重金属污染研究综述[J]. 矿产与地质,2006(6):645-650.
- [175] 王延东,李晓光,黎佳茜,等. 煤矸石堆存区周边土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 硅酸盐通报,2021,40(10):3464-3471.
- [176] TANG Q, LI LY, ZHANG S, et al. Characterization of heavy metals in coal gangue-reclaimed soils from a coal mining area[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 186: 1-11.
- [177] 丁伟,黄智龙,周家喜,等. 贵州水城地区煤矸石中微量元素综合利用评价[J]. 矿物学报,2011,31(3):502-508.
- [178] WU H, WEN QB, HU LM, et al. Feasibility study on the application of coal gangue as landfill liner material[J]. Waste Management, 2017, 63: 161-171.
- [179] 边炳鑫,李哲,解强. 煤系固体废物资源化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2019.
- [180] 张国桥,周朋朋,张立欣. 煤矸石回填采空区的工艺方法及建议[J]. 煤炭加工与综合利用,2009(4):45-47.
- [181] 刘斌. 东曲煤矿充填开采工艺技术应用探讨[J]. 江西煤炭科技, 2021(2):58-60.
- [182] 石念光,吴秀祥,郭忠平. 崖头煤矿矸石井下回填技术应用研究[J]. 山东煤炭科技,2007(5):44-45.
- [183] 刘建功,陈勇. 膏体注浆补强固体充填技术研究与应用[J]. 中国矿业,2019,28(S1):146-149.
- [184] CHEN SJ, DU ZW, ZHANG Z, et al. Effects of red mud additions on gangue-cemented paste backfill properties[J]. Powder Technology, 2020, 367: 833-840.
- [185] 何宝林,吴圣林,汪吉林. 徐州沛县某矿煤矸石工程地质特性试验及地基稳定性分析[J]. 中国煤炭地质,2014,26(9):49-53.
- [186] 张敏. 固体废物煤矸石地基处理施工技术[J]. 施工技术,2016,45(13):78-80.
- [187] 陈利生,李学良. 采煤塌陷区煤矸石回填复垦技术[J]. 金属矿山, 2014(09):137-141.
- [188] 郝丽平. 煤矸石材料在高速公路路基填筑施工中的应用[J]. 黑龙江交通科技,2019,42(12):15-16.
- [189] GONG YL, HU ZQ, MCSWEENEY K. Reclaiming subsidized land: an evaluation of coal gangue interlayers[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2020(1):1-12.
- [190] BURKE R A, FRITZ K M, BARTON C D. Impacts of mountaintop removal and valley fill coal mining on C and N processing in terrestrial soils and headwater streams[J]. Water Air Soil Pollut, 2014, 225: 2081.
- [191] 杨光华,胡振琪,赵艳玲,等. 高潜水位采煤沉陷地复垦治理对策研究[J]. 煤炭工程,2014,46(6):91-95.
- [192] 沈荣喜,刘长武,吴秀仪,等. 煤矸石预先回填塌陷区的关键技术研究[J]. 中国矿业,2007(10):39-41.
- [193] 李庆飞,王迁,宋向阳. 司马煤业公司煤矸石综合利用土地复垦治理模式与实践[J]. 煤,2019,28(1):66-72.
- [194] 郑希伟,宋秀杰. 北京西郊煤矿采区及塌陷区的生态恢复与生态建设[J]. 城市管理与科技,2003,5(4):164-166.
- [195] 郭钰琴. 晋城市矸石场绿化措施与效果分析[J]. 山西水土保持科技,2011(2):31-32.
- [196] 章如芹,徐良骥,黎涛,等. 煤矸石复垦地土壤质量变化研究[J]. 安徽地质,2013,23(4):299-303.
- [197] 徐良骥,黄臻,章如芹,等. 煤矸石充填复垦地理化特性与重金属分布特征[J]. 农业工程学报,2014,30(5):211-219.
- [198] 程艳芳. 煤矸石充填复垦采煤塌陷区可行性分析[J]. 能源与环保,2019,41(12):24-28.
- [199] 李雪. 粉煤灰和煤矸石充填复垦基础研究[J]. 现代农业科技,2009(20):283-284.
- [200] 王忠波,张金博,王斌,等. 煤矸石填充对沟道排水性能和土壤肥力及重金属污染的影响[J]. 农业工程学报,2019,35(24):289-297.
- [201] 王莹,董霁红. 徐州矿区充填复垦地重金属污染的潜在生态风险评价[J]. 煤炭学报,2009,34(5):650-655.
- [202] 张晶,李华民,丁一慧. 煤矸石发电发展趋势探讨[J]. 煤炭工程, 2014,46(2):103-105.
- [203] FOLGUERAS M B, DIAZ R M, XIBERTA J. Sulphur retention during co-combustion of coal and sewage sludge[J]. Fuel, 2004, 83(10): 1315-1322.
- [204] 光喜萍. 山西省煤矸石现状与综合利用[J]. 山西煤炭管理干部学院学报,2010,23(2):176-177.
- [205] 张顺利,王泽南,贾懿曼,等. 煤矸石的资源化利用[J]. 洁净煤技术,2011,17(4):97-100.
- [206] 吕俊复,杨海瑞,杨方亮,等. 低热值煤资源现状与循环流化床发电

