

煤矸石作为环境材料资源化再利用研究进展

田怡然^{1,2}, 张晓然^{1,2*}, 刘俊峰³, 宋凯鸿⁴, 张紫阳², 谭朝洪^{1,2}, 李海燕²

1. 北京建筑大学环境与能源工程学院, 城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京 100044
2. 北京建筑大学, 北京市可持续城市排水系统构建与风险控制工程技术研究中心, 北京 100044
3. 北京农业职业学院水利与建筑工程系, 北京 102442
4. 上海市市政规划设计研究院有限公司, 上海 200031

摘要 煤矸石作为全球排放量最大的工业固体废弃物之一, 不仅占用大量土地, 还会对大气、土壤等环境造成危害。但煤矸石具有一些环境友好型性能, 经预处理后可被资源化再利用为环境友好型材料。综述了目前煤矸石用作环境材料的方式及各种方式的研究进展: 煤矸石对营养盐、重金属和有机物等污染物具有一定的吸附性能, 预处理之后可以作为一种廉价的吸附剂; 煤矸石具有一定的强度, 经热活化后强度更大, 因此可用作建筑再生骨料生产透水砖、透水沥青等; 煤矸石中还含有大量有机质和微量元素, 可以增加土壤中的腐殖酸含量, 改善土壤土质, 从而促进植物生长。建议: 今后研究工作应倾向于对煤矸石预处理方式的改进, 探索其对不同类型或多种污染物的去除效果及机理; 在实际生产中应丰富破碎筛分等处理方式, 形成系统的制肥工艺并得以应用; 在政策上应制定更加全面的相关标准。

关键词 煤矸石; 资源化利用; 吸附剂; 骨料

随着矿产资源的开发利用, 在煤炭的挖掘开采和洗选加工过程中, 会产生大量煤矸石等工业固体废弃物。中国煤矸石产量巨大, 截至目前, 已累计堆积的煤矸石达 80 亿 t 以上, 形成 1100 多座煤矸石

山, 占地 >11 万 $\text{hm}^{2[1]}$, 且仍以每年 3.0 亿~3.5 亿 t 的速度不断上升, 预计到 2020 年中国煤矸石年排放量可达 7.29 亿 $\text{t}^{[2]}$ 。煤矸石的产率依其排放过程而不同, 煤开采的煤矸石产率在 5%~10%; 洗煤厂洗

收稿日期: 2019-12-19; 修回日期: 2020-08-04

基金项目: 北京市属高校高水平教师队伍建设支持计划青年拔尖人才培养计划项目 (CIT&TCD201804052), 北京建筑大学研究生创新项目 (PG2019043)

作者简介: 田怡然, 硕士研究生, 研究方向为煤矸石在水处理设施中的应用, 电子信箱: tyr19950109@163.com; 张晓然 (通信作者), 副教授, 研究方向为环境修复材料、径流污染控制, 电子信箱: zhangxiaoran@bucea.edu.cn

引用格式: 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; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.22.012

原煤的矸石产率在18%~20%^[3]。由于资源区域差异显著,又受经济条件、技术设备等制约,煤矸石利用率较低,约为65%^[4]。煤矸石本身作为废弃物含有一定的有害成分,难以实现产业化且运输成本太高,大量煤矸石不能及时妥善地处理而堆积成山,不仅占用了大量土地,还对周围的大气、土壤等环境造成了严重的污染^[5]。因此,煤矸石的处理与综合利用逐渐引起人们高度重视。

煤矸石是与煤系地层共生、低碳坚硬的灰黑色岩石,其含碳量由于产自不同煤层而有所差异。煤矸石主要成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 ,以石英、高岭石等形式存在,还含有少量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 MnO 等。不同地区产出的煤矸石在组成上有所差异(表1)。煤矸石化学成分较为复杂,含有大量C、Si、O、Al、Fe、S、Ca、Mn等常量元素和Hg、Cd、Cu、Pb、Zn、Mo、Co、Sn等微量、痕量元素,其中Hg、As、Cr、Cd、Tl、S等有害元素会在矸石山的堆积状态下通过自燃、淋滤过程氧化、酸化,导致重金属以硫酸盐的形式迁移到水和土壤环境中,对周围环境造成污染^[6-8]。此外,相关研究表明,煤矸石中还含有正构烷烃和萘系物等有机组分,一旦进入环境中会对人体产生致癌风险^[9]。

然而,煤矸石经安全预处理后可以降低其可能含有的污染物本底值,可进行后续资源化利用。Wu等用陕西榆林的煤矸石经105℃烘干后做了浸出实验,发现其析出的Cr、Cd、Cu、Zn、Ba和Pb量均远小于中国环保部监管限值和美国环境保护局的监管限值,认为煤矸石可以作为垃圾填埋场炉衬材料^[10]。实验结果表明,煤矸石虽然在特定环境条件下很有可能浸出污染物而污染环境,但经妥善处

理后仍然可以达到相关标准,减少析出风险,作为环境友好材料进行使用,达到资源化再利用的目的。另外,适当的预处理可增加煤矸石的孔隙体积、比表面积等,对于污染物的去除效率有一定的提升。目前,煤矸石常用的预处理方法有酸洗、煅烧和改性等。

煤矸石的综合利用方式因其组分、环境要求及国家政策而有所差异。由于其燃烧热大,美国鼓励利用煤矸石进行火力发电等资源化利用。煤矸石中含有氧化铁等有价值组分,还可用于有价金属的提取。德国利用煤矸石质地坚硬的特点,将煤矸石作为井下采空区填料和建筑材料^[11]。此外,煤矸石在环境修复领域有巨大的应用价值。研究表明,煤矸石中的一些 Al_2O_3 、 SiO_2 等组分对污水中的磷酸盐、重金属等具有较强的吸附效果^[12],改性后的煤矸石对阳离子染料的吸附能力远大于污泥生物炭、赤泥、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米粒子等材料^[13],有研究者提出可将煤矸石安全处理后用作水处理的吸附剂。煤矸石还具有孔隙率高且强度大的特点,可用于制作具有截污效能的透水材料如透水砖、透水混凝土等。另外,煤矸石中的有机质可提高土壤有机质含量,为植物生长提供营养元素,俄罗斯将有机质含量在20%以上的煤矸石制成有机矿物肥料^[14],美国还将煤矸石用于土地复垦。可见,煤矸石在环境修复领域中的应用具有巨大的应用潜力,可应用在水处理材料、再生骨料加工、土壤改良等方面^[4-5]。

以下综述煤矸石作为环境材料的资源化再利用相关研究,总结其用作吸附剂的吸附性能及机理研究、用作透水性骨料的生产方法及适用性研究和用作土壤改良材料的生产方法及改良机理研究这

表1 不同地区的煤矸石化学组分对比

产地	煤矸石化学组分/%										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2	MgO	P_2O_5	MnO
河北 ^[15]	50.42	46.11	0.56	0.29	0.23	0.24	0.01	1.35	0.10	0.51	—
山西 ^[16]	46.72	20.13	5.43	3.77	2.04	0.44	1.20	0.97	0.72	0.07	0.11
陕西 ^[17]	65.87	20.25	4.59	0.45	3.98	1.98	0.20	—	1.77	—	—
摩洛哥 ^[11]	52.40	21.90	4.55	0.81	2.24	1.53	3.54	—	1.26	0.14	0.10
波兰 ^[18]	58.95	20.50	6.63	0.35	3.19	0.54	0.17	1.05	1.93	0.06	0.05

3个方面,为煤矸石在环境修复领域的资源化利用途径提供更为全面且精细的理论依据,并提出此领域的研究中存在的研究空缺,为之后对于煤矸石的研究方向和工艺化进程提供新思路。

1 煤矸石用于水处理吸附剂

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,提出煤矸石可作为吸附剂用于水处理中。

1.1 煤矸石对常规污染物的去除

污水处理中的常规污染物包括化学需氧量(COD)、生化需氧量、总氮、总磷、氨氮、硝氮等,这些常规污染物含量过高会导致水体富营养化、生物多样性降低等。利用煤矸石去除常规污染物的相关研究较少,常规污染物多针对磷酸盐、化学需氧量的去除。煤矸石的矿物相组成以石英、蒙脱石、高岭石、伊利石为主,其表面的 SiO_2 、 Al_2O_3 等金属氧化物对磷酸盐均有一定的吸附能力。Ding等以新排出的煤矸石和自燃后的煤矸石为实验原料对磷酸盐溶液进行吸附实验,发现离子交换(磷酸根与氢氧根)在此吸附过程中起主导作用。新排出的煤矸石对磷的最大吸附量可达2.504 mg/g;自燃后的煤矸石对磷的最大吸附量可达7.076 mg/g^[19]。自燃后的煤矸石较新排出的吸附能力更强是由于其表面的 SiO_2 、 Al_2O_3 等金属氧化物含量升高,增强了其对磷酸盐的吸附能力^[19]。李惠娴等也发现煤矸石中无定形的 SiO_2 和 Al_2O_3 对磷酸盐等污染物有一定的吸附能力,而经煅烧过的煤矸石中的高岭石在高温(700~900 °C)下发生脱水和分解,生成偏高岭石和无定形的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,因此激发了煤矸石活性,提高煤矸石中无定形的 SiO_2 和 Al_2O_3 含量,进而提高煤矸石对一些污染物的吸附能力^[20]。刘保元等用500 °C煅烧、40%硫酸酸洗后的煤矸石去除生活污水中的COD,发现粒径在100目以下($< 150 \mu\text{m}$)的煤矸石对COD的去除率可达82.52%,随着粒径增大,去除率有所降低。并将其与活性炭相比较,活性炭的吸附效率和再生能力均高于煤矸石,但煤矸石的生产价格比较低,因此其市场前景还是比较

光明的^[21]。Zhang等^[22]通过研究发现,煤矸石对铵盐也有一定的去除效果,最大吸附量可达6.0 mg/L。类似于沸石和粉煤灰对铵盐的吸附,在中性或碱性条件吸附量更多,铵根在中性或碱性条件下与氢氧根反应生成氨气得以去除。由于该吸附反应为吸热反应,所以一定程度的温度升高(至45 °C)可促进该反应进行^[22]。此外,还有其他一些矿物或工业吸附剂也被应用于对常规污染物的吸附中,效益各不相同。煤矸石对常规污染物的吸附量和去除率与其他吸附剂对比情况如表2所示。

1.2 煤矸石对有机物的吸附

研究表明,煤矸石对于有机污染物如苯酚、阳

表2 煤矸石与典型吸附剂对常规污染物吸附量的对比

吸附剂	常规污染物/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	COD	NH_4^+-N	TN	TP
黏土 ^[23]	5.56	0.33	1.48	0.01
沸石 ^[23]	8.21	1.26	1.4	—
粉煤灰	8.97 ^[23]	0.24 ^[23]	0.70 ^[23]	0.79 ^[25]
煤矸石	—	6.00 ^[22]	—	2.50 ^[19]
活性炭	18.00 ^[24]	2.19 ^[24]	—	0.50 ^[24]

离子染料等具有一定的去除效果。Jabłońska等通过静态实验发现,煤矸石经清洗干燥后对苯酚有一定的吸附效果,在苯酚初始浓度为100 mg/L时,吸附能力可达6.2 mg/g, Freundlich吸附模型可以较好地拟合煤矸石对苯酚的吸附等温线。实验结果表明,煤矸石可作为廉价吸附剂用于含有机物工业废水的处理^[26]。Zhou等^[13]将煤矸石粉、没食子酸丙酯和去离子水按照一定比例混合,200 °C干燥后制成微珠,之后在900 °C下烧结,冷却后形成陶瓷微球。通过表征显示陶瓷中硅与铝发生了同构取代现象,使电负性增强,从而提高其对阳离子的吸附能力。用此煤矸石陶瓷微球吸附阳离子红和阳离子蓝两种染料,发现其对两种染料的吸附速率均较快,动力学符合拟二阶动力学模型和Elovich模型,用Langmuir吸附模型和 Freundlich吸附模型可以很好地拟合两种染料在陶瓷吸附剂上的吸附等温线。可能的吸附机制涉及到静电吸引、 $\pi-\pi$ 键和氢键的相互作用等。煤矸石陶瓷吸附剂对阳离子红的最大吸附量可达1.04 mg/g,在pH为12.0时去除率

可达近 100%,对阳离子蓝的最大吸附量可达 2.17 mg/g,在 pH 为 8.0 时去除率也可达 99.7%^[13]。此项研究表明煤矸石用于处理工业印染废水是可行的,可在此基础上进一步提高吸附容量,增强安全性。Wang 等将煤矸石用 NaOH 改性后吸附亚甲基蓝溶液,并与原煤矸石进行比较,发现此吸附过程可以用 Langmuir 吸附模型进行拟合,说明此过程为单层吸附;拟二阶动力学模型和韦伯-莫里斯经验公式可以较好地描述实验的吸附动力学^[27]。

1.3 煤矸石对重金属的吸附

煤矸石对于重金属如 Ni、Pb、Cu、Cr 等的吸附效果较为明显。煤矸石孔隙率、比表面积、活性 Al₂O₃ 含量及溶液 pH 值等因素均对重金属吸附效果有一定影响。此类相关研究相比针对常规污染物和有机物的吸附研究较多。

王利香等^[12]将煤矸石与 ZnCl₂ 按比例混合在 650 °C 灼烧 1.5 h 制备了改性煤矸石,以吸附污水中的 Cr⁶⁺。据 X 射线衍射(XRD)图可知,改性增多了材料中的活性 Al₂O₃ 含量并增大了比表面积,最大吸附量(14.06 mg/g)较未改性的煤矸石(7.13 mg/g)有了很大提高。在 Cr 溶液初始浓度为 50 mg/L, pH = 1.0, 投加量为 0.5 g/30 mL 时,改性煤矸石对 Cr 的去除率可达 96.75%,高于未经改性煤矸石的去除率(85.94%)^[12]。陈莉荣等^[28]将煤矸石、石灰石、AlCl₃ 按照一定比例混合焙烧来制备复合吸附剂,并用其吸附水中的 Cr⁶⁺。煤矸石经高温焙烧后,有机质燃烧,微孔增多,吸附能力可显著提高。另外,煤矸石中一些组分,如 Al₂O₃,由晶相变为非晶相,活性增强;掺入一定量的石灰石,其中含有的大量 CaCO₃ 高温分解为 CaO,可促进煤矸石的活化,提高吸附能力;AlCl₃ 具有较好的催化和脱水作用,Al³⁺ 也可促进絮凝作用。最终选定煤矸石粒径 200 目,与石灰石以 2:3 的质量比混合后再加入质量比为 10% 的 AlCl₃,800 °C 下焙烧 90 min 为最佳吸附剂制备条件,此条件下吸附剂的投加量为 10 g/L, pH = 5.0, Cr 溶液初始浓度为 100 mg/L 时,吸附量可达 9.19 mg/g,去除率可达 91.28%。Wu 等将煤矸石干燥过筛后研究其对 Pb、Zn 的吸附性能,发现投加量

为 5 g/L 时,煤矸石对 Pb²⁺ 的吸附量可达 7.57 mg/g;对 Zn²⁺ 的吸附量可达 2.44 mg/g,且吸附等温线均符合 Langmuir 吸附模型,Pb²⁺ 的吸附主要是由于化学吸附,Zn²⁺ 的吸附主要是由于离子交换^[10]。Shang 等用甲基三甲氧基硅烷等材料对煤矸石进行改性制备出巯基改性煤矸石,改性后的煤矸石拥有较大的比表面积和孔隙率,增大的比表面积将提供更多的吸附位点,从而提高其对 Pb、Hg 等重金属的吸附能力^[29]。Li 等^[30]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。这种材料比表面积可达 669.4 m²/g,这些均匀的微孔促进了重金属离子的吸附,对 Cu²⁺ 的吸附效率可达 92.8%。Mohammadi 等将煤矸石在 850 °C 下煅烧 4 h,之后与藻酸盐、乙醇和水按一定比例混匀反应 5 h 制备出 ACCG 材料,发现其对 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 的最大吸附量分别可达 77.68 mg/g 和 64.29 mg/g^[31]。Jablonska 等将未经处理的煤矸石与经 600 °C 煅烧后的煤矸石做比较,吸附工业废水中的 Pb、Ni、Cu,发现在 3 种金属溶液初始浓度均为 5 mg/L 时,煤矸石对不同金属的吸附效果有所差异,煅烧后煤矸石对 Pb 的吸附能力增强,可从 27 mg/g 升高至 33 mg/g;对 Cu 也从 17 mg/g 升高至 22 mg/g;但煅烧后对 Ni 的吸附能力减弱,从 25 mg/g 减少至 15 mg/g。在废水中重金属离子浓度较高, pH 较低时,离子交换占主导作用;在 pH 较高时,部分金属离子可能通过沉淀而被去除^[32]。因此, pH 值在煤矸石与重金属吸附过程中是一个极其重要的影响因素。煤矸石对重金属的吸附量与其他吸附剂的对比情况如表 3 所示。

表 3 煤矸石与典型吸附剂对重金属吸附量对比

吸附剂	重金属/(mg·g ⁻¹)					
	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cr ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
黏土 ^[33]	25.13	2.2	5.33	5.27	2.05	—
蒙脱石 ^[34]	33	—	—	32.7	28.4	31.8
红壤土 ^[33]	4.31	0.8	1.66	1.04	0.75	—
膨润土 ^[35]	40.37	2.67	—	—	—	—
煤矸石	27.00 ^[32]	2.44 ^[10]	—	7.12 ^[12]	25.00 ^[32]	17.00 ^[32]

煤矸石作为水处理吸附剂,对水中的多种污染物都具有吸附去除潜力。然而,目前的研究相对局限且时间较久远,对污染物的去除只限于磷酸盐、苯酚、铅和铬等,可水中的污染物种类更多,包括硝态氮、多环芳烃和药物及个人护理品(PPCPs)等。若可将煤矸石制成综合性的水处理吸附剂,还应加大对其改性方法的研究,使其可以全面去除多种污染物,提高利用价值,真正应用到各种工程实践中。

2 煤矸石用于加工环保建筑材料

煤矸石被分类为废石,具有一定的强度,因此十分适合作为骨料等建筑材料^[17,36-37]。透水性建筑材料在“海绵城市”建设过程中被大量应用,这种透水性材料可以使径流雨水通过自然下渗的方式渗入到地下,补充地下水,相比当前的硬化路面更有利于城市水循环。因此透水建筑材料是一种环境友好型材料。许多学者尝试用煤矸石制作的环境友好型再生骨料如透水砖、透水沥青等,并对其可能含有的环境风险污染物进行析出检测,发现其析出量未超出国家相关标准^[38]。

2.1 煤矸石制透水砖

中国从20世纪60年代就开始用与黏土成分类似的煤矸石制砖,技术已相对成熟,制砖也成为煤矸石再利用的主要途径^[39]。Xu等用煤矸石作为骨料制备烧结砖,在1200℃下烧制的砖的抗压强度达到45.61 MPa,符合中国烧结砖MU10、MU15、MU20、MU30级标准。并对其做了重金属析出实验,发现析出的重金属均未超出国家地表水质量标准^[40]。煤矸石在高温下煅烧会将硫化物、氯化物和有机物等有害组分释放,因此用煤矸石可制备出合格的烧结砖且不会造成环境污染。此外,在中国提出的“海绵城市”建设举措中,提倡修建透水路面,以解决城市内涝问题,大批透水砖应运而生,学者也开始研制将煤矸石作为骨料的透水砖。Zhu等利用煤矸石和尾矿作为骨料烧制出透水率为0.085 cm/s的透水砖,远超过国家标准(0.01 cm/s),但此时的抗压强度只能达到5 MPa。他们还发现

了透水砖抗压强度会随透水性能的增强而减弱的规律^[41]。赵亚兵等以煤矸石作为主要原料,以水泥为黏结剂制备了性能良好的环保免烧非陶瓷透水砖,并且试验研究证明,可根据不同的需求,通过调整各要素参数,制备出不同性能的透水砖^[42]。

2.2 煤矸石制再生骨料

煤矸石自燃或人工燃烧后会具有一定的活性,通过控制它与CaO等胶结剂的掺量来生产不同种类的混凝土、水泥等,目前国内外正在积极研究可以提高煤矸石掺加量制再生骨料的方法。Zhang等用红泥和煤矸石以3:2的比例混合煅烧,制出性能良好的胶结材料,混合材料掺加量可达50%^[43]。Salguero等用煤矸石代替部分细骨料,制成相比传统混凝土(41.03 MPa)抗压强度更大的煤矸石混凝土(56.44 MPa)^[44]。在此基础上,Dong等将在不同温度下煅烧过的煤矸石细骨料混进混凝土里制成煤矸石细骨料混凝土,发现700℃煅烧下的煤矸石中的活性SiO₂和Al₂O₃含量达到峰值,进而使煤矸石活性指数达到峰值,此时煤矸石细骨料混凝土的抗折抗压强度最高^[45]。这些研究表明煤矸石细骨料混凝土的性能良好,可用于公路铺设中,达到节省材料和变废为宝的目的。

煤矸石强度大,具有被应用为建筑材料的潜质。目前的研究探索了煤矸石作为混凝土、水泥原料的潜力。但在环保型建筑材料领域中,除透水砖外,透水沥青、透水混凝土等同样可以将煤矸石作为原材料,节约成本,提高效益。此外,对于煤矸石在工程实践中的应用未能得到有效落实,煤矸石基透水砖等还未在市场上流通,之后可加大此类产品的推广力度,促进其得到有效的实际应用。

3 煤矸石用于土壤改良

煤矸石所含的Zn、Cu、Co、Mn等植物生长所需的微量元素比一般土壤高出2~10倍^[3,46],且含有大量的碳质页岩、粉砂岩和有机质(含量一般在15%~25%),丰富的有机质为固氮、解磷、解钾等微生物提供适宜的生存环境,因此可用来制作微生物肥料^[39],改良土壤土质,增加土壤肥力,促进植物生

长。将磨成粉末的煤矸石与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 按照一定比例混匀,加入适量活化剂和水即可形成有机肥料^[3],可以增加土壤的腐殖酸和微量元素含量,提高土壤的生物活性、孔隙度和土壤固氮能力^[4],增强土壤通透性、疏松性^[2]。该种肥料相比普通肥料制作成本低、使用寿命长。但煤矸石中的 Cu、Cr、Pb 等重金属也会抑制植物对土壤中营养元素的吸收及根系生长^[47],因此,应找到合理的煤矸石肥料利用方法,扬长避短。

3.1 煤矸石制肥料

煤矸石含有大量有机质,约占 15%~40%,可以补充土壤有机质含量,其所含有的 N、P、K 是制作肥料的主要元素。煤矸石中的 N 含量是一般黄土的 2.7~12.4 倍,P 含量也可高出 1.4~2.94 倍,是煤矸石中有机质较多的主要原因,也因此可以用来制作植物肥料^[48]。王生全等考察了将煤矸石制作成硅肥的技术方法,通过高温煅烧使煤矸石中的 Si 活化,使其从无法被植物体吸收的结晶态和无定形态的 SiO_2 转化成易被植物体吸收的原硅酸盐,并对煅烧温度、煅烧时间、助剂比例、粒度的选取进行了研究,最后制出有效 Si 含量为 21.04%、水分 0.97%、细度 89%、通过 60 目标标准筛的符合国家要求的硅肥^[49]。崔树军等将尿素、沸石、活化煤矸石等材料按照一定的比例混合制成矿肥施于田间使其缓慢释放农作物生长所需微量元素,成功使小麦、玉米和花生的产量分别提高 15%、14.41% 和 35.54%,并获得富 Zn(80~120 g/t)小麦,有效提高小麦秆内稀土元素含量,使其抗倒伏。此种肥料使 N 的利用率比全国推广的涂层氮肥还要高^[50]。

煤矸石对盐渍土有较好的改良效果。王琼等利用破碎后的高硫煤矸石对中度苏打盐化土进行改良试验,高硫煤矸石中的酸性官能团可释放 H^+ ,降低土壤 pH,其中丰富的 Ca、Mg、Fe、P 等化学元素可与土壤进行阳离子交换,有效改善苏打盐化土由于 Na^+ 过量所导致的湿时膨胀、分散,干时板结、透水透气性差等特点。结果表明,70 目的高硫煤矸石在 64 g/kg 的投加量下 pH 值由 10.5 降至 8.6,土壤碱化度(ESP 值)降低了 73.76%,交换性 Na^+ 含量降低了 19.05%^[51]。Wang 等检测了煤矸石中的矿物

组分、化学组分、营养元素和有害元素含量,并将其与土壤中的本底值进行比较,以评估煤矸石制肥的可行性。研究发现,虽然煤矸石中也同样含有会造成环境污染的 Pb、Cd、As、Se、Hg 和 Be 等有害元素,但含量基本低于相关国家标准,不会对土壤造成威胁^[48]。

