

煤矸石物化成分对其资源化利用的影响

李 贞¹, 王俊章¹, 申丽明¹, 赵俊吉¹, 石鹏飞¹, 王 杰¹, 竹 涛²

(1. 山西潞安矿业(集团)有限责任公司, 山西 长治 046299; 2. 中国矿业大学(北京) 大气环境管理与污染控制研究所, 北京 100083)

摘要:煤矸石是伴生煤炭开采和分选的副产品, 堆积的煤矸石得不到适当利用, 会带来环境污染和资源浪费。近年来我国愈加严格的环境法规和煤矸石潜在的利用价值促进了煤矸石利用研究, 但忽略了由于中国煤炭分布面广, 不同地域分布的煤矸石的物理化学成分会有所差异。以煤矸石的物化成分为基点, 从煤矸石在能源行业、建筑行业、土壤应用行业和高值应用行业 4 个方面详细阐述了煤矸石物化性质对其利用途径的重要影响及应用过程中不同成分带来的环境二次污染风险, 并指出了煤矸石综合利用领域的潜在问题和未来研究趋势。建议在选择煤矸石利用途径时, 考虑利用途径对其基本物理化学成分要求的基础上, 增加对煤矸石中可能产生环境二次污染风险的物化成分的要求, 提高煤矸石的利用率和经济效益的同时, 降低环境污染风险, 两者相互权衡的基础上选择最佳利用方案, 并建立对于后续环境二次污染的风险评估与追踪调查。

关键词:煤矸石; 物理化学成分; 综合利用; 环境污染风险

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)06-0034-11

Influence of the physical and chemical composition of coal gangue on its resource utilization

LI Zhen¹, WANG Junzhang¹, SHEN Liming¹, ZHAO Junji¹, SHI Pengfei¹, WANG Jie¹, ZHU Tao²

(1. Shanxi Lu'an Mining(Group) Co., Ltd., Changzhi 046299, China; 2. Institute of Atmospheric Environmental Management and Pollution Control, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Coal gangue is a by-product of associated coal mining and sorting. The accumulated gangue cannot be properly used, which will cause serious environmental pollution and waste of resources. In recent years, the study of coal gangue utilization has been promoted due to the stricter environmental regulations and the potential use value of coal gangue in China. However, many studies have overlooked that due to the wide distribution of coal in China, the physical and chemical composition of coal gangue in different regions will be different. Based on the physicochemical composition of coal gangue, the importance of the physical and chemical properties of coal gangue on its utilization ways was elaborated from four aspects of the energy industry, construction industry, soil application industry and high-value application industry. The risk of secondary environmental pollution caused by different components was analyzed, and the potential problems and future research trends in the field of comprehensive utilization of coal gangue were pointed out. It is recommended that when choosing a way to use coal gangue, the requirements of the basic physical and chemical composition of the way should be considered, and increase the requirements for the physical and chemical components in the gangue that may cause secondary environmental pollution risks should be increased. In order to improve the utilization rate and economic benefits of the gangue, and reduce the risk of environmental pollution, the best use plan is selected based on the balance of the two, and the follow-up environmental secondary pollution risk assessment and follow-up investigation are established.

Key words: coal gangue; physical and chemical composition; comprehensive utilization; environmental pollution risk

收稿日期: 2020-02-18; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20021801

基金项目: 山西省科技重大专项资助项目(20181102017); 中央引导地方科技发展专项资助项目(19943816G); 中央高校基本科研业务专项基金资助项目(2009QH03); 山西省揭榜招标项目(20191101007)

作者简介: 李 贞(1981—), 女, 山西长治人, 高级工程师, 从事矿区环境保护工作。E-mail: 7960416@qq.com。通讯作者: 竹涛, 教授, 博士生导师, 主要从事大气污染控制与固废资源化方面的工作。E-mail: bamboozt@cumt.edu.cn

引用格式: 李贞, 王俊章, 申丽明, 等. 煤矸石物化成分对其资源化利用的影响[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 34-44.

LI Zhen, WANG Junzhang, SHEN Liming, et al. Influence of the physical and chemical composition of coal gangue on its resource utilization[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 34-44.



移动阅读

0 引 言

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国,2019年全国煤炭产量38.5亿t。煤矸石是煤炭生产、加工过程中产生的固体废物,是煤的共生资源,其产生量占煤炭开采量的10%~25%^[1]。煤矸石包括煤矿在井巷掘进时排出的矸石、露天煤矿开采时剥离的矸石和分选加工过程中排出的矸石,是多种矿岩组成的混合物。我国煤矸石产量已累积超过50亿t,2019年我国煤矸石利用率为70%^[2],以英国和美国为代表的发达国家利用率达到90%^[3-4]。说明当前煤矸石综合利用程度不足,堆放量日益增多,带来的环境问题增多。煤矸石堆放有时会产生滑坡和泥石流现象,近1/3堆放煤矸石由于黄铁矿和含碳物质的存在发生自燃,产生有害气体^[5];煤矸石堆经日晒、雨淋、风化、分解,产生大量的酸性水或携带重金属离子的水,下渗损害地下水水质,外流导致地表水污染,严重污染环境。因此探索煤矸石充分利用和高值利用的方法,提高煤矸石综合利用率和利用价值,探讨节约煤矸石资源和保护环境的最佳途径势在必行。

我国煤炭分布面广,总体呈现北多南少,西多东少的特征,其地理分布极不平衡。以华北地区最多,约占中国总煤炭储量的50%,其他依次为西北地区、西南地区、华东地区、中南地区^[6]。地理分布差异导致煤矸石物理化学特性如矿物结构、外貌特征及化学组成有不同程度差别。由于我国愈加严格的环境法规和煤矸石潜在的利用价值及经济效益,对煤矸石综合利用途径的研究越来越多,主要集中在建材、能源、农业和其他新兴工业^[7]。国内煤矸石资源化利用方面,西山煤电集团西曲矿提出煤矸石熔化制备无机矿物纤维的技术方案,实现了良好的经济效益^[8]。准格尔矿区采用煤矸石发电,以“一步酸溶法”提取氧化铝为基础,协同提取镓等有价金属,开发高附加值产品^[9]。目前对煤矸石的研究主要集中在煤矸石的利用途径,忽视了煤矸石物理化学性质不同对煤矸石利用途径及后续对二次环境污染的影响。

因此本文首先通过分析山西省煤矸石的物理化学成分和收集中国其他地区煤矸石的物理化学成分资料,以说明煤矸石物理化学成分随地区不同的差异。然后以煤矸石的物理化学性质为基点,综合分析煤矸石物化成分对其利用途径和二次环境污染的重要影响,以反映该研究的发展趋势。再建立煤矸石资源化利用的评判标准,在此基础上总结煤矸石

利用途径与煤矸石物化成分特性的关系和煤矸石利用现状、问题和展望,最后提出煤矸石综合利用产业方面的结论和建议,为我国煤矸石的产业化实际应用提供研究依据。

1 煤矸石的物化成分

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,其中含碳量在20%~30%。煤矸石的岩石种类主要有黏土岩类(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、碳酸盐等)、碳酸盐类(方解石、白云石、菱铁矿等)、铝质岩类(三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石等)^[10]。山西煤矸石样品见表1。

表1 山西煤矸石样品

Table 1 Shanxi coal gangue sample

序号	样品	序号	样品
1	慈林山煤矸石	13	司马矿煤矸石
2	王庄矿煤矸石	14	常村矿煤矸石
3	五阳煤业煤矸石	15	小南村煤矸石
4	漳村矿煤矸石	16	伊田矿煤矸石
5	五里坨煤业煤矸石	17	山西寿阳潞阳麦捷煤矸石
6	石圪节煤业煤矸石	18	夏店煤业煤矸石
7	余吾煤业煤矸石	19	高河矿煤矸石
8	开拓煤业煤矸石	20	黑龙煤业煤矸石
9	东盛煤业煤矸石	21	华润煤业煤矸石
10	黑龙关煤业煤矸石	22	温庄煤业煤矸石
11	一缘煤矸石	23	上庄煤业煤矸石
12	郭庄矿煤矸石		

煤矸石的化学成分主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ,此外还含有少量的 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 等^[11],其随煤矸石的岩石类型不同而存在较大差异。黏土岩型煤矸石的主要化学成分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 以及C;砂岩型煤矸石的主要化学成分除了 SiO_2 、 Al_2O_3 及C外,还含有较多的 CaO 和 Fe_2O_3 ;碳酸盐型煤矸石的主要化学成分除了 SiO_2 、 Al_2O_3 及C外,则含有较多的 CaO 和 MgO 。考虑到不同产区的煤矸石化学成分占比有所差异,本文对山西23个不同地区煤矸石样品进行化学成分检测,估算煤矸石的主要化学成分占比,具体见表2^[12],其中部分省略的数据由于样品含量过低及机器精度问题而无法检测。煤矸石中还含有许多微量元素,如硒、镍、砷、镉、锌、锑、铬、铜和汞,为煤矸石利用带来了潜在的环境风险。

山西不同地区煤矸石样品的微量元素成分占比

见表3^[13],根据山西不同地区煤矸石样品的基础检测估算的山西煤矸石物化成分大致占比及根据文献

收集的国内不同地区煤矸石化学成分大致占比见表4^[14-17]。

表2 山西不同地区煤矸石主要化学成分占比^[12]

Table 2 Proportion of main chemical components of coal gangue in different regions of Shanxi Province^[10] %

样品	SiO ₂ 含量	Al ₂ O ₃ 含量	CaO 含量	Fe ₃ O ₂ 含量	MgO 含量	全硫量	含碳量	烧失率
1	71.237 92	18.367 2	—	1.244 1	7.60	3.106	0.478 0	11.067 8
2	58.757 75	36.933 6	3.020 1	0.565 5	0.52	16.235	0.577 5	15.684 7
3	61.643 34	32.788 5	3.020 1	1.413 8	3.04	8.103	0.476 0	17.882 5
4	58.577 41	43.394 0	1.342 3	—	7.60	20.685	0.186 0	32.107 2
5	57.675 66	44.741 3	3.355 7	1.922 7	7.60	2.730 5	0.118 0	12.286 0
6	62.689 37	21.790 2	0.335 6	17.700 2	3.04	16.820	7.837 5	34.533 8
7	63.735 39	41.176 0	2.349 0	4.693 7	6.08	5.843	0.568 0	16.839 1
8	67.017 75	24.049 6	1.342 3	2.262 0	10.64	13.175	0.610 5	18.049 2
9	58.865 96	37.204 0	2.013 4	1.187 6	13.68	5.814	0.284 5	14.615 8
10	64.348 58	33.621 3	3.020 1	—	16.72	13.415	0.350 5	21.380 7
11	16.880 68	7.120 6	1.677 9	0.565 5	—	13.085	0.318 0	66.810 0
12	59.551 29	34.250 0	1.342 3	3.562 7	6.08	48.245	0.343 0	55.451 1
13	57.170 68	42.22 5	1.677 9	1.017 9	9.12	36.565	0.423 0	42.242 0
14	52.409 46	43.881 7	1.006 7	0.339 3	3.04	14.875	0.274 0	30.234 9
15	62.148 32	42.100 3	3.355 7	3.223 4	9.12	8.748	0.170 0	18.913 0
16	54.862 21	36.026 8	0.335 6	2.657 9	1.52	13.340	0.435 0	23.247 0
17	60.669 46	35.975 6	8.389 3	1.809 6	3.04	5.041	0.472 5	14.565 8
18	48.189 29	37.033 9	2.349 0	10.857 6	3.04	59.925	0.691 0	70.607 6
19	53.996 54	33.019 9	8.053 7	1.696 5	33.44	33.675	0.217 0	41.755 8
20	50.137 07	48.273 4	—	1.753 1	6.08	4.249	0.298 5	15.021 3
21	50.461 69	55.314 7	0.335 6	0.904 8	4.56	66.870	3.825 0	38.116 2
22	53.563 70	53.110 8	2.013 4	—	3.04	18.955	2.411 0	18.605 6
23	55.258 98	35.060 1	4.026 8	1.866 2	10.64	27.340	0.272 5	42.014 2

煤矸石的岩性也影响其矿物组成。贵州毕节地区煤矸石矿物组成以石英和高岭石为主,同时含有较多的蒙脱石、伊利石、菱铁矿、斜长石、黄铁矿、白云石及锐钛矿^[18]。河北省煤矿混合煤矸石射线衍射分析表明,主要是 α -石英和高岭石,还有少量钙长石(CSA₂或斜长石)^[19];淮南矿区煤矸石矿物组成为高岭石、石英、伊利石、方解石、黄铁矿和云母等^[20];辽宁锦州南票矿务局的射线衍射分析结果显示煤矸石矿物组成主要是多铝红柱石、 α -石英以及少量钙长石、磷石英、硬石膏^[21]。由此可见煤矸石的矿物成分非常复杂,因产地而异。

2 煤矸石物化成分与利用途径的关系

通过上述煤矸石物化分析可知,国内不同地区如山西、新疆、淮南、贵州等4地主要化学成分占比上下限差距很大,新疆地区SiO₂最低样品SiO₂占比

仅为9.7%,而淮南地区含量最低的样品占比56.2%。即使同一省份,如山西不同矿场煤矸石样品的物化成分也有较大差异。

说明不同地域分布的煤矸石由于地质、遭受成岩地质作用不同以及次生的风化作用,导致煤矸石物化性质如矿物结构、外貌特征及化学组成产生差异。因此对不同地区煤矸石分析其综合利用的前提是确定物化成分。本文将从煤矸石的能源、建筑、土壤和高值应用4个方面介绍煤矸石物化成分对其综合利用的影响。

2.1 在能源行业的应用

煤矸石中含有一定量的碳和其他可燃物。因此,煤矸石燃烧产生的热量可用于发电和加热。研究人员研究了11种煤矸石的燃烧行为,煤矸石燃烧活化能在117~300 kJ/mol。根据TG/DTG曲线,煤矸石总质量损失为15.5%~30.3%^[22]。循环流化床

表3 山西不同地区煤矸石微量元素成分占比^[13]Table 3 Proportion of trace elements in coal gangue in different regions of Shanxi Province^[13]

样品	铅含量	砷	铬	镉	汞
1	—	0.017 2	0.098 5	0.0016	0.056 6
2	0.004 4	—	0.006 1	—	0.007 2
3	0.008 9	0.027 3	0.048 3	—	—
4	0.022 8	0.077 7	0.058 0	0.000 2	—
5	0.005 7	0.014 3	0.048 5	0.000 8	0.044 6
6	0.011 0	0.043 1	0.095 8	—	—
7	—	0.014 4	0.044 9	—	0.028 7
8	0.006 7	—	0.005 3	—	—
9	0.013 9	0.032 1	0.055 2	0.000 2	—
10	—	—	0.028 5	—	0.008 8
11	0.000 7	0.058 7	0.022 4	0.001 2	—
12	0.012 7	0.007 0	0.010 8	—	—
13	0.022 7	0.017 4	0.031 2	0.000 5	0.043 1
14	0.000 4	0.006 6	0.009 4	—	0.041 2
15	0.010 5	—	0.058 0	—	0.021 0
16	—	—	0.011 0	—	0.024 5
17	0.030 5	0.040 8	0.074 9	—	—
18	0.009 5	0.013 9	0.027 4	0.000 2	—
19	0.010 6	0.016 0	0.031 2	—	—
20	0.002 5	—	0.011 3	0.000 5	—
21	0.015 1	—	0.003 0	—	—
22	0.061 5	0.023 9	0.001 8	0.001 3	—
23	0.017 4	—	0.030 3	0.000 2	—

表4 国内煤矸石主要化学成分占比^[14-17]Table 4 Proportion of main chemical components of domestic coal gangue^[14-17] %

煤矸石	SiO ₂ 含量	Al ₂ O ₃ 含量	Fe ₃ O ₂ 含量	CaO含量	MgO含量
山西	48~71	7~55	0.3~18.0	0.3~8.5	0.5~33.0
新疆	9.7~70.2	0.2~17.1	1.1~5.4	1.2~18.5	1.1~18.3
淮南	56.2~57.7	27.3~27.8	6.2~10.7	1.1~1.6	0.5~1.8
贵州	23.0~48.6	6.3~27.6	1.1~19.0	0.1~13.9	0.4~3.6

燃烧技术具有出色的传热性能和广泛的燃料类型,被大量应用于燃煤废物燃烧^[23]。将煤矸石与煤共烧而开发的循环流化床燃烧技术的电厂数量目前在中国处于稳步增长阶段,通常混合燃料包含煤矸石和煤,混合比为2~3^[24]。由于煤矸石燃烧特性差,研究多关注煤矸石与其他物质混合燃烧,提高煤矸石的燃烧性能。煤矸石和污泥的混合燃烧有利于提高其燃烧性能及约50℃时对脱硫和反硝化的协同作用;800℃以下共燃烧过程中,微量元素特别是铅

和锌在灰分中的保留能力增强^[25]。龚振等^[26]利用热重分析法对玉米秸秆与煤矸石分别以不同比例混合热解,证明煤矸石与生物质在特性上互补,具有可行性和经济效益。因此煤矸石应用于能源行业时,挥发性和固定碳含量越高而灰分越低时,煤矸石的燃烧性能越好。

2.2 在建筑行业的应用

煤矸石制砖是煤矸石回收利用重要途径之一。煤矸石主要矿物成分是黏土矿物,满足砖生产要求的成分,煤矸石制砖的种类分为烧结砖和免烧砖。以活化煤矸石为主要原料,辅以水泥、矿渣、砂子及外加剂制备活化煤矸石免烧砖,其性能完全满足JC/T 422—2007《非烧结垃圾尾矿砖》MU15标准要求^[27]。煤矸石中所夹杂的石灰石、黄铁矿、白云石及其他碳酸盐(如MgCO₃、FeCO₃)等在某些条件下不利于制砖。如煤矸石中CaO以结核状态的粗颗粒碳酸盐形式存在且含量较高时,易产生石灰爆裂现象,引起体积膨胀而破坏产品,而黄铁矿中硫在烧制过程中被氧化成SO₂,腐蚀设备的同时,易生成硫酸盐,使砖体出现泛霜现象^[28]。以煤矸石、黏土为主要原料,质量比为7:3时,可制备煤矸石烧结透水砖^[29]。利用高铁砂岩质煤矸石可以烧制出吸水率、断裂模数达到国家有关质量标准的瓷质砖,且瓷坯中煤矸石最高配比可达80%^[30]。添加其他工业废料可以改善烧结砖的性能以及获得更高的经济和环保效益,如以锡林郭勒地区的褐煤粉煤灰、煤矸石为主要原料,炉渣为骨料可以制备高抗压性和透水性的烧结透水砖等^[31]。

煤矸石在建筑行业的另一个热点是制备水泥和混合水泥,煤矸石中SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃总含量通常为80%以上,是良好的水泥材料。由于煤矸石的低反应性,对煤矸石进行适当活化以破坏晶格结构和增加非晶相,可以提高煤矸石反应性,通常4种主要激活方法是热激活、机械激活、微波激活和化学激活^[32]。热活化被认为是使晶体结构不稳定以增加煤石反应性的最好手段。有研究报道煅烧后的煤矸石在700℃表现出最高的反应性^[33]。由于煤矸石成分复杂,热激活最佳活化温度取决于许多因素,包括添加剂的矿物学和化学组成以及杂质(如碳和碳酸盐)的去除率、无定形含量和脱羟基程度。微波活化是指微波辐射加热,其与热活化原理相似,凭借热效应来改变煤矸石的晶体和化学结构^[34]。微波活化的优势是可以直接穿透材料并将能量沉积到内部,在相对较短的时间内均匀加热整个材料,消除了传统方法面临的导热和对流的问题,加热效率大大

提高^[35]。

机械活化是通过磨碎或球磨工艺使煤矸石发生物理化学变化。机械激活会减小颗粒大小并脱水,还会触发晶体结构转变并在煤矸石中产生晶格缺陷和变形,增加煤矸石活性。研究发现,当粒度达到一定细度时,煤矸石的活性反而降低^[36],可以通过控制研磨时间避免能量浪费。仅依靠机械活化往往无法满足活化需求,因此,机械活化往往作为一种辅助手段。化学激活是增强煤矸石活性的最有效方法,是通过引入少量激发剂,使其参与并加速煤矸石与水泥水化产物产生二次反应的方法。在碱的作用下,断裂结构中 Si—O—Si 和 Al—O—Al 的共价键,增强煤矸石活性。研究显示,作为水泥替代品的活化煤矸石应控制在 10%~20%^[37]。

煤矸石混凝土也是一种很有前途的建筑材料,煤矸石的添加可以提高混凝土抵抗氯离子侵蚀的能力,但不是绝对的正相关关系。煤矸石与粉煤灰制备混凝土时,粉煤灰与煤石质量比为 40:60 的绿色混凝土的最佳替代含量为 20%,其机械性能和耐氯化物渗透性分别提高了 4.5% 和 5%^[38]。

2.3 在土壤方面的应用

煤矸石目前已被证明可以用作制造肥料,也可以用来复垦土壤恢复植被,或是地下煤矿开采导致严重的地面沉降时作为地下回填的填充材料。煤矸石中有机物、氮、磷、钾含量高,因此合理添加煤矸石具有减少土壤附着力和改善土壤孔隙度的潜力,克服了传统肥料的缺点。煤矸石的孔隙结构使水分充分与矿石中的肥料和氧气接触,使肥料与氧气易溶解在水中,有利于植物生长^[39]。另一方面,高硫煤矸石可以有效降低土壤 pH 值,降低土壤碱性,改善作物的生长环境^[40]。

由于煤矸石较低的经济成本可替代水泥作为良好的地下回填填充材料。地下回填土不仅可以减少废物堆积,还可以控制地面沉降并提高采场稳定性,以便更安全、有效地开采周围地区。

2.4 在高值化行业的应用

煤矸石在高值化应用方面主要有提取有价成分以及制备不同类型的高附加值产品包括净水剂、沸石分子筛、吸附剂、催化剂等。

煤矸石成分研究表明 Al_2O_3 在煤矸石中占比较大,加上国内对铝土矿供不应求的现状,目前对于煤矸石中 Al_2O_3 提取是研究热点。在煤矸石提取氧化铝行业中,最常用的提取方法是酸法和碱法^[41]。酸法提取机理是由于煤矸石中氧化铝易溶于盐酸或硫酸,而硅杂质等不溶于酸;碱法主要分为苛性钠碱法

和烧碱法。李瑜等^[42]对酸浸法提取煤矸石中 Al_2O_3 进行研究,比较了硫酸和盐酸在各因素条件下的试验结果得出最佳的酸浸介质为硫酸,获得了最佳酸浸条件。其次,煤矸石中 SiO_2 占比也较大,由于其操作成本高及实用价值问题通常与 Al_2O_3 一同提取,是水泥、混凝土、陶瓷等产品的重要原料。高岭土十分稳定,需要活化作用进一步提高 Al_2O_3 等有价成分的提取率,研究中提及的活化方式有机机械活化、热活化、微波活化、超临界水活化、添加剂活化、赤泥耦合活化等方法^[43]。Han 等^[44]研究表明,与传统机械活化、热活化、微波活化相比,超临界水活化可加快工业固体废物煤矸石中释放无机离子并促进多孔结构形成,有助于煤矸石进一步提取和纯化。Guo 等^[45]研究表明加入 Na_2CO_3 添加剂极大地改善了氧化铝的提取,煅烧温度达 800~900 °C, Na_2CO_3 质量比在 0.8~1.0 的煤矸石氧化铝提取率大于 90%。而加入赤泥被证实可以降低 Na_2CO_3 消耗量,含有 23.4% Al_2O_3 、19.1% SiO_2 和 9.4% Na_2O 的赤泥用于氧化铝的提取可使 Na_2CO_3 消耗从 100% 降至 12.1%~20.5%^[46]。除 Al_2O_3 外,对高岭土中硫铁元素以及钛、钪、铈等稀有元素的提取也有研究,但仍在实验室阶段^[47-49]。

煤矸石也可以制备净水剂、沸石分子筛、吸附剂、催化剂、絮凝剂等高附加值产品。连雪灵^[50]利用煤矸石为原料自制的聚合硫酸铝铁净水剂对有关工业废水进行处理,结果显示净水剂投加量为 40 mL/L 时用于处理废水 COD(化学需氧量)的去除率达 85% 左右,SS(悬浮物)去除率达 94% 左右,且去除率均优于 PAC、PFS。煤矸石制备沸石分子筛可用作吸附剂或催化剂的载体,梁止水等^[51]通过碱熔法制备 NaX 型分子筛,对废水中重金属 Cd^{2+} 最大吸附容量达到 100.11 mg/g,证明煤矸石制备分子筛的可行性。在吸附剂方面,最常见的是用改性煤矸石或复合煤矸石吸附重金属离子、染料以及 CO_2 。Lu 等^[52]研究表明通过喷雾干燥和烧碱法可以将煤矸石制备低成本的陶瓷微球吸附剂,1 min 内对阳离子染料去除率达到了 90% 以上。Gao 等^[53]利用煤矸石制备一种新型多孔硅酸盐材料,其在温度 293 K、环境大气压下、90 min 内的 CO_2 吸附量为 36.69 mg/g。在催化剂方面,Zhao 等^[54-55]最新研究发现天然煤矸石丰富的羟基基团及含有的 Fe 元素对于光催化和催化双酚 A 降解过程起到了主导和促进作用,这也证实了煤矸石在高效催化剂研究方面的前景。

3 煤矸石物化成分对环境风险的影响

3.1 能源行业

煤矸石燃烧过程中伴随着大量的颗粒物、SO₂、NO_x、挥发性有机化合物(VOCs)和各种有毒重金属物质,如汞(Hg),带来严重的环境问题^[56]。煤矸石中氮以不同形式存在,其中吡咯(N-5)和吡啶 N-氧化物(N-6-O)相对丰富。加热后,500~700℃会显著释放NO,并伴有一定量的NO₂。随温度升高,NO含量不断升高,在等温条件下700℃以上几乎没有检测到NO₂^[57]。煤矸石中硫主要以黄铁矿形式存在,有机硫相对于总硫相对较低,与纯黄铁矿相比,煤矸石中碳燃烧加速了SO₂在煤矸石中的释放,导致较低的起始温度和500℃时明显更高的释放速率。由于煤矸石通常不完全燃烧,且在煅烧过程中产生的CO和其他挥发性物质可能会由于黏土的脱羟基作用而在H₂O存在下与SO₂反应生成低挥发性酸性矿物质,这些物质可能导致设备腐蚀和各种其他操作问题^[58]。

煤矸石中有毒元素根据其挥发性和缔合性分为两类^[59]:第1类,高挥发性有毒元素有As、Cd、Cu、Pb、Se和Sn等,其挥发比大于20%,主要富含飞灰;第2类以Co、Cr、Mn和V为代表,挥发比低(≤5%),且均匀分布在底灰和飞灰之间。另外,Bi、Ni和Zn可以位于第1类和第2类之间。因此煤矸石中N、S及挥发性元素As、Cd、Cu、Pb、Se含量越高,对大气污染的风险越大^[60]。

3.2 建筑行业

煤矸石作为建筑材料的环境污染风险有以下两点:

1)对于建筑材料制备中需要烧制的部分,如煤矸石烧制砖,对环境的风险类似于3.1节煤矸石作为燃料的污染。煅烧过程中产生的污染物以空气中污染物(包括SO₂、NO_x和高挥发性有毒重金属)的形式释放到环境中,引起各种环境问题。据资料显示,淮南地区有超过600万t的煤矸石被用来制砖。煤矸石制砖过程中每年平均向大气释放约23.85 t 砷、6.00 t 镉、50.11 t 铜、33.86 t 镍、8.74 t 硒、7.83 t 锡和71.41 t 锌^[61],如若不加节制,可能会导致严重的环境问题。

2)经烧制的煤矸石燃烧产物中放射性核素Ra活性远高于未烧制煤矸石中相应浓度(约2倍),表明煤中放射性核素可能与硅酸盐矿物有关^[62]。因此针对不同地区和物化性质的煤矸石,若未控制好

煤矸石的比例,可能会对危害人类健康。

3.3 土壤应用方面

煤矸石在土壤应用方面的环境污染风险主要集中在有毒元素和硫化物的浸出方面。随时间推移,煤矸石在土壤中会缓慢浸出有毒元素并改变土壤酸度^[63]。王禹昊^[64]研究表明淮南煤矸石充填复垦区土壤中垂直方向上各层镉元素含量均高于淮南市土壤背景值和中国土壤背景值,达到污染水平。刘玥等^[65]对神府矿区煤矸石周边土壤的研究显示,煤矸石周边土壤内重金属Pb、Zn、Cu、Cd含量均严重超过中国土壤元素背景值,淋溶试验中Pb、Zn在土壤中的溶出率高达50%,表明重金属Pb、Zn在土壤中易发生转移。