应用分析[J]. 中国煤炭, 2021, 47(3): 101 – 108.

[207] 杨磊. 浅谈煤矸石的综合利用研究[J]. 中国石油石化, 2017(11): 54 – 55.

[208] 国内首条煤矸石制取无机纤维造纸生产线调试成功[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 115.

[209] 吕檬夷. 粉煤灰/煤矸石纤维的软化及其对纸张性能影响的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.

[210] 吕檬夷, 苏秀霞, 巨保中, 等. 粉煤灰/煤矸石纤维的软化及其对纸张性能的影响[J]. 纸和造纸, 2015, 34(8): 28 – 32.

[211] 苏秀霞, 郭雯, 吕檬夷. 粉煤灰/煤矸石纤维的表面改性及其对纸张性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(6): 29 – 32.

Research Progress on Comprehensive Utilization of Coal Gangue

LI Zhen^{1,2}, XUE Jia¹, ZHU Zhanglei¹, XIONG Shanxin¹, LI Xuezheng³, ZHOU Anning^{1,2}, LIU Lijun¹, YU Wei¹, QU Jinzhou¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China;
2. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources, Xi'an 710021, Shaanxi, China;
3. Coal Preparation Center of Ningxia Coal Co., Ltd., China National Energy Group, Shizuishan 753000, Ningxia, China

Abstract: Coal gangue is one of the largest mine solid wastes in China, and its discharge and stockpiling have caused resource waste, environmental pollution and other problems. Starting from the resource characteristics of coal gangue, this paper systematically discusses the ways and research status of coal gangue resource utilization, mainly including: extracting and recovering useful components such as coal, silicon, aluminum, and titanium in coal gangue; preparing waste water treated photocatalysts, adsorbents and zeolite molecular sieves; instead of clay minerals to produce concrete, cement, bricks and other building materials; modifying soil, and preparing seedling substrates and fertilizers, etc.; as a filling material for goaf backfilling, roadbed filling, reclamation of subsided areas in coal mines, etc.; power generation and paper preparation, etc. The utilization of coal gangue resources in our country has just started, and the overall utilization rate has not reached the ideal level. Therefore, the research on the utilization of coal gangue resources should be focused on regional differences, batch recycling and secondary pollution. By summarizing and sorting out the latest research status of the current comprehensive utilization of coal gangue, it is beneficial to systematically understand the advantages and disadvantages of the utilization of coal gangue resources, so as to provide a certain reference for the comprehensive utilization of coal gangue.

Key words: coal gangue; resource utilization; valuable component; adsorbent; backfill reclamation; soil improvement

引用格式: 李振, 雪佳, 朱张磊, 熊善新, 李学振, 周安宁, 刘莉君, 于伟, 屈进州. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 165 – 178.

LI Zhen, XUE Jia, ZHU Zhanglei, XIONG Shanxin, LI Xuezheng, ZHOU Anning, LIU Lijun, YU Wei, QU Jinzhou. Research progress on comprehensive utilization of coal gangue[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 165 – 178.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn