

煤矸石综合利用研究进展

贾建慧,马宁,董阳,李俏,张栋

(北京低碳清洁能源研究院,北京 102211)

摘要:煤炭开采和分选过程中,伴生10%~15%的煤矸石。大量煤矸石堆积不仅占用土地资源,而且带来了一系列环境问题。对煤矸石进行综合利用迫在眉睫。基于煤矸石的化学成分,煤矸石综合利用研究总体分为两大方向,包括大宗化利用和高值化利用。煤矸石大宗化利用方向详细综述了能源利用、建筑材料生产和回填复垦3个方面。煤矸石含碳量高于20%时(即热值6 270~12 550 kJ/kg),可以利用其燃烧产生的热量应用于发电。煤矸石含碳量低于4%时,可作为粗骨料用于建筑材料生产。钙镁含量低于10%,且 Al_2O_3 和 SiO_2 的质量比在0.30~0.50时,可用于生产水泥。煤矸石用于回填复垦时,要考虑重金属元素不得超标的问题。煤矸石高值化利用方向详细综述了合成沸石和陶瓷材料方面的应用。其中 Al_2O_3 和 SiO_2 质量比仍是条件优化的重要参数之一。可通过添加不同材料改变 Al_2O_3 和 SiO_2 质量比进行改性,达到性能优化的目的。其中,高 SiO_2 和 Al_2O_3 含量使煤矸石成为潜在的合成沸石的前体,用于吸附废水中的重金属离子和染料等污染物以及温室气体 CO_2 等。通过添加 Al_2O_3 形成较高的 Al_2O_3 和 SiO_2 质量比,还原煤矸石中的Si,可能有助于合成高性能陶瓷材料。但是,目前在煤矸石高值化利用方面,距离大规模工业应用仍存在一定距离。提高材料性能,缩短材料生产周期和降低生产成本是关键。总之,煤矸石综合利用必须考虑不同地区煤矸石的化学成分。基于煤矸石化学成分,协同进行大宗化利用和高值化利用,将提高煤矸石的综合利用率,带来经济收益和环境效益。

关键词:煤矸石;化学成分;高值化利用;大宗化利用;骨料;陶瓷

中图分类号:TD849.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2024)S1-0036-10

Review on the comprehensive utilization of coal gangue

JIA Jianhui, MA Ning, DONG Yang, LI Qiao, ZHANG Dong

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: The coal gangue is associated accounting for 10%~15% in the process of coal mining and washing. The accumulation of large amounts of coal gangue not only occupies land resources, but also brings a series of environmental problems. It is imminent to utilize coal gangue comprehensively. Based on the chemical composition of coal gangue, the research on the comprehensive utilization of coal gangue is generally divided into two directions, including large-scale utilization and high-valued utilization. The direction of large-scale utilization of coal gangue was reviewed in detail in three aspects: energy utilization, building material production and filling reclamation. When the carbon content of coal gangue is higher than 20% (i.e., the calorific value is 6 270~12 550 kJ/kg), the heat generated by its combustion can be used for power generation. When the carbon content of coal gangue is less than 4%, it can be used as coarse aggregate for the production of building materials. When the content of calcium and magnesium is less than 10%, and the mass ratio of Al_2O_3 and SiO_2 is 0.30~0.50, it can be applied to the production of cement. When coal gangue is used for filling reclamation, it is necessary to consider the problem that heavy metal elements should not exceed the standard. The direction of high-valued utilization of coal gangue is reviewed in detail in the synthesis of zeolite and ceramic materials. Among them, the mass ratio of Al_2O_3 and SiO_2 is still one of the important parameters for condition optimization. And it can be modified by adding different materials to change the mass ratio of Al_2O_3 and SiO_2 to achieve the purpose of performance optimization. Among them, the high contents of SiO_2 and Al_2O_3 make coal gangue a potential precursor.

收稿日期:2023-11-27; **责任编辑:**白娅娜 **DOI:**10.13226/j.issn.1006-6772.23112701

基金项目:国家能源投资集团有限责任公司科技创新资助项目(GJNY-23-31-1)

作者简介:贾建慧(1992—),女,山西高平人,工程师,博士。E-mail:20084081@chnenergy.com.cn

引用格式:贾建慧,马宁,董阳,等.煤矸石综合利用研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(S1):36-45.

JIA Jianhui, MA Ning, DONG Yang, et al. Review on the comprehensive utilization of coal gangue [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30 (S1): 36-45.

sor for synthetic zeolite, which is used to adsorb pollutants such as heavy metal ions and dyes in wastewater and greenhouse gases such as CO₂. By adding Al₂O₃ to form a higher mass ratio of Al₂O₃ and SiO₂, Si in coal gangue can be reduced, which may help to synthesize high-performance ceramic materials. However, there is still a certain distance from large-scale industrial application in the high-valued utilization of coal gangue at present. It is critical to improve material properties, shorten material production cycle and reduce production costs. In conclusion, the chemical composition of coal gangue in different regions must be considered in the study of comprehensive utilization of coal gangue. Based on the chemical composition of coal gangue, not only the comprehensive utilization rate can be improved, but also the economic and environmental benefits can be brought with collaborative large-scale utilization and high-valued utilization of coal gangue.

Key words: coal gangue; chemical composition; high-valued utilization; large-scale utilization; concrete aggregate; ceramic

0 引言

中国富煤缺油少气的能源禀赋特点决定能源结构以煤炭为主。然而,在煤炭开采和分选过程中伴生大量煤矸石。煤矸石是成煤过程中与煤层伴生的黑灰色岩石,含碳量低(即热值低),密度高于煤炭,其产量占煤炭开采总量的 10%~20%^[1-2]。迄今为止,中国煤矸石累计总量已达 70 亿 t,并以每年 3.0 亿~3.5 亿 t 速度持续增长,已成为一种大宗固体废弃物^[3]。大量煤矸石堆积不仅占用土地资源,而且导致严重的环境问题,包括但不限于土壤污染、空气污染和地质灾害^[4-7]。考虑到大量煤矸石堆积可能引发的多种问题,对其进行综合治理迫在眉睫。

基于煤矸石的化学元素和化学成分进行综合利用,将其变废为宝,不仅可解决煤矸石大量堆积引发的多种问题,而且可以产生可观的社会价值和经济效益。通过对煤矸石内部化学元素进行分析,发现其是由多种元素组成的复杂混合物。煤矸石主要化学元素由 Al 和 Si 组成,微量元素含有 Fe、Ca、Mg、K、Hg、Cr、Cu、Mn 和 Pb 等。从化学成分上看,主要包括 SiO₂、C、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O 和 Na₂O 等。从矿物组成看,黏土矿物占 50%~70%,石英占 20%~30%,其他矿物和碳杂质占 10%~20%^[8]。基于其丰富的化学成分和矿物组分,煤矸石具备资源属性,为对其进行综合利用提供物质基础。

鉴于煤矸石具备的资源属性特点,国内外学者已经展开了一系列煤矸石综合利用研究。通过分析其利用途径,煤矸石综合利用研究主要分为大宗化利用和高值化利用两大方向。煤矸石大宗化利用途径包括填路、塌陷区回填、土地复垦、发电和生产建材,其中填路、塌陷区回填和土地复垦占总利用率的 56%,发电占 32%,生产建材占 12%^[9]。含碳量 ≥ 20% 时(即热值 6 270~12 550 kJ/kg),可燃烧发电,进行能源利用^[10]。含碳量低于 4% 时,煤矸石可用作粗骨料进行建筑材料生产^[11]。中级铝硅比煤矸石(即 0.30<Al₂O₃和 SiO₂质量比<0.50)可用于生产

建筑材料水泥。煤矸石的高值化利用途径包括制备各种新型材料,如沸石、陶瓷材料等。无论何种利用途径,为提高煤矸石的综合利用率,均要以煤矸石的化学成分为基础。为此,基于煤矸石化学成分,针对煤矸石的大宗化利用和高值化利用两大方向进行综述,分析了当前煤矸石综合利用的优势与不足,为后续煤矸石综合利用研究提供参考。

1 煤矸石化学成分

以产自神东煤炭集团各矿井煤矸石为例,对其进行化学成分分析^[12],发现各矿井煤矸石的主要化学成分相同,如图 1 所示。神东煤炭各矿井煤矸石主要化学成分包括 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、SO₃ 和 TiO₂ 等。SiO₂ 质量分数最高,达 34.52%~56.44%;其次是 Al₂O₃,质量分数达 11.22%~27.73%。由此可见,产自不同矿井的煤矸石主要化学成分含量波动较大。同一矿井的煤矸石化学成分含量也会有所波动^[13]。通常,煤矸石化学成分与煤层地质年代、开采途径及岩石基质等因素相关。综上所述,由于不同矿井煤矸石化学成分有所差异,综合利用前对其进行化学成分分析很有必要。

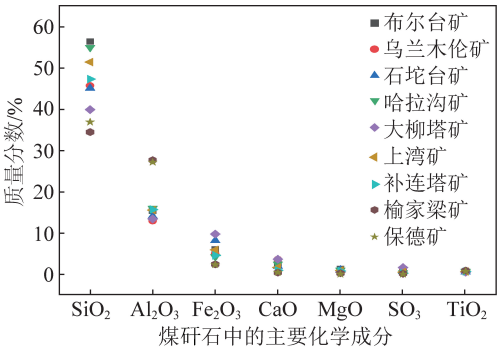


图 1 神东煤炭各矿井煤矸石主要化学成分

2 煤矸石的大宗化利用

2.1 能源利用

煤矸石是否适用于燃烧发电通常取决于其化学

成分中含碳量。含碳量 $\geq 20\%$ 时 (热值 6 270 ~ 12 550 kJ/kg), 可利用其燃烧产生的热量应用于发电^[10]。我国煤矸石用于发电已进行多代技术更迭。该技术始于 20 世纪 70 年代^[14], 在该阶段主要运用沸腾炉燃烧发电技术, 特点是效率低, 能耗较大, 难以发展大容量设备, 限制了其发展。到 20 世纪 90 年代, 循环流化床燃烧技术以其优良的传热性能和广泛的燃料类型而被广泛应用于煤矸石燃烧。21 世纪, 300 MW 大型循环流化床锅炉燃烧发电技术和 600 MW 超临界循环流化床锅炉燃烧发电技术逐步得到应用^[15]。随着发电技术的进步, 2019 年, 1.51 亿 t 煤矸石 (煤泥) 被煤炭资源综合利用电厂消耗, 该消耗量占煤矸石利用总量的 28.8%, 所回收的能量折合 4 700 万 t 标煤^[16]。因此, 煤矸石发电是煤矸石大宗化利用的主要方式之一。

煤矸石能源利用方式除直接利用其热值进行发电外, 也有学者考虑了其堆积过程中, 矸石山内部产生的能量利用。由于煤矸石堆积过程中产生大量能量, 为降低矸石山内部温度, 同时避免此部分能量被浪费, 部分学者探索了其他传热、储热技术, 将煤矸石产生的热能转化为电能。PENG 等^[17]提出了一种基于重力热管装置的矸石山传热技术, 通过在某煤矿煤矸石山的工业试验, 发现重力热管插入后 48 h, 温度明显下降; 24 d 后, 离矸石山表面 4 m 处煤矸石温度下降 14 $^{\circ}\text{C}$ 、离地表 2 m 附近的煤矸石温度下降 18 $^{\circ}\text{C}$ 、冷却百分比分别为 12% 和 17%。根据计算, 单个热管可提取热量 1 597.19 W, 证明重力热管对煤矸石山有明显的冷却作用。矸石山余热利用分析中, 利用热电板实现热电转换, 最大功率达 118 W, 热电转换效率为 7.39%, 增加均热装置可将系统的热电效率提高至 9.02%, 填补了低温余热回收利用的研究空白, 为新能源领域提供了新的方向。煤矸石堆积过程中, 内部产热大于散热时, 可能会因能量聚集而自燃。ZHOU 等^[18]提出了一种提取煤矸石自燃能的新型人工蓄热系统 (GGAHR), 建立了煤矸石渗流、传热和氧化的多物理场耦合模型, 采用钢制 U 型管研究了人工热储层的取热性能, 结果表明, 煤矸石自燃过程可分为缓慢加热阶段和快速加热阶段, 所提出的 GGAHR 呈现从下到上的“低温区-高温区-低温区”分布, 垂直方向上的交替分层温度区将形成热虹吸效应, 并驱动空气向上流动, U 形管中部的传热率相对较大, 其平均值约 150 W/m, 其传热仅影响半径 2 m 内区域。

综上所述, 基于煤矸石含碳量高低进行能源利用, 不仅包含已经有多代技术更迭的燃烧发电技术,

也有学者探索新型传热、储热技术。在发电方面, 我国已经过 40 多年发展, 煤矸石和煤泥资源利用装机规模达到约 3×10^7 kW, 取得瞩目成就^[16]。而利用煤矸石能量的新型传热、储热技术还在探索阶段。该技术日后成熟不仅可回收低热值煤矸石中有效热值, 而且可降低煤矸石对环境的影响, 从而实现资源利用和环境保护的双重目标。但煤矸石发电过程中仍存在问题。煤矸石发电厂受诸多因素影响, 如煤矸石运输成本高、装机容量低、电能转换效率低等, 使煤矸石电厂经济效益低。此外, 利用煤矸石发电仍缺乏一定行业标准和对应的监管规范, 需持续改进完善。