煤矸石中浸出物也会影响开垦区浅层地下水中的主要微量元素(F、As、Hg和Pb)的含量,这可能会影响其用于农业灌溉或饮用水。Li等^[66]研究了煤矸石对填海区浅层地下水的影响,发现监测井中的氟、砷、汞和铅分别从7.42%、7.13%、4.85%、4.69%增加至8.26%、7.90%、6.48%和6.42%。Tao等^[67]研究显示可以使用煤矸石作为一种新型的种植基质成分,以替代土壤来解决土地资源日益短缺的问题。煤矸石也可作为填海材料再利用,以节约土壤资源。

3.4 高值化应用行业

煤矸石用作高值化应用行业的化学制品时,对环境的潜在危害是可能产生筛分和粉碎的粉尘、热活化加热带来的大气污染、一些化学反应带来的副产品以及热污染,通常比较难处理的副产品可能会造成废弃物堆积、直接的环境污染和高昂的处理费用。

4 煤矸石物化成分对利用途径的影响

煤矸石利用途径较多,根据煤矸石利用技术和方法可分为直接利用型、提质加工型和综合利用型三大类,也可按资源回收利用和工程利用方法分类。煤矸石的主要利用技术包括:用作沸腾炉燃料进行发电;生产建筑材料,如制造矸石砖、矸石水泥、耐火材料和陶瓷等;对伴生矿物提质利用,如制取氧化铝、聚合铝、矾土及硫酸产品等;工程利用则是将煤矸石作为填充材料进行复填和土工利用。煤矸石的性质决定煤矸石资源化的途径。

煤矸石综合利用途径的选择不仅要考虑可行性,还要考虑其利用过程中对于环境的影响。煤矸石利用途径及其对基本物理化学性质要求见表5。

表5 煤矸石利用途径及其对基本物理化学成分要求

Table 5 Requirements for the use of coal gangue and its basic physical and chemical composition

煤矸石利用途径		对煤矸石性质要求
燃料	煤矸石发电或与煤泥混烧发电	热量 4.50~12.55 MJ/kg,属于四类煤矸石(含碳量>20%)
	制烧结砖	高岭石泥岩(高岭石含量>60%)或伊利石泥岩(伊利石含量>50%),三类煤矸石(含碳量6%~20%,发热量 2.09~6.27 MJ/kg),SiO ₂ 含量为 55%~70%,Al ₂ O ₃ 含量为 15%~25%,Fe ₂ O ₃ 含量为 2%~8%,CaO 含量≤2%,MgO 含量≤3%,SO ₂ 含量≤1%
	制烧结空心砖	高岭石泥岩(高岭石含量>60%)或伊利石泥岩(伊利石含量>50%),三类煤矸石(含碳量6%~20%,发热量 2.09~6.27 MJ/kg),SiO ₂ 含量为 55%~70%,Al ₂ O ₃ 含量为 15%~25%,Fe ₂ O ₃ 含量为 2%~8%,CaO 含量≤2%,MgO 含量≤3%,SO ₂ 含量≤1%
	生产煤矸石免烧砖	有火山灰活性,通常采用自燃煤矸石或烧煤矸石,其烧失量小于 15%
	生产煤矸石劈离砖	Al ₂ O ₃ 含量在 20%左右,黏土矿物占 40%以上。煤矸石中方解石、白云石含量控制在 4%左右,其他有害矿物应小于 1%左右
	生产煤矸石瓷质砖	要求采用黏土质煤矸石且含 Fe、S、C 均不太高
生产建筑材料及制品	代黏土烧制硅酸盐水泥熟料	三类煤矸石(含碳量 6%~20%,发热量 2.09~6.27 MJ/kg)
	做混合材磨制各种水泥	炭质泥岩和泥岩、砂岩、石灰岩(氧化钙含量>70%),属于二类或一类煤矸石(含碳量一类<4%,二类 4%~6%,发热量 2.09 MJ/kg 以下)
	煅烧煤矸石制轻集料	砂质泥岩或砂岩,属于二类或一类煤矸石(含碳量一类<4%,二类 4%~6%,发热量 2.09 MJ/kg 以下),SiO ₂ 含量 55%~65%、Al ₂ O ₃ 含量在 13%~23%为佳。对于易熔组分,CaO 和 MgO 含量宜在 1%~8%,Na ₂ O 和 K ₂ O 宜在 2.5%~5.0%,Fe ₂ O ₃ 和碳是煤矸石中的主要膨胀剂,前者含量宜在 4%~9%,后者含量宜在 2%左右
	自燃煤矸石轻集料	自燃煤矸石具有火山灰活性,SO ₃ 不超过 1%,烧失量不大于 5%,含泥量小于 3%
	煤矸石轻集料混凝土小型空心砌块(自燃煤矸石和烧煤矸石)	砂质泥岩或砂岩,属于二类或一类煤矸石(含碳量一类<4%,二类 4%~6%,发热量 2.09 MJ/kg 以下),SiO ₂ 含量 55%~65%、Al ₂ O ₃ 含量在 13%~23%为佳。对于易熔组分,CaO 和 MgO 含量宜在 1%~8%,Na ₂ O 和 K ₂ O 含量宜在 2.5%~5.0%,Fe ₂ O ₃ 和碳是煤矸石中的主要膨胀剂,前者含量宜在 4%~9%,后者含量宜在 2%左右
	制加气混凝土(过火煤矸石)	砂质泥岩或砂岩,属于二类或一类煤矸石(含碳量一类<4%,二类 4%~6%,发热量 87.50 MJ/kg 以下),SiO ₂ 含量≥50%;Al ₂ O ₃ 含量≥20%;Fe ₂ O ₃ 含量≤15%,SO ₃ 含量≤2%,烧失率小于 10%
	制造高级陶瓷、煅烧高岭土及分子筛的原料	高岭石泥岩(高岭石含量>60%)或伊利石泥岩(伊利石含量>50%)
复垦及回填矿井采空区	复垦种植	属于二类或一类煤矸石(含碳量一类<4%,二类 4%~6%,发热量 2.09 MJ/kg 以下),有害元素含量满足环境土壤标准
	做工程填筑材料	砂岩、石灰岩,属于二类或一类煤矸石(含碳量一类<4%,二类 4%~6%,发热量 2.09 MJ/kg 以下)
回收有益矿产及制取化工产品	回收硫铁矿	煤矸石硫含量大于 6%
	制取铝盐	高岭石含量在 80%以上,SiO ₂ 含量在 30%~50%,Al ₂ O ₃ 含量在 25%以上,铝硅比大于 0.68,Al ₂ O ₃ 浸出率大于 75%,Fe ₂ O ₃ 含量小于 1.5%,CaO 和 MgO 含量均小于 0.5%
生产农肥或改良土壤	制微生物肥料	灰分≤85%,水分<2%,全汞≤3 mg/kg,全砷≤30 mg/kg,全铅≤100 mg/kg,全镉≤3 mg/kg,全铬≤150 mg/kg
	制备有机复合肥料	有机质含量在 20%以上,pH 值在 6 左右(微酸性)的碳质泥岩或粉砂岩
	改良土壤	参照 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》
其他利用途径	生产铸造型砂	高岭石含量在 40%以上的泥质岩石类煤矸石
	冶炼硅铝铁合金	SiO ₂ 含量在 20%~35%,Al ₂ O ₃ 含量在 35%~55%,Fe ₂ O ₃ 含量在 15%~30%
	做路基材料	烧失量不宜大于 12%