3.2 煤矸石促进植物生长

煤矸石中含有 C、O、H、N、K、P、S、Ca、Mg、Fe、B、Mn、Cu、Zn、Mo 和 Cl 16 种植物生长所需微量元素^[27-52],可有效促进植物生长。王丽华等将壤土、砂土分别和磨碎过筛后的煤矸石按一定比例混匀后进行盆栽实验,发现掺有煤矸石的土壤对小白菜生长有促进作用。分析得知,煤矸石可增加土壤孔隙度,提高连通性、含水性,空气中的氧进入土壤和水中,促进好氧细菌和兼氧细菌的繁殖,分解有机物,丰富土壤腐殖质,促进植物生长^[52]。李侠等^[47]将煤矸石磨碎过筛后按一定比例与粉煤灰混合后施于土壤中,研究其对苜蓿植株生长及其修复效果的影响,结果表明,在粉煤灰与煤矸石质量比为 2:3 时,苜蓿地上部、根系干质量达最大值,植株吸收 N、P 等营养元素的效果较好,且此时土壤基质的 pH 值接近中性,电导率较小,盐化程度较低,植物修复效果好。苜蓿对煤矸石中的 Cu、Cd 等重金属吸收较多,有利于后续植物生长^[47]。张汝翀等将煤矸石与不同基质混合,研究其对三叶草生长的影响,结果发现,土壤与煤矸石各 600 mg 混合,在添加 120 mg/kg 聚丙烯酰胺、75 g 粉煤灰和 25 g 玉米秸秆时,最适宜三叶草生长。还通过淋溶实验发现,此情况下铬、砷的析出量均低于国家标准,不会对周边环境造成重金属污染^[53]。邵玉飞等将经 700 °C 煅烧活化处理后的煤矸石和草炭按 4:1 混合后作为水稻生长基质,此种基质持水孔隙度(46.1%)相比商品化基质(43.1%)增多,有利于秧苗和根茎的生长,水稻株茎有所增加(1.4 cm 增至 1.5 cm)^[54]。因此,煤矸石对小白菜、苜蓿、三叶草和水稻的生长均有一定的促进效果,若可对这些植物的种类进行深入研究,则有助于把控煤矸石的实际应用领域。

煤矸石含有的化学元素使其具有改良土壤土质、促进植物生长的潜力。但相关研究中所涉及的

植物种类较少,煤矸石制成肥料后大多施于田间,促进作物生长。对于其他植物,如,城市景观植物等的影响研究较少。若可以扩宽植物种类的相关研究,煤矸石基肥料的应用范围将会更广泛。

4 结论

煤矸石作为一种矿物废料占用土地、污染环境,但经过适当的预处理,去除掉其本身所含S、有机物等污染物质后,具有多种环境友好型资源化再利用方式。其可作为一种低成本的环境修复材料,对废水中的磷酸盐、铵盐、苯酚和Ni、Pb、Cu、Cr等重金属离子均具有良好的吸附去除效果。煤矸石也可作为骨料生产性能符合相关标准的环境友好建筑材料,如透水砖、透水沥青等。另外,煤矸石还可以用于生产农业所需氮肥、硅肥等肥料,改良土壤土质,促进植物生长,提高农作物产量。

综上,虽然煤矸石的再利用方式有很多种,并已经逐步应用于工程实践中,但相比于巨大的煤矸石产量,除了矿坑回填所消耗的煤矸石量较多,生产煤矸石基吸附剂、肥料和环保建筑材料等的环境友好型资源化利用方式所消耗的煤矸石量十分有限。鉴于煤矸石具有许多良好的性能,找到一种在发挥其性能的同时还可以大量输出的利用方式将会对煤矸石资源化具有重要意义。因此,积极开发新的再利用方式是解决煤矸石环境问题的重要举措之一。对此,应在以下方面进行进一步研究。

1) 目前的研究发现,煤矸石在环境修复领域的综合利用所面临的关键问题在于煤矸石作为一种采矿副产品,会携带一些硫化物、氯化物和有机物等有害物质,具有一定的环境风险,因此应在预处理过程将这些物质有效去除,目前最有效的处理方式高温煅烧,再对废气进行处理。然而煅烧过程会花费较高的成本,若在煅烧的同时可以产生其他经济利益(发电等)则可一定程度上降低处理成本,而具体的处理方法还有待深入研究。

2) 煤矸石有较多对污染物有吸附去除作用的化学成分,可用作水处理吸附剂。然而目前的研究多集中于煤矸石对磷酸盐和重金属的吸附,与其他

污染物的作用研究较少。由于煤矸石中含有少量有机碳成分,并具有一些有机官能团,其可能与某些有机物类污染物(如芳烃、苯系物、药品和个人护理用品、内分泌干扰素等)产生吸附作用,对上述污染物的吸附机理、去除效能还需进一步考量。

3) 文献表明,通过对煤矸石进行负载、加工等改性手段,可提高其对重金属和染料的吸附去除效果。然而,对于煤矸石的改性方法手段较为单一,需要更进一步研究其改性方法,如可考虑负载一些活性物质,使其对于污染物的去除更具高效性、经济性及适用性。

4) 在目前的工程应用中,煤矸石经煅烧、破碎、筛分后应用到各个领域(制砖、水泥、陶瓷等),其预处理过程对白度、硅含量和目数等条件都有较为严格的把控,基本是将其破碎成粉末进行应用,但大粒径(例如5~10、10~20 mm等)的煤矸石在许多工程应用(用作路基材料等)中同样有所需求,因此可丰富其实际生产条件以得到更好的应用。

5) 煤矸石可制肥以改良土壤土质,但相关实验室研究较少且未形成系统的制肥工艺,对于其改良土壤土质的机理和具体方法研究不够透彻、全面,因此限制了基于煤矸石肥料在市场中的制作和应用。可在今后的工作中进一步完善优化实验研究和工艺设计,最终真正应用到实际工程中。

6) 国家经济贸易委员会、科学技术部于1999年发布了《煤矸石综合利用技术政策要点》,鼓励将煤矸石用作燃料发电、生产建筑材料和复合肥料等,但相关较为具体完善的工艺标准只有2007年青海省建设厅和青海省质量技术监督局联合颁布的煤矸石制砖的技术规程,即《煤矸石砖及煤矸石多孔砖砌体结构设计与施工技术规程》(DB63/663-2007)。其他资源化利用途径还未形成较为完善的工艺标准,因此进一步制定更加全面的相关标准,使煤矸石在工程应用中做到有理可依。

参考文献(References)

- [1] 李俊龙. 煤矸石山表面温度场测量方法探析[J]. 山西能源学院学报, 2018, 31(5): 53-55.