2.2 建筑材料生产

2.2.1 水泥生产

水泥生产过程需消耗大量不可再生资源和能源, 产生大量温室气体。据统计, 2018 年水泥的直接 CO_2 排放强度为每吨水泥排放 0.54 t CO_2 ^[19]。水泥行业面临减少 CO_2 排放重大挑战。使用辅助胶凝材料替代硅酸盐水泥熟料是行之有效的方法之一。煤矸石主要矿物成分是煤系高岭土, 体现在化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 。根据 GB/T 29162—2012《煤矸石分类》对煤矸石分类, 钙镁含量低于 10% (即 $\omega(\text{CaO}+\text{MgO}) \leq 10\%$) 时, 称为铝硅型煤矸石。铝硅型煤矸石类别里的中级铝硅比煤矸石 (即 $0.30 < \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 质量比 < 0.50) 与页岩或普通黏土的化学组成相似, 将其用于生产建筑材料水泥具有可行性^[20-21]。WANG 等^[22]考察了 3 种不同化学组成的煤矸石的火山灰反应活性, 结果显示与 LR-S 煤矸石 (Al_2O_3 和 SiO_2 质量比为 0.18) 相比, YW-C 煤矸石 (Al_2O_3 和 SiO_2 质量比为 0.39) 具有较高的火山灰反应活性, 掺入水泥基材料中可与水泥水化产物反应生成 C-(A)-S-H 凝胶, 增强了煤矸石颗粒与基体的界面黏结, 细化基体孔径, YW-C 的加入更有利于提高水泥基材料的力学性能。但煤矸石具有相对稳定的化学结构, 胶结性能较差, 因此需适当活化提高其火山灰活性。目前, 常用的活化方法有热活化、机械活化、微波活化、化学活化或多种方法的复合活化^[23]。高岭土经活化后可转化为具有高火山灰活性的偏高岭土^[24-25]。煤矸石活化处理后有潜力替代部分水泥作为补充胶凝材料。活性煤矸石的使用将减少水泥及相关能源消耗, 降低碳排放和环境污染, 助力“双碳”目标的实现。基于此, 国内外学者均已开展相关研究。

为有效提高煤矸石火山灰活性, 有必要研究煤矸石的活化机理。WANG 等^[26]通过 TG-DSC 和

XRD 等方法研究了煤矸石 (Al_2O_3 和 SiO_2 质量比为 0.41) 热活化机理, 研究发现以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 煤矸石中高岭土转化为偏高岭土, 煅烧温度继续升高至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 偏高岭土进一步转化为莫来石。GUAN 等^[27] 研究了煤矸石 (Al_2O_3 和 SiO_2 质量比为 0.35) 的微波活化机理, 将煤矸石粉末放置在工业微波炉中经高温辐射, 使煤矸石粉末内部达到不同温度区间, 分别为 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ (M1), $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ (M2), $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ (M3), 和 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ (M4)。通过 XRD 分析, GUAN 等^[27] 发现的反应机理如图 2 所示。温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 大多数高岭石失去羟基, 并转变为无序的偏高岭土, 从而提高活性; 微波温度为 M3 或以上时, 煤矸石中存在的唯一晶体是石英, 而热稳定性较差的偏高岭土易分解成非晶态 Al_2O_3 和 2SiO_2 ; 微波温度为 M4 以上时, 偏高岭土开始结晶转化为莫来石, 晶体完整, 结构稳定, 随后失去水化活性。

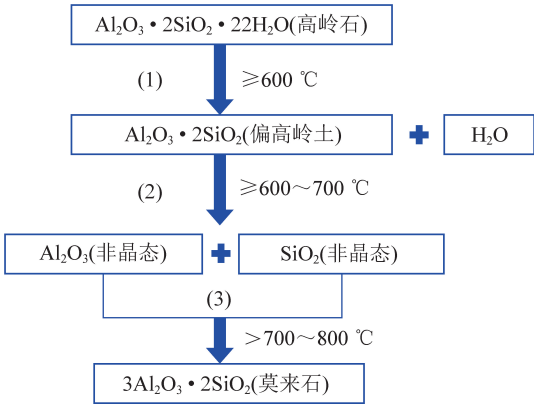


图 2 煤矸石的微波活化机理

基于煤矸石的活化机理, 寻找煤矸石最优活化温度和时间等参数是研究主题。GUO 等^[19] 首先将煤矸石 (Al_2O_3 和 SiO_2 质量比为 0.54~0.58) 进行预处理(将块状煤矸石破碎成为 1~10 mm 小颗粒, 然后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h), 分析了不同活化条件对煤矸石活化性能的影响。研究发现: 煅烧温度、保温时间和冷却方式显著影响煤矸石粉末的火山灰反应活性, 900 和 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ 时火山灰反应性降低。GUO 还发现, 火山灰反应活性随保温时间延长而增加, 保温时间 3 h 时达到最大值 79.4%; 室温冷却和水冷却的反应活性相近(约 78.0%), 液氮冷却的反应活性低于室温冷却, 快速冷却和缓慢冷却降低了煅烧煤矸石的活性; 综合考虑样品颜色、活性和制备工艺, 得出最优试验条件(煅烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧时间 2 h, 水冷常温)。WANG 等^[26] 考虑到煤矸石中煤含量严重影响胶凝材料和易性, 煤矸石煅烧温度和保持时间都影响煤去除效率, 再结合煅烧能耗、煤矸石

活性和水泥材料的可加工性, 颗粒状煤矸石的最佳煅烧温度为 $650\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$, 保持时间为 6~8 h。

基于以上讨论, 将煤矸石用于生产水泥具备可行性。但实际运用前需将其活化, 根据活化机理, 主要将煤矸石中的高岭土转化为偏高岭土。现有报道活化温度在 $600\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。还需根据煤矸石化学成分, 运用不同活化方法, 选择最优活化时间和温度, 得到处理后的煤矸石替代部分水泥作为补充胶凝材料。