5 煤矸石利用建议

1)传统的煤矸石充填技术和制备建筑材料是目前应用最广泛的煤矸石处理方法,可以最大限度地利用煤石,降低利用过程中的能源消耗和成本。但煤矸石充填技术和制备建筑材料过程中或多或少会出现二次污染问题。建议建立对于后续环境二次污染的风险评估与追踪调查,监测煤矸石充填区域重金属浸出程度和动植物生长情况,研究煤矸石燃烧过程中污染物排放特性,及时避免煤矸石利用过程中二次污染的危害。

2)煤矸石地域分布的不同导致其物理化学性质包括化学组成、岩石类型、矿物组成等存在较大差异,建议在煤矸石大规模综合利用前对煤矸石的物化性质包括化学组成、矿物组成进行检测,如热量高、硫化物低的煤矸石可以用做燃料,有害元素含量低的煤矸石可以用来充填复垦或用作肥料等。

3)煤矸石的物化成分在煤矸石综合利用方面占决定性作用,各类煤矸石利用途径要求煤矸石具有不同的理化特性和矿物组成,并表现出不同的环境风险影响。因此在合理选择煤矸石利用途径时,首先应对该地区煤矸石进行物化性质和矿物组成的检测,在满足该利用途径对其基本物理化学成分要求的基础上,考虑利用途径后续对环境带来的二次污染,两者相互权衡的基础上选择最佳利用方案。提高煤矸石的利用率和经济效益的同时,降低环境污染风险,是选择煤矸石综合利用方案的最佳衡量标准。

6 结语与展望

1)我国煤矸石利用率仅在50%~60%,但煤矸石大规模工业应用仍存在很多问题。目前我国煤矸石利用方式单一,主要应用于燃料发电、建筑材料生产和采矿区填充,在高附加值大规模工业应用方面因为成本高、工艺复杂等原因仅处于实验室阶段,并未大规模应用,很难有突破性进展。这种现状导致行业产生利用率低、技术不成熟、技术成本及运输成本高、产品质量低、竞争力较弱、环境污染严重等问题。另外,国家对于煤矸石利用政策及煤矸石利用行业标准的建立和执行仍有不足之处。

2)煤矸石在能源行业应用特点是发热量较低、燃烧效率低、灰分较大且易排放含硫污染物,后续研究趋势偏向以下:①煤矸石发电厂的设备和技术开发,解决煤矸石发电初期点火困难、灰分造成的排渣系统堵塞、锅炉燃烧不稳定等技术问题。②积极开

发高容量、高参数的循环流化床联合燃烧机组,寻找可与煤矸石互补燃烧的低成本、高热量混合燃烧物质,进行热解及燃烧性能研究。③研究煤矸石燃烧的污染物排放特性,进一步分析煤矸石作为燃料对于环境二次污染特别是SO₂在大气中排放的影响,研究煤矸石脱硫技术。

3)煤矸石作为建筑材料的安全性、抗压性、抗腐蚀性是研究趋势,另一方面,在不影响材料应用的情况下增大煤矸石在建筑材料中的用量也很重要。

4)在土壤应用方面,煤矸石复垦土壤及地下回填时植被的恢复情况及有毒重金属元素的迁移规律值得研究。煤矸石采矿与回填技术相结合能最大限度利用煤矸石,降低运输成本和能耗,但如何控制煤矸石中重金属浸出是难题,未来应加强研究。煤矸石除了传统利用技术,目前也有很多高附加值研究,如沸石分子筛、纳米材料、改性吸附剂、催化剂、复合净水剂等,但这些研究大多仍停留在实验室阶段,未大规模应用,高附加值应用可能成为提高煤矸石利用率的重要手段,因此如何实现产品规模化将是煤矸石高值化应用的热点。

参考文献(References):

- [1] 贾鲁涛,吴倩云.煤矸石特性及其资源化综合利用现状[J].煤炭技术,2019,38(11):37-40.
JIA Lutao, WU Qianyun.Characteristics of coal gangue and its comprehensive utilization status [J].Coal Technology, 2019, 38(11): 37-40
- [2] LI Jiayan, WANG Jinman.Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue:A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 117946
- [3] 中国煤炭工业协会《2017 煤炭行业发展年度报告》[J]. 煤矿开采, 2017, 23(2): 34.
ChinaCoal Industry Association."2017 annual report on the development of the coal industry" [J]. Coal Mining, 2017, 23(2): 34.
- [4] 中华人民共和国环境保护部. 2014 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[J]. 中国环保产业, 2015(1): 4-11.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2014 annual report on the prevention and control of solid waste pollution in large and medium cities in China [J]. China Environmental Protection Industry, 2015(1): 4-11.
- [5] 刘玲.我国煤矸石环境效应研究现状与防治对策[J].西部探矿工程, 2015, 27(6): 129-131, 134.
LIU Ling. Research status and prevention countermeasures of coal gangue environmental effect in China [J].Western Exploration Engineering, 2015, 27(6): 129-131, 134.
- [6] 邓代强.中国西南地区煤矸石利用现状与展望[J].矿产保护与利用, 2019, 39(2): 136-141.
DENG Daiqiang. Utilization status and prospect of coal gangue in Southwest China [J].Conservation and Utilization of Mineral