- [2] 陈富松, 袁闯, 李国富, 等. 煤矸石的综合利用研究进展[J]. 产业与科技论坛, 2017, 16(2): 72-73.
- [3] 郭晔. 煤矸石的治理综合利用分析[J]. 资源节约与环保, 2018, 12: 134.
- [4] Li D, Wu D S, Xu F G, et al. Literature overview of Chinese research in the field of better coal utilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 959-980.
- [5] Li J Y, Wang J M. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 117946.
- [6] 代晓璐. 煤矸石有益元素利用及有害元素污染分析[J]. 西部探矿工程, 2019, 31(2): 151-153.
- [7] Zhou C C, Liu G J, Xu Z Y, et al. The retention mechanism, transformation behavior and environmental implication of trace element during co-combustion coal gangue with soybean stalk[J]. *Fuel*, 2017, 189: 32-38.
- [8] Zhang H J, Ouyang S. Release characteristics of heavy metals from coal gangue under simulation leaching conditions[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2014, 32(2): 413-422.
- [9] 骈炜. 煤矸石中有机物对环境的污染分析[C]//2015年中国环境科学学会学术年会. 深圳: 中国环境科学学会, 2015: 5.
- [10] Wu H, Wen Q B, Hu L M, et al. Feasibility study on the application of coal gangue as landfill liner material [J]. *Waste Management*, 2017, 63: 161-171.
- [11] Belkheiri D, Diouri A, Taibi M, et al. Recycling of Moroccan coal gangue in the elaboration of a Portland clinker[J]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, 6(6): 1570-1577.
- [12] 王利香, 王晓丽, 王慧娟. 改性煤矸石对水中Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2012, 41(6): 634-638.
- [13] Zhou L, Zhou H, Hu Y, 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.
- [14] Onifade M, Genc B. Spontaneous combustion of coals and coal-shales[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28(6): 933-940.
- [15] Xiong R, Wang L, Yang X K, et al. Experimental investigation on related properties of asphalt mastic with activated coal gangue as alternative filler[J]. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2018: S1996681417302596.
- [16] Peng B X, Li X R, Zhao W H, et al. Study on the release characteristics of chlorine in coal gangue under leaching conditions of different pH values[J]. *Fuel*, 2018, 217: 427-433.
- [17] Long G C, Li L H, Li W G, et al. Enhanced mechanical properties and durability of coal gangue reinforced cement-soil mixture for foundation treatments[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 231: 468-482.
- [18] 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.
- [19] Ding W, Bai S, Mu H, et al. Investigation of phosphate removal from aqueous solution by both coal gangues[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(3/4): 785-792.
- [20] 李惠娴, 孙晓南, 刘蓉, 等. 煤矸石热活化试验研究[J]. 砖瓦, 2018, 11: 44-47.
- [21] 刘保元, 李政. 活化煤矸石在废水处理技术中的试验研究[J]. 黑龙江科技信息, 2010, 26: 14, 254.
- [22] Zhang L Y, Zhang H Y, Guo W, et al. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: Slag, honeycomb-cinder and coal gangue[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, 10(6): 1309-1318.
- [23] 禾海伶. 多种材料吸附农村生活垃圾渗滤液的效能及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- [24] 陈思琳, 刘方, 张登宇, 等. 木炭和活性炭对沼液中氨态氮、总磷和化学需氧量的吸附效果[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(3): 204-206.
- [25] 蒋丽, 谌建宇, 李小明, 等. 粉煤灰陶粒对废水中磷酸盐的吸附试验研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1413-1420.
- [26] Jablonska B. Sorption of phenol on rock components occurring in mine drainage water sediments[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 104/105: 71-79.
- [27] Wang H J, Wang X L, Wang L X. Adsorption performance of methylene blue on modified coal gangue[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 807/809: 521-525.
- [28] 陈莉荣, 王思齐, 姜庆宏, 等. 改性煤矸石复合吸附剂的制备、表征及Cr(VI)吸附去除研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(5): 1450-1458.
- [29] Shang Z, Zhang L, Zhao X, et al. Removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution by mercapto-modified coal gangue[J]. *Journal of Environmental Manage-*