2.2.2 骨料生产

基于煤矸石化学组成, 除将其用于制造水泥, 还可用于制备骨料。混凝土被认为是消耗量最大的建筑材料之一, 主要成分包括水泥、骨料、水和外加剂, 其中骨料占混凝土体积的 70%~80%^[28]。大规模天然骨料在开采过程中面临诸多问题, 如资源枯竭和稀缺, 新资源开放限制和生产成本增加。寻找新的骨料资源供给是混凝土领域研究的热点之一。根据 GB 50821—2012《煤炭工业环境保护设计规范》, 煤矸石热值低于 $2\text{ }090\text{ kJ/kg}$, 碳含量低于 4% 时, 煤矸石适合用作粗骨料。基于煤矸石可用作混凝土骨料的可行性, 为进一步改善煤矸石基混凝土性能, 不同学者进行相关研究。

YU 等^[29] 使用煤矸石代替细骨料 ($0.15\sim 4.75\text{ mm}$) 和粗骨料 ($4.75\sim 20.00\text{ mm}$) 制备砂浆和混凝土, 研究煤矸石砂浆和煤矸石混凝土的宏观和微观特性, 同时考虑了煤矸石细骨料替代率、养护时间和水灰比的影响, 结果表明, 煤矸石细骨料替代率为 25% 的煤矸石砂浆和煤矸石混凝土性能最佳。此外, YU 等^[29] 探讨了煤矸石粗细骨料混凝土的力学性能及微观机理, 可概括为煤矸石- $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 反应体系; 煤矸石细骨料中的火山活化 SiO_2 和 Al_2O_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体反应, 消耗更多 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 随后, 在二次水化反应中产生更多硅酸钙水合物凝胶和钙矾石晶体, 填充了微孔, 有助于在后期形成更致密的微观结构并提高混凝土强度。

为改善煤矸石作为骨料的混凝土性能对其进行改性, 增加矸石和基质之间的界面结合强度。WU 等^[30] 等以煤矸石为主要原料 ($5\sim 10\text{ mm}$), 采用一种基于硫铝酸盐水泥的新型浆料包裹工艺, 对原料煤矸石和自燃煤矸石分别改性, 制备了一种生态友好的低碳煤矸石透水混凝土。WU 等^[30] 研究发现, 无论是基于自燃煤矸石还是原料煤矸石, 低碳煤矸石透水混凝土的抗压强度和密度均随煤矸石骨料对自然骨料的替代水平的提高而降低, 但透水性和连通孔隙率有一定程度改善; 在相同替代水平下, 尽管

基于自燃煤矸石的低碳煤矸石透水混凝土的水胶比更大,但由于自燃煤矸石和基质之间的界面结合强度更高,其抗压强度仍显著优于基于原料煤矸石的低碳煤矸石透水混凝土;而用浆料包裹改性后,制备的低碳煤矸石透水混凝土的抗压强度显著提高,尽管渗透系数和连通孔隙率略降低,密度增加,但所有性能均超过 CJJ/T 135—2009《透水水泥混凝土路面技术规程》要求的限值;自燃煤矸石基质的较高结合强度主要归因于具有低水胶比的致密“壳层”结构,以及由分布在自燃煤矸石表面微孔中的钙矾石自延伸生长形成的增强致密结构;同时,生产成本和 CO₂排放量分别比传统透水混凝土降低 50.6% 和 57.0%,为煤矸石的高价值大规模利用和透水混凝土的可持续解决方案提供有效途径。

AL KHAZALEH 等^[31]研究了煤矸石粗骨料代替天然粗骨料和纳米 SiO₂代替水泥对结构混凝土性能的影响,研究表明,2% 纳米 SiO₂(按质量计)替代水泥,25% 煤矸石粗骨料替代天然粗骨料,混凝土的抗压强度、劈裂抗拉强度和弯曲强度等力学性能都得到改善。ZHANG 等^[32]以煤矸石为主要原料,研制了一种用于煤矿密闭充填的煤矸石轻质泡沫混凝土,研究发现水胶比和泡沫含量是影响试样力学性能的显著因素,煤矸石是影响试样孔隙率的关键因素;煤矸石含量为 30% 时,试样孔隙性能指数最好(气孔平均孔径为 260 μm,平均孔面积为 0.434 mm²,圆度值为 1.57,平均费雷特直径为 288 mm),孔隙之间的连通性较差;掺煤矸石的泡沫混凝土具有良好的力学性能和孔隙结构,为煤矸石泡沫混凝土在采空区或工作面巷道的封闭充填处理提供参考。

基于以上讨论,限制煤矸石作为骨料在高性能混凝土中应用的主要因素包括煤矸石的低强度、高碳含量以及骨料和基质之间的弱界面结合强度。将煤矸石替代部分自然骨料,所制备混凝土的透水性和连通孔隙率均有一定程度改善,但抗压强度和密度均随煤矸石骨料对自然骨料的替代水平的增加而降低。此外,具体含碳量与强度的关系未详细讨论。为改善性能,不同学者尝试在制备过程中添加不同外加剂,用于改善强度和增强界面结合能力。

总体来说,基于煤矸石的化学成分,将煤矸石生产水泥替代部分水泥作为补充胶凝材料,或替代骨料生产混凝土,均具备可行性。但实际运用前,均需破碎预处理,经筛分后得到合适的粒度。生产水泥需选择合适的活化方法活化,生产骨料通常需增强骨料和基质之间的界面结合强度及添加外加剂进行

强度增强。因此,后续还需进行技术改进,针对不同化学成分的煤矸石运用不同处理方法,实现煤矸石大宗化用于生产建筑材料。

2.3 回填复垦

中国塌陷区面积以每年 700 km² 的速度递增,根据目前煤炭产量预测和预计沉降量,到 2030 年沉降面积将达 28 000 km²,但采煤沉陷复垦率仅 35% 左右^[33]。回填复垦是对煤矿地下开采导致沉陷地进行复垦的主要方法之一^[34]。回填复垦的关键技术与土地用途有关。若复垦后的土地用于建设,关键技术在于采取合适的工艺防治不均匀沉降(如采用分层回填分层压实)。若复垦后的土地用于种植,关键技术在于重构合理的土壤剖面,通常,利用煤矸石回填复垦土壤构建方法如图 3 所示。实施过程中面临两大主要问题:① 设计满足经济效益和作物生长所需最佳覆土厚度;② 煤矸石填充是否对复垦土壤造成重金属污染^[35]。