- Resources, 2019, 39(2): 136-141.
- [7] 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.
WANG Shilin, NIU Wenjing, ZHANG Pan, et al. Research status and application of coal gangue [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(5): 69-71.
- [8] 顾炳伟. 中国不同产地煤矸石的本征特征及其火山灰活性的激发与预测[D]. 上海: 同济大学, 2007.
GU Bingwei. Intrinsic characteristics of coal gangue from different producing areas in China and excitation and prediction of volcanic ash activity [D]. Shanghai: Tongji University, 2007.
- [9] 杨利芬. 西曲矿煤矸石资源化综合利用实践研究[J]. 山东煤炭科技, 2020(7): 200-201, 210.
YANG Lifen. Practical research on comprehensive utilization of coal gangue resources in Xiqu Mine [J]. Shandong Coal Science and Technology, 2020(7): 200-201, 210.
- [10] 陈东, 曹坤. 准格尔矿区煤矸石综合利用新途径[J]. 中国煤炭, 2017, 43(10): 132-136.
CHEN Dong, CAO Kun. A new approach for comprehensive utilization of coal gangue in Zhungeer mining area [J]. China Coal, 2017, 43(10): 132-136.
- [11] 伍昌维, 陈泉. 贵州省煤矸石的组成特征及综合利用途径探讨[J]. 贵州化工, 2013, 38(3): 6-8.
WU Changwei, CHEN Quan. Discussion on the composition characteristics and comprehensive utilization of coal gangue in Guizhou Province [J]. Guizhou Chemical Industry, 2013, 38(3): 6-8.
- [12] 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.
TANG Shengyin, JIANG Yongji, CHEN Jing et al. Main physical characteristics of coal gangue and feasibility analysis of its application in cultivation substrates [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2014, 32(3): 209-213.
- [13] 李永峰, 苏娇娇, 李桂平, 等. 探究煤矸石堆放对土壤重金属污染[J]. 化工管理, 2019(33): 58-59.
LI Yongfeng, SU Jiaojiao, LI Guiping, et al. Exploring the pollution of heavy metals in the soil by coal gangue stacking [J]. Chemical Industry Management, 2019(33): 58-59.
- [14] 祁星鑫. 新疆主要煤区煤矸石的特征研究及其利用建议[J]. 煤炭学报, 2010, 35(7): 1197-1201.
QI Xingxin. Study on the characteristics of coal gangue in Xinjiang's main coal regions and their utilization suggestions [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(7): 1197-1201.
- [15] 陈永春, 李守勤, 周春财. 淮南矿区煤矸石的物质组成特征及资源化评价[J]. 中国煤炭地质, 2011, 23(11): 20-23.
CHEN Yongchun, LI Shouqin, ZHOU Chuncai. Characteristics and resource evaluation of coal gangue in Huainan mining area [J]. China Coal Geology, 2011, 23(11): 20-23.
- [16] 朱明燕, 金会心, 刘洪波, 等. 贵州毕节地区煤矸石特征及分类研究[J]. 贵州科学, 2019, 37(4): 60-65.
ZHU Mingyan, JIN Huixin, LIU Hongbo, et al. Study on the characteristics and classification of coal gangue in Bijie area of Guizhou [J]. Guizhou Science, 2019, 37(4): 60-64.
- [17] 沈明联, 杨瑞东, 朱亚光, 等. 贵州西部煤矸石中微量元素成矿潜力及富集影响因素分析[J]. 煤炭工程, 2016, 48(9): 39-42.
SHEN Minglian, YANG Ruidong, ZHU Yaguang, et al. Analysis on the mineralization potential and enrichment factors of trace elements in coal gangue in western Guizhou [J]. Coal Engineering, 2016, 48(9): 39-42.
- [18] 陈晶, 黄文辉, 张爱云, 等. 我国部分地区煤及煤矸石中汞的分布特征[J]. 煤田地质与勘探, 2006, 34(1): 5-7.
CHEN Jing, HUANG Wenhui, ZHANG Aiyun, et al. Distribution characteristics of mercury in coal and gangue in part of China [J]. Coal Geology and Prospecting, 2006, 34(1): 5-7.
- [19] 李坦夫. 淮南矿区煤矸石地球化学特征及利用途径研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
LI Tanfu. Study on geochemical characteristics and utilization of coal gangue in Huainan mining area [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.
- [20] 严家平, 陈孝杨, 蔡毅, 等. 不同风化年限的淮南矿区煤矸石理化性质变化规律[J]. 农业工程学报, 2017, 33(3): 168-174.
YAN Jiaping, CHEN Xiaoyang, CAI Yi, et al. Physicochemical properties of coal gangue in Huainan mining area with different weathering years [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(3): 168-174.
- [21] ZHANG Yuanyuan, GUO Yanxia, CHENG Fangqin, et al. Investigation of combustion characteristics and kinetics of coal gangue with different feedstock properties by thermogravimetric analysis [J]. Thermochimica Acta, 2015, 614: 137-148.
- [22] DENG Jun, LI Bei, XIAO Yang, et al. Combustion properties of coal gangue using thermogravimetry-Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 116: 244-252.
- [23] ZHOU Chuncai, LIU Guijian, FANG Ting, et al. Partitioning and transformation behavior of toxic elements during circulated fluidized bed combustion of coal gangue [J]. Fuel, 2014, 135: 1-8.
- [24] YANG Zhenzhou, ZHANG Yingyi, LIU Lili, et al. Environmental investigation on co-combustion of sewage sludge and coal gangue: SO₂, NO_x and trace elements emissions [J]. Waste Management, 2016, 50: 213-221.
- [25] 杨国芳, 贾相如. 生物质与煤矸石混烧研究综述[J]. 工业加热, 2018, 47(5): 7-10.
YANG Guofang, JIA Xiangru. A review of the research on mixed burning of biomass and coal gangue [J]. Industrial Heating, 2018, 47(5): 7-10.
- [26] 龚振, 宋长忠, 刘钊, 等. 内蒙古地区煤矸石与玉米秸秆混合燃烧特性[J]. 煤炭技术, 2020, 39(2): 147-151.
GONG Zhen, SONG Changzhong, LIU Kun, et al. Combustion characteristics of coal gangue and corn stover in Inner Mongolia [J]. Coal Technology, 2020, 39(2): 147-151.
- [27] 楼波, 石建伟. 流化床锅炉掺混煤矸石燃烧中的问题分析[J]. 电站系统工程, 2009(5): 25-26.
LOU Bo, SHI Jianwei. Analysis of combustion of coal gangue in

- fluidized bed boiler [J]. *Power System Engineering*, 2009(5): 25-26.
- [28] 缪正坤,林丽娟. 煤矸石中氧化钙氧化镁对煤矸石烧结砖质量的影响[J]. *砖瓦*, 2007(3): 15-17.
MIAO Zhengkun, LIN Lijuan. The effect of calcium oxide and magnesium oxide in coal gangue on the quality of gangue sintered brick [J]. *Brick and Tile*, 2007(3): 15-17.
- [29] 李珠,刘家乐,刘鹏. 煤矸石烧结透水砖的试验研究[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(4): 21-23.
LI Zhu, LIU Jiale, LIU Peng, et al. Experimental study on coal gangue sintered pervious bricks [J]. *New Building Materials*, 2018, 45(4): 21-23.
- [30] 周俊,梁启斌,王焰新. 利用高铁砂岩质煤矸石制备瓷质砖的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(S1): 445-448.
ZHOU Jun, LIANG Qibin, WANG Yanxin, et al. Study on the preparation of porcelain bricks using high iron sandstone coal gangue [J]. *Chinese Journal of Rock and Mineralogy*, 2003, 22(S1): 445-448.
- [31] 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.
DING Haiping, HOU Zejian, ZHANG Huaiyu. Study on the process of preparing permeable bricks with lignite fly ash and coal gangue as raw materials [J]. *New Building Materials*, 2019, 46(6): 72-75.
- [32] ZHANG Yuanlan, LING Tungchai. 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.
- [33] SONG Xuyan, GONG Chenchen, LI Dongxu. Study on structural characteristic and mechanical property of coal gangue in activation process [J]. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(3): 358-363.
- [34] NIKOLAI Dr Kuhnert. Microwave-assisted reactions in organic synthesis: Are there any nonthermal microwave effects [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(11): 1863-1866.
- [35] MOTASEMI F, AFZAL M T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 28: 317-330.
- [36] 郭伟,李东旭,陈建华,等. 煅烧煤石机械活化过程中的结构和火山灰活性 [J]. *武汉理工大学学报(材料科学英文版)*, 2009, 24(2): 326-329.
GUO Wei, LI Dongxu, CHEN Jianhua, et al. Structure and pozzolanic activity of calcined coal gangue during the process of mechanical activation [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science English Edition)*, 2009, 24(2): 326-329.
- [37] 马先伟,牛季收. 煤矸石活性激发方法探讨 [J]. *矿产综合利用*, 2008(2): 41-44, 49.
MA Xianwei, NIU Jishou. Discussion on excitation method of coal gangue activity [J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2008(2): 41-44, 49.
- [38] WANG Yuanzhan, YI Tan, WANG Yuchi, et al. Mechanical properties and chloride permeability of green concrete mixed with fly ash and coal gangue (Article) [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 233: 22-27.
- [39] DAL F N, SARTORI L, SIMONETTI G, et al. Soil macro- and microstructure as affected by different tillage systems and their effects on maize root growth [J]. *Soil and Tillage Research*, 2014, 140: 55-65.
- [40] WANG Qiong, ZHANG Qiang, WANG Bin, et al. Study on the effect of high sulfur coal gangue on soda salt soil [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2017, 36: 119-123.
- [41] 王凯功,王飞. 煤矸石提取氧化铝技术的进展 [J]. *矿产综合利用*, 2018(5): 21-24.
WANG Kaigong, WANG Fei. Advances in alumina extraction technology from coal gangue [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(5): 21-24.
- [42] 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.
LI Yu, SHU Xinqian, ZHANG Lei, et al. Study on extraction of Al_2O_3 from coal gangue by acid leaching method [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2013, 35(7): 70-73.
- [43] 何星星,超(亚)临界水热活化联合盐酸酸浸提取煤矸石中的硅、铝研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
HE Xingxing. Study on extraction of silicon and aluminum from coal gangue by super critical hydrothermal activation combined with hydrochloric acid acid leaching [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [44] HAN Lina, REN Weiguo, WANG Bin, et al. Extraction of SiO_2 and Al_2O_3 from coal gangue activated by supercritical water [J]. *Fuel*, 2019, 253: 1184-1192.
- [45] GUO Yanxia, YAN Kezhou, CUI Li, et al. 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.
- [46] GUO Yanxia, ZHAO Qian, YAN Kezhou, et al. Novel process for alumina extraction via the coupling treatment of coal gangue and bauxite red mud [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(11): 4518-4521.
- [47] LIU Chenglong, XIA Jupei, FAN Hui et al. Ti leaching differences during acid leaching of coal gangue based on different thermal fields [J]. *Waste Management*, 2020, 101: 66-73.
- [48] 云南方圆矿产资源再生综合利用研究院有限公司. 一种从煤矸石中浓硫酸活化浸出提取钍的方法: CN201910192827.X [P]. 2019-05-21.
Yunnan Nanyuan Round Mineral Resources Regeneration Comprehensive Utilization Research Institute Co., Ltd. A method for extracting thorium from activated leaching of concentrated sulfuric acid in coal gangue: CN201910192827.X [P]. 2019-05-21.
- [49] 成俊伟,任卫国,王建成,等. 吸附法提取煤矸石中锂的工艺 [J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3589-3595.
CHENG Junwei, REN Weiguo, WANG Jiancheng, et al. Technology for extracting lithium from coal gangue by adsorption method [J]. *Progress in Chemical Industry*, 2019, 38(8): 3589-3595.
- [50] 连雪灵. 利用煤矸石制备聚合硫酸铝铁净水剂及应用研究