- ment, 2019, 231: 391–396.
- [30] Li H, Zheng F, Wang J, et al. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124513.
- [31] Mohammadi R, Azadmehr A, Maghsoudi A. Fabrication of the alginat–combusted coal gangue composite for simultaneous and effective adsorption of Zn(II) and Mn(II) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 244: 2213–2237.
- [32] Jablonska B, Siedlecka E. Removing heavy metals from wastewaters with use of shales accompanying the coal beds[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 155: 58–66.
- [33] Chalermyanont T, Arrykul S, Charoenthaisong N. Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals[J]. *Waste Management*, 2009, 29(1): 117–127.
- [34] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(2): 411–424.
- [35] 张金利, 张林林, 谷鑫. 重金属 Pb(II) 在膨润土上去除特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(1): 117–123.
- [36] Qin L, Gao X J. Properties of coal gangue–Portland cement mixture with carbonation[J]. *Fuel*, 2019, 245: 1–12.
- [37] Guan X, Qiu J S, Song H T, et al. Stress–strain behaviour and acoustic emission characteristic of gangue concrete under axial compression in frost environment[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220: 476–488.
- [38] 何保, 李振南, 董艳荣, 等. 煤矸石主要污染组分静态溶出规律研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(4): 1441–1446, 1461.
- [39] 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.
- [40] Xu H L, Song W J, Cao W B, et al. Utilization of coal gangue for the production of brick[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, 19(3): 1270–1278.
- [41] Zhu M G, Wang H, Liu L L, et al. Preparation and characterization of permeable bricks from gangue and tailings [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148: 484–491.
- [42] 赵亚兵, 张新朋, 吴楠, 等. 环保免烧结煤矸石透水砖的制备方法及其透水性能[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(12): 3255–3260, 3271.
- [43] Zhang N, Sun H, Liu X, et al. Early-age characteristics of red mud–coal gangue cementitious material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 927–932.
- [44] Salguero F, Grande J A, Valente T, et al. Recycling of manganese gangue materials from waste-dumps in the Iberian Pyrite Belt–Application as filler for concrete production[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 54: 363–368.
- [45] Dong Z C, Xia J W, Fan C, et al. Activity of calcined coal gangue fine aggregate and its effect on the mechanical behavior of cement mortar[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 100(17): 63–69.
- [46] 孙春宝, 董红娟, 张金山, 等. 煤矸石资源化利用途径及进展[J]. *矿产综合利用*, 2016, 6: 1–7.
- [47] 李侠, 裴瑶琛, 韩志平, 等. 粉煤灰与煤矸石配比对苜蓿植株生长及其修复效果的影响[J]. *河南农业科学*, 2017, 46(11): 69–73.
- [48] Wang T, Wang Y, Wang J. Research on potential fertilization of coal gangue in the Weibei coalfield, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(3): 717–721.
- [49] 王生全, 谢宵斐, 侯晨涛, 等. 煤矸石制作硅肥技术试验研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2009, 37(6): 43–46.
- [50] 崔树军, 李钢, 廉有轩, 等. 一种新型矿物肥料的试验研究[J]. *矿产保护与利用*, 2010, 4: 22–25.
- [51] 王琼, 张强, 王斌, 等. 高硫煤矸石对苏打盐化土的改良效果研究[J]. *中国农学通报*, 2017, 33(36): 119–123.
- [52] 王丽华, 关禹, 王道涵, 等. 煤矸石与不同基质比例对小白菜生长的影响[J]. *地球环境学报*, 2014, 5(4): 266–270.
- [53] 张汝翀, 王冬梅, 张英, 等. 煤矸石绿化基质对白三叶草生长及其抵御重金属污染的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(4): 908–914.
- [54] 邵玉飞, 马建, 陈欣. 利用煤矸石制作水稻育苗基质的研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34(6): 555–561.

The coal gangue reused as environmental materials

TIAN Yiran^{1,2}, ZHANG Xiaoran^{1,2*}, LIU Junfeng³, SONG Kaihong⁴, ZHANG Ziyang², TAN Chaohong^{1,2}, LI Haiyan²

1. Key Laboratory of Urban Rainwater System and Water Environment Ministry of Education, School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China
2. Beijing Engineering Research Center of Sustainable Urban Sewage System Construction and Risk Control, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China
3. Department of Water Resources and Construction Engineering, Beijing Agricultural Vocational College, Beijing 102442, China
4. Shanghai Municipal Planning & Design Institute Co., Ltd., Shanghai 200031, China

Abstract As one of the world's largest industrial solid wastes, the coal gangue not only takes up a large area of land, but also harms the environment such as the atmosphere and the soil. Related researches show that the coal gangue can be used as an environmentally friendly material after being pretreated with its environmentally friendly performance. This paper reviews the resource-recycling methods and related researches of the coal gangue reused as environmental materials, including three aspects. The coal gangue enjoys a certain adsorption performance against pollutants such as nutrients, heavy metals and organic matter. Thus, it can be used as the economical adsorbent after pretreatment. With its high strength after being calcinated, it can be used as recycled building aggregate to produce permeable bricks and permeable asphalt. The organic matter and trace elements in the coal gangue can increase the content of the humic acid in the soil and improve the soil quality, then promote plant growth. This area is a prospective research direction, to improve the pretreatment method of the coal gangue, and explore the removal effect and the mechanism for different or multiple pollutants. In the actual production, more processing methods such as the crushing and the screening of the coal gangue could be developed, the systematic fertilization process should be established and applied. More comprehensive related standards should be formulated. New ideas and research directions are suggested for the management and the friendly utilization of the coal gangue.

Keywords coal gangue; resource utilization; adsorption; materials ●



(责任编辑 傅雪)