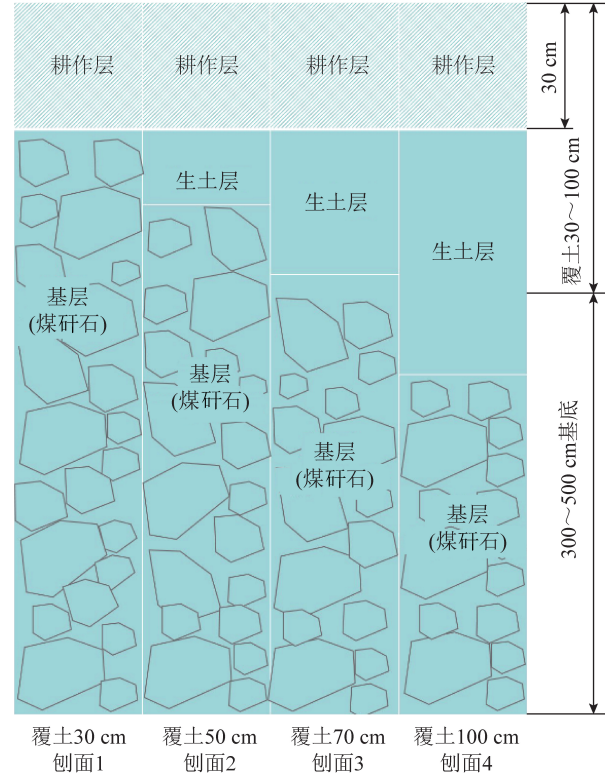


图 3 煤矸石回填复垦土壤构建方法

徐良骥等^[35]为研究复垦地农作物产量达到最佳时的覆土厚度,以新庄孜矿煤矸石回填复垦地为研究对象,选取覆土厚度分别为 50~60、60~70、70~80、80~90 cm 的 4 类试验地块及对照地块,结果表明利用新庄孜矿煤矸石回填复垦土地,既经济又满足作物生长需求的最佳覆土厚度 70~80 cm。此外,徐良骥等^[35]研究了复垦地重金属分布状况,发现复垦地重金属元素有向上迁移趋势,其中 Cu、Ni、Cd

元素含量应予以重视。杨彦生^[36]介绍了神东矿区利用煤矸石对采煤塌陷区进行回填及土地复垦情况,主要技术方案包括 6 部分:第 1 步是地貌重塑,由于采煤塌陷区附近有煤矸石和杂草,应清除 0.1 m 表面杂草,接着剥离表土 0.4 m,堆在项目区东部,再由北向南挖表层土 1.6 m,堆积于项目区南部,同时运输煤矸石填充,最后覆盖厚度约 1.2 m 表土;第 2 步为重构土壤,需施加绿肥和有机肥;第 3 步为重建植被,在田间道两边栽种间隔距离 3 m 的沙柳;第 4 步为设备配备,主要包括灌溉管网和农田道路;第 5 步为提高土壤蓄水能力,使作物健康生长;第 6 步为采用深翻蓄水保墒技术,以最大限度蓄水保墒与提升水分使用效率。最终,实现经济效益,社会效益和环境效益。杨智涛等^[37]探索并利用煤矸石对斜沟选煤厂易发生水土流失的荒沟进行回填土地复垦,治理原则为“由里到外,自下而上,分层碾压,黄土覆盖”,该区域得到有效治理。

基于以上讨论,煤矸石可用于回填土地复垦。利用煤矸石作为回填材料进行土地复垦,不仅可恢复开采沉陷地的利用价值,而且可消耗煤矸石,取得经济效益和环境效益。目前已有采煤塌陷地回填土地复垦的示范项目。但利用过程中需进行技术革新,如在水资源缺乏地区如何更有效提高水资源利用率。此外需重视在土地复垦过程中可能的重金属污染,有害元素含量必须满足环境土壤标准。总之,对矿区塌陷区进行土地复垦和后续的生态重建,符合绿色发展理念,也是构建绿色矿山的关键。

3 煤矸石的高值化利用

3.1 沸石合成

高 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量使煤矸石成为潜在的合成沸石前体。国内外学者以煤矸石为原料,主要通过碱熔和水热法,合成不同类型沸石,对废水中重金属离子和染料等污染物及温室气体 CO₂ 等表现出较好的吸附效率。研究发现,原料中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 质量比、原料预处理方法、NaOH 浓度、碱熔温度、碱熔时间等因素均影响合成沸石吸附效果。为提高吸附能力,需对不同影响因素进行条件优化。

BU 等^[38]以富含 SiO₂ 的煤矸石为原料(通过添加 Al₂O₃,使 Al₂O₃ 和 SiO₂ 质量比接近 0.42),通过碱熔和水热法合成 NaY 沸石,合成流程如图 4 所示,最佳合成参数为:Na₂O/SiO₂ 物质的量比 2.0, H₂O/Na₂O 物质的量比 30,结晶温度 80 ℃,结晶时间 10~12 h;合成的 NaY 沸石总比表面积、孔隙体积和平均孔隙直径分别为 759.008 m²/g、0.318 cm³/g 和

6.450 nm;所得 NaY 沸石对对铅(Pb²⁺)具有很高的吸附能力,离子交换是 NaY 沸石吸附的主要机制。

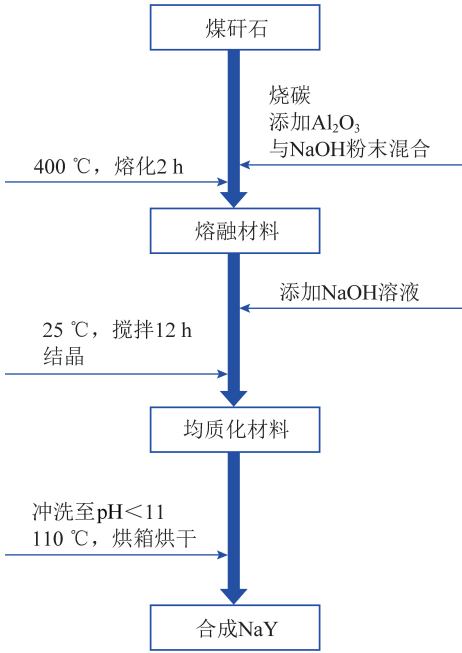


图 4 NaY 沸石合成流程

JIN 等^[39]以煤矸石为原料(Al₂O₃ 和 SiO₂ 质量比为 0.57),通过碱熔和水热法制备了 NaA 沸石,所得沸石中形成大量中孔,比表面积为 25.41 m²/g,合成沸石的 Ca²⁺ 交换值达 265 mg/g(商业沸石值为 340 mg/g);Rietveld 定量相分析和 Box-Behnken 响应面法结果表明,在 Al₂O₃ 和 SiO₂ 质量比为 0.65、NaOH(aq) 浓度为 1.86 mol/L、95 ℃ 下反应 10.08 h 的最佳条件下,产品中 NaA 沸石质量分数达 71.9%,结晶度达 88.14%,具有成本较低,所得沸石具有用作硬水软化剂的潜力。QIAN 等^[40]以煤矸石为原料(Al₂O₃ 和 SiO₂ 质量比为 0.83),首先将其在 800 ℃ 下脱碳形成非晶材料,然后通过碱熔和水热法原位结晶,NaOH 浓度为 2 mol/L,结晶温度 90 ℃ 和结晶时间为 5 h 时,成功合成具有高 Ca²⁺ 交换容量(358 mg/g)的纯、单相、高结晶 NaA 沸石,合成的 NaA 样品作为洗涤剂助剂去除 Ca²⁺ 方面表现出比商业样品更高的性能,可能是洗涤剂工业中含磷添加剂的替代材料。