- [J].中国化工贸易,2015(28):181.
- LIAN Xueling.Preparation and application of polymeric aluminum ferric sulfate water purifier using coal gangue [J].China Chemical Industry Trade,2015(28):181.
- [51] 梁止水,高琦,刘宏伟,等.煤矸石制备 NaX 型分子筛及其对 Cd²⁺ 的吸附性能[J].东南大学学报(自然科学版),2020,50(4):741-747.
- LIANG Zhishui, GAO Qi, LIU Haowei, et al. Preparation of NaX molecular sieve from coal gangue and its adsorption performance for Cd²⁺ [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2020, 50(4) : 741-747.
- [52] LU Zhou, ZHOU Hongjie, HU Yuxue, et al. Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 234: 245-252.
- [53] GAO Yajun, HUANG Huijuan, TANG Wenjing, et al. Preparation and characterization of a novel porous silicate material from coal gangue [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 217: 210-218.
- [54] ZHAO Rongbo, ZHANG Xin, SU Yiguo, et al. Unprecedented catalytic activity of coal gangue toward environmental remediation: Key role of hydroxyl groups [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122432
- [55] ZHANG Xin, ZHAO Rongbo, ZHANG Na, et al. Insight to unprecedented catalytic activity of double-nitrogen defective metal-free catalyst: Key role of coal gangue [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263: 118316
- [56] 陈晶,黄文辉,张爱云,等.我国部分地区煤及煤矸石中汞的分布特征[J].煤田地质与勘探,2006,34(1):5-7.
- CHEN Jing, HUANG Wenhui, ZHANG Aiyun, et al. Distribution characteristics of mercury in coal and gangue in part of China [J]. Coal Geology and Prospecting, 2006, 34(1) : 5-7.
- [57] ZHANG Yingyi, GE Xinlei, LIU Lili, et al. Fuel nitrogen conversion and release of nitrogen oxides during coal gangue calcination [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(9) : 7139-7146.
- [58] ZHANG Yingyi, GE Xinlei, NAKANO Jinichiro, et al. Pyrite transformation and sulfur dioxide release during calcination of coal gangue [J]. RSC Advances, 2014, 80: 42506-42513.
- [59] 齐晓宾,宋国良,宋维健,等.准东煤循环流化床气化过程中的矿物质转化行为特性[J].燃烧科学与技术,2017,23(1):29-35.
- QI Xiaobin, SONG Guoliang, SONG Weijian, et al. Characteristics of mineral conversion during circulating fluidized bed gasification of Zhundong coal [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2017, 23(1) : 29-35.
- [60] 吴红,卢香宇,罗忠竞.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.
- WU Hong, LU Xiangyu, LUO Zhongjing, et al. Preparation and mechanism analysis of activated coal gangue non-fired bricks [J]. Nonmetallic Ore, 2018, 41(1) : 30-33.
- [61] ZHOU Chuncai, LIU Guijian, WU Shengchun, et al. The environmental characteristics of usage of coal gangue in bricking-making: A case study at Huainan, China [J]. Chemosphere, 2014, 95: 274-280.
- [62] ZHOU Chuncai, Liu Guijian, WU Dun, et al. Mobility behavior and environmental implications of trace elements associated with coal gangue: A case study at the Huainan coalfield in China [J]. Chemosphere, 2014, 95: 193-199.
- [63] 刘焕,胡友彪,郑永红,等.煤矸石充填复垦区土壤重金属污染研究综述[J].广州化工,2018,46(19):14-16,55.
- Liu Huan, Hu Youbiao, Zheng Yonghong, et al. Summarization of research on heavy metal pollution in soil from coal gangue reclamation area [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(19) : 14-16, 55.
- [64] 王禹昊.淮南新庄孜矿煤矸石充填复垦土壤中镉的迁移特征[J].煤田地质与勘探,2018,46(1):135-138.
- WANG Yuhao. Characteristics of cadmium migration from coal gangue backfilled soil in Xinzhuangzi Mine, Huainan [J]. Coal Geology and Exploration, 2018, 46(1) : 135-138.
- [65] 刘玥,韩雪峰,牛宏,等.神府矿区煤矸石周边土壤重金属污染评价[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2015,34(9):1021-1025.
- LIUYan, HAN Xuefeng, NIU Hong, et al. Evaluation of heavy metal pollution in soil around coal gangue in Shenfu mining area [J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science Edition), 2015, 34(9) : 1021-1025.
- [66] LI Wei, CHEN Longqian. Impact of coal gangue on the level of main trace elements in the shallow groundwater of a mine reclamation area [J]. Mining Science and Technology, 2011, 21(5) : 715-719.
- [67] DU Tao, WANG Dongmei, BAI Yujie, 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