CHEN 等^[41]以煤矸石为原料,一部分样品被粉碎、碾磨,并通过 0.05 mm 尼龙网筛分,获得初始煤矸石(Al₂O₃ 和 SiO₂ 质量比 0.60),另一部分样品活化,称为预处理煤矸石(Al₂O₃ 和 SiO₂ 质量比 0.30,活化方法:将一部分初始煤矸石样品在 800 ℃ 下煅烧 2~3 h,然后转移到 500 mL 烧杯中,使用 2 mol/L 盐酸进行酸浸,固/液比控制在 1:2~1:3,在 70~80 ℃ 加热 3 h);初始煤矸石和预处理煤矸石依次通过碱熔法和水热法分别成功合成 NaA 和 NaX 沸石;研究

发现碱熔温度、原料中 Al_2O_3 和 SiO_2 质量比和材料预处理影响合成沸石类型: 碱熔温度为 650 和 950 $^\circ\text{C}$, 可通过初始煤矸石合成 NaA 沸石(不可得到 NaX 沸石); 碱熔温度为 600 $^\circ\text{C}$ 时, 可通过预处理煤矸石合成 NaX 沸石。

QUAN 等^[42]以煤矸石为原料(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比 0.38), 通过碱熔和水热法制备了用于捕集 CO_2 的 SiO_2 基 MCM-41 沸石(具有二维六边形结构的多孔沸石)和用聚乙烯亚胺改性的 MCM-41 沸石, 研究发现 pH 和煅烧温度均影响 MCM-41 吸附性能, pH = 9, 煅烧温度 550 $^\circ\text{C}$ 时, 比表面积最大, 达 642.17 m^2/g ; 为改进沸石吸附能力, 对 MCM-41 加载聚乙烯亚胺进行改性, 聚乙烯亚胺加载量由 0 增至 60% 时, CO_2 吸附量由 0.125 增至 1.742 mmol/g。

此外, 为改善所制备沸石的吸附能力, 学者对初始原料进行改性, 制备得到不同的复合材料。LI 等^[43]以煤矸石为硅、铝源(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比为 0.42~0.85), 以竹子为碳源, 采用水热煅烧工艺合成了沸石活性炭复合材料, 该材料是一种分级多孔结构(同时含大量微孔、中孔和大孔), 比表面积达 879.1 m^2/g , 合成的沸石-活性炭复合材料对铜离子(Cu^{2+} , 104.9 mg/g)和罗丹明-B(Rh-B, 83.34 mg/g)具有高吸附能力, 该研究为固体废物和生物质材料合成沸石-活性炭复合材料提供简便方法, 制备的沸石-活性炭复合材料可作为污水处理的潜在候选材料。

LV 等^[44]以煤矸石为原料(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比 0.41), 采用碱熔水热法合成沸石粉, 并利用水玻璃制备沸石颗粒, 通过间歇和连续吸附试验, 研究了煤矸石基沸石颗粒在流化床吸收器中对废水中亚甲基蓝(一种染料)的吸附机理: 间歇吸附试验表明化学吸附占主导地位, 涉及沸石颗粒和亚甲基蓝分子之间的离子交换; 连续吸附试验表明沸石颗粒对亚甲基蓝的流化吸附主要受颗粒尺寸、流速、床重和亚甲基蓝的初始浓度的影响。

MOHAMMADI 等^[45]以褐煤燃烧后的煤矸石为原料(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比 0.44), 通过在其表面复合藻酸盐基质, 成功制备复合吸附剂, 用于从测试溶液中去掉锌($\text{Zn}(\text{II})$)和锰($\text{Mn}(\text{II})$), 研究结果显示初始 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度及表面活性位点数量影响吸附过程, $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 的同时吸附容量分别为 65.4 和 53.8 mg/g。

综上所述, 煤矸石具备合成沸石材料的潜力, 用于吸附废水中的重金属离子和染料等污染物以及温室气体 CO_2 等。目前, 通过煤矸石合成沸石的主流

方法为碱熔和水热法, 通过调节 Al_2O_3 和 SiO_2 质量比、NaOH 浓度、碱熔温度、碱熔时间等因素, 制备得到不同类型沸石, 实现不同离子和染料等的吸附。为提高吸附能力, 学者对煤矸石进行改性, 与不同材料(如竹子、水玻璃、藻酸盐等)复合, 在一定程度上提高了吸附性能。但目前大多研究仍处于实验室阶段, 且需高温煅烧及酸碱等加入, 能耗较高, 条件较苛刻, 未达到工业应用水平。后续还需结合不同化学成分煤矸石进行技术升级。若能在较温和条件下实现沸石合成, 更具备市场应用条件。

3.2 陶瓷材料合成

以煤矸石为原料制备高性能陶瓷材料是煤矸石高值化利用的热点研究领域之一。不同原料配比, 结合不同烧结工艺, 可得不同类型适用于不同场景的高性能陶瓷材料, 如塞隆(SiAlON)陶瓷材料、多孔莫来石陶瓷材料等。

SiAlON 陶瓷是由 Al 或 $\text{Al}+M$ (M 为金属离子)和 O 原子, 通过部分置换 Si_3N_4 中 Si 和 N 原子, 所形成的一大类固溶体的总称^[46]。该类陶瓷材料具有高硬度、高韧性和抗热震等优良性能, 得到较广泛应用。WANG 等^[47]以煤矸石为原料(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比 0.33), 成功制备了 β - SiAlON 多相陶瓷材料; 在合成 β - SiAlON 陶瓷热力学分析基础上, 首先对煤矸石进行材料预处理, 预处理方法为: 先球磨粉碎, 使处理后煤矸石颗粒小于 0.075 mm, 原料在 35 MPa 压力下单轴压制成圆柱形颗粒(直径 50 mm, 厚度 7~8 mm), 最后将其分别置于大气控制管式炉中干燥(120 $^\circ\text{C}$ 持续 48 h); 研究发现, 热处理温度升高促进了 β - SiAlON 相的形成; 最佳试验条件是热处理温度 1 500 $^\circ\text{C}$, 热处理时间 4 h; 该条件下所得陶瓷的弯曲强度和压缩强度分别为 10.1 和 24.7 MPa, 收缩率和孔隙率分别为 13.1% 和 22.3%。

LAO 等^[48]以煤矸石(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比为 0.82)和铝屑为原料, 通过铝热氮化法制备了 SiAlON 晶须增强陶瓷, 结果表明, 铝片作为还原剂可在 1 000~1 100 $^\circ\text{C}$ 下还原煤矸石生成硅, 残余物为 SiO 、 Al_2O 和 N_2 原位合成氮化物晶须提供了孔隙, N_2 气氛下, 该体系的转化顺序为莫来石-X1- SiAlON - β - SiAlON ; 该法在回收煤矸石和 Al 芯片及单独生产氮化物晶须时可节省能量 29~33 GJ/t, 还可避免有害气体排放和晶须的吸入毒性, 在清洁能源储热应用方面表现出良好竞争力。

莫来石陶瓷材料具有热膨胀系数低、耐酸碱腐蚀性好、力学性能优异等优点。由于受原材料、成型和烧结工艺相关高成本限制, 多孔陶瓷分离膜在该

领域的商业应用仍受到限制,开发具有成本效益的多孔陶瓷分离膜材料系统和经济的制造技术具有重要意义。LIU 等^[49]煤矸石(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比0.25)和 Al_2O_3 作为主要原料, MoO_3 为添加剂,制备了处理乳化含油废水的高孔隙率莫来石晶须陶瓷微滤膜; MoO_3 的加入增强了莫来石化反应,通过改变烧结温度控制莫来石化反应和莫来石晶须生长,1 400 °C 烧结的莫来石晶须陶瓷膜获得了满意的孔隙率和孔径;莫来石晶须陶瓷微滤膜在 0.1 MPa 跨膜压力下运行,在水包油分离试验中,具有较高的开孔率(47.21 ± 0.48)%,平均孔径 185.3 nm,抗弯强度(34.0 ± 2.5)MPa,最高渗透率 35.8 mL/($\text{m}^2\cdot\text{s}$),截留率大于 97%。

LYU 等^[50]以煤矸石(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比0.20)和铝矾土(Al_2O_3 和 SiO_2 质量比11.55)为原料,以玉米淀粉为造孔剂,在 1 100~1 500 °C 烧结,成功制备了用于过滤的多孔莫来石陶瓷膜支撑体,整个高温烧结过程分为 3 个阶段:969~1 276 °C 收缩阶段,1 276~1 481 °C 体积膨胀阶段,1 481 °C 以上再收缩阶段;添加玉米淀粉可有效提高莫来石陶瓷膜支撑体的开孔率和平均孔径,然而,玉米淀粉质量分数由 0 增至 32 %时,机械强度由(133.61 ± 6.93)MPa 降至(66.06 ± 4.79)MPa。

因此,以煤矸石为原料,具备合成高性能陶瓷材料的可能性,对实现煤矸石高值化利用具有重要意义。通过对合成陶瓷材料的煤矸石原料进行分析,高 Al_2O_3 和 SiO_2 总含量以及通过添加 Al_2O_3 形成较高质量比,可能有助于合成高性能陶瓷材料,但距离工业化生产还存在许多问题。煤矸石组分不同,加之不同工艺流程,得到不同陶瓷材料,还需进一步更系统研究整个体系的反应机理,优化工艺条件。提高陶瓷材料性能,缩短陶瓷材料生产周期,降低生产成本是关键,最终才可以实现工业化应用。

4 结语与展望

基于煤炭在国民经济和社会发展中的重要地位,煤矸石产量仍日益增加。大量煤矸石堆积不仅占用土地资源,而且带来环境问题。煤矸石的资源属性为其综合利用提供了物质基础,根据煤矸石化学成分不同,主要分为大宗化利用和高值化利用两大方向。但煤矸石综合利用过程中仍存在不少问题:

1)煤矸石大宗化利用过程中,主要应用于能源利用、生产建筑材料及回填土地复垦。在能源利用方面,煤矸石发电厂由于受诸多因素影响,经济效益

低,仍缺乏一定行业标准和对应的监管规范,需持续改进和完善。生产建筑材料时,生产水泥需破碎和高温活化,生产骨料用于混凝土时面临煤矸石强度低、高碳含量及骨料和基质之间的弱界面结合强度问题。回填土地复垦时,面临覆土厚度及重金属污染等问题。

2)煤矸石高值化利用过程中,主要应用于合成沸石、陶瓷材料等。但现有技术水平仍较低,处于实验室开发阶段。降低成本,提高性能,建立可推广可复制的示范工程,是实现工业化应用的关键。

总之,煤矸石利用过程中,不同地区煤矸石受当地地质情况影响,所构成的矿物种类、组分和含量差异较大。因此需对不同地区煤矸石的化学成分、物理特性及发热量等进行综合评定,纳入数据库统计备案,后续可针对不同特性煤矸石分别利用。利用过程中,遵循因地制宜原则,降低利用成本,提高产品性能。煤矸石大宗化利用和高值化利用协同进行,提升煤矸石产业链发展,从而最终提高煤矸石综合利用率,创造经济效益、社会效益和环境效益。

参考文献:

- [1] 关杰,李英顺. 煤矸石综合利用现状及前景[J]. 环境与可持续发展,2008,33(1): 34-36.
- [2] 张世鑫,刘冬,邵飞,等. 煤矸石综合利用工艺探索[J]. 洁净煤技术,2013,19(5): 92-95,122.
- [3] YI C, MA HQ, CHEN H Y, et al. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 318-326.
- [4] OZDENIZ A H, CORUMLUOGLU O, KALAYCI I. The relationship between the natural compaction and the spontaneous combustion of industrial-scale coal stockpiles[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2010, 33(2): 121-129.
- [5] LIJ Y, WANG J M. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 117946.
- [6] 孙坚,耿春雷,张作泰,等. 工业固体废弃物资源综合利用技术现状[J]. 材料导报,2012,26(11): 105-109.
- [7] 李新举,胡振琪,李晶,等. 采煤塌陷地复垦土壤质量研究进展[J]. 农业工程学报,2007,23(6): 276-280.
- [8] SHI T, XU B W, SHI H S. The evolution of coal gangue (CG)-calcium hydroxide (CH)-gypsum- H_2O system[J]. Materials and Structures, 2008, 41(7): 1307-1314.
- [9] 国家发展和改革委员会. 中国资源综合利用年度报告(2014) [EB/OL]. (2014-10-11) [2023-12-10]. <https://www.ndrc.gov.cn/fggz/hjzy/zyzhlyhxhj/201410/W020220210601769604375.pdf>.
- [10] 李琦,孙根年,韩亚芬,等. 我国煤矸石资源化再生利用途径的分析[J]. 煤炭转化,2007,30(1): 78-82.

- [11] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 煤炭工业环境保护设计规范: GB 50821—2012[S]. 北京: 中国计划出版社, 2013.
- [12] 郭洋楠, 李能考, 何瑞敏. 神东矿区煤矸石综合利用研究[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(6): 144–147.
- [13] 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(6): 34–44.
- [14] 郭彦霞, 张圆圆, 程芳琴. 煤矸石综合利用的产业化及其展望[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2443–2453.
- [15] 王玉涛. 煤矸石固废无害化处置与资源化综合利用现状与展望[J]. 煤田地质与勘探, 2022, 50(10): 54–66.
- [16] 杨方亮. 煤炭资源综合利用发电现状分析与前景探讨[J]. 中国煤炭, 2020, 46(10): 67–74.
- [17] PENG H, JIA X L. Experimental study on heat energy recovery and utilization of coal gangue hill based on gravity heat pipe[J]. Energy Reports, 2022, 8: 220–229.
- [18] ZHOU X Y, GUO L L, ZHANG Y B, et al. Feasibility investigation of utilizing spontaneous combustion energy of abandoned coal gangue by constructing a novel artificial heat reservoir[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 373: 133948.
- [19] GUO Z H, XU J J, XU Z H, et al. Performance of cement-based materials containing calcined coal gangue with different calcination regimes[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 56: 104821.
- [20] 李城林, 张超, 李润国, 等. 热活化中级铝硅比煤矸石对复合水泥性能及水化的影响[J]. 西南科技大学学报, 2023, 38(3): 8–15.
- [21] 金彪, 赵亮, 汪潇, 等. 利用煤矸石、页岩、污泥制备烧结砖的研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(5): 39–41.
- [22] WANG A G, HAO F J, LIU P, et al. Separation of calcined coal gangue and its influence on the performance of cement-based materials[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 51: 104293.
- [23] ZHANG Y L, LING T C. 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.
- [24] XUX H, LAO X B, WU J F, et al. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series Kaolin Powder compact during firing[J]. Applied Clay Science, 2015, 115: 76–86.
- [25] LID X, SONG X Y, GONG C C, et al. Research on cementitious behavior and mechanism of pozzolanic cement with coal gangue[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(9): 1752–1759.
- [26] WANG A G, LIU P, MO L W, et al. Mechanism of thermal activation on granular coal gangue and its impact on the performance of cement mortars[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 45: 103616.
- [27] GUAN X, CHEN J X, ZHU M Y, et al. Performance of microwave-activated coal gangue powder as auxiliary cementitious material[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 2799–2811.
- [28] VERIAN K P, ASHRAF W, CAO Y Z. Properties of recycled concrete aggregate and their influence in new concrete production[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 133: 30–49.
- [29] YU L L, XIA J W, XIA Z, et al. Study on the mechanical behavior and micro-mechanism of concrete with coal gangue fine and coarse aggregate[J]. Construction and Building Materials, 2022, 338: 127626.
- [30] WU C L, ZHANG C, LI J W, et al. A sustainable low-carbon pervious concrete using modified coal gangue aggregates based on ITZ enhancement[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 377: 134310.
- [31] AL KHAZALEH M, KUMAR P K, MOHAMED M J S, et al. Influence of coarse coal gangue aggregates on properties of structural concrete with nano silica[J]. Materials Today: Proceedings, 2023, 72: 2089–2095.
- [32] ZHANG X, FENG X P, WANG Z P, et al. Experimental study on the physico-mechanical properties and microstructure of foam concrete mixed with coal gangue[J]. Construction and Building Materials, 2022, 359: 129428.
- [33] 李树志. 我国采煤沉陷区治理实践与对策分析[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(1): 36–43.
- [34] 卞正富. 我国煤矿区土地复垦与生态重建研究[J]. 资源. 产业, 2005(2): 18–24.
- [35] 徐良骥, 黄璨, 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.
- [36] 杨彦生. 神东矿区采煤塌陷区利用煤矸石充填深埋复垦造地的相关技术分析[J]. 内蒙古煤炭经济, 2018(20): 118–119, 136.
- [37] 杨智涛, 黄健华. 煤矸石充填沟壑土地复垦生态修复工程的探索与实践[J]. 煤炭加工与综合利用, 2023(4): 84–87, 92.
- [38] BU N J, LIU X M, SONG S L, et al. Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(7): 2699–2710.
- [39] JIN Y X, LI L, LIU Z, et al. Synthesis and characterization of low-cost zeolite NaA from coal gangue by hydrothermal method[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(3): 791–801.
- [40] QIAN T T, LI J H. Synthesis of Na-A zeolite from coal gangue with the *in situ* crystallization technique[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(1): 98–104.
- [41] CHEN J L, LU X W. Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaX from coal gangue[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018, 20(1): 489–495.
- [42] QUAN C, CHU H, ZHOU Y Y, et al. Amine-modified silica zeolite from coal gangue for CO₂ capture[J]. Fuel, 2022, 322: 124184.
- [43] LI H, LI M J, ZHENG F, et al. Efficient removal of water pollutants by hierarchical porous zeolite-activated carbon prepared from coal gangue and bamboo[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 325: 129322.
- [44] LV B, DONG B B, ZHANG C X, et al. Effective adsorption of methylene blue from aqueous solution by coal gangue-based zeolite granules in a fluidized bed: Fluidization characteristics and continuous adsorption[J]. Powder Technology, 2022, 408: 117764.
- [45] 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.

[46] 王忠俊,陈永松. 煤矸石制备硅铝质高性能陶瓷材料的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(1): 42-45.

[47] WANG H, CHEN Z W, MENG Z, et al. Integrated utilization of coal gangue for synthesis of β -Sialon multiphase ceramic materials[J]. Ceramics International, 2023, 49(7): 11275-11284.

[48] LAO X B, TU Z, XU X Y, et al. An energy-saving and cleaner method for recycling coal gangue and aluminium chips: Preparing in situ nitride whiskers reinforced ceramics for thermal storage[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 383: 135383.

[49] LIUM Z, ZHU Z W, ZHANG Z, et al. Development of highly porous mullite whisker ceramic membranes for oil-in-water separation and resource utilization of coal gangue[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116483.

[50] LYU Q K, DONG X F, ZHU Z W, et al. Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 273: 136-145.