

煤矸石综合利用研究进展*

贾敏

(神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要:煤矸石是我国排放量最大的工业废渣之一,对于大量堆放的煤矸石,处理不当会造成严重的环境危害,同时也浪费资源。因此,实现煤矸石的资源化利用对保护环境、利用废弃资源、实现社会的可持续发展具有重要意义。总结了传统煤矸石制备氧化铝、氯化铝和聚合氯化铝等化工产品、制备砖、水泥原料、陶瓷材料、分子筛、超细高岭土等新型材料,还可以用来筑路、复土造田、发电等综合利用途径基础上,分析了典型矿区—准格尔矿区煤矸石高值化利用情况,采用一步酸溶法提取氧化铝,并协同提取了镓、钽、锂等有价元素,给出了典型矿区煤矸石高值化利用途径,不仅可制备出高附加值产品带来经济效益,而且使得煤矸石变废为宝、化害为利。

关键词:煤矸石;综合利用;准格尔矿区;高值化利用

中图分类号:X752 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)04-0046-07

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.008

The Current Situation Research on Comprehensive Utilization of Coal Gangue

JIA Min

(Shenhua Zhunneng Resources Comprehensive Development Co., Ltd., Erdos 010300, China)

Abstract: Coal gangue is the largest amount of industrial solid waste in China. It caused serious damage to the ecological environment and waste resources. Therefore, it is of great significance to realize the resource utilization of coal gangue, protecting the environment and realizing the sustainable development of society. This paper summarizes the utilization of coal gangue in the preparation of chemical products such as alumina, aluminum chloride and polyaluminum chloride; New materials such as bricks, cement raw materials, ceramic materials, molecular sieves, ultra-fine kaolin, etc., can also be used for comprehensive utilization of roads, reclaimed fields, power generation, etc. The high-value utilization of coal gangue in the typical mining area—Jungeer mining area is analyzed. The alumina is extracted by one-step acid dissolution method, and the valuable elements such as gallium, germanium and lithium are extracted synergistically. The high-value utilization of coal gangue in typical mining areas is given. In this way, not only can the high value-added products be produced to bring economic benefits, but also the coal gangue can be turned into waste and harmed.

Key words: coal gangue; comprehensive utilization; Zhungeer mining area; high value utilization

引言

煤矸石是夹杂在煤系地层中的岩石,是目前我

国排放量最大的固体废弃物之一。2013年我国煤矸石排放量达7.5亿t,2015年排放量接近8亿t,形成的煤矸石山近2600多座,占地约1.3万hm²,

* 收稿日期:2019-05-16

基金项目:国家科技部“十二五”科技支撑计划项目(2011BAA04B05)

作者简介:贾敏(1985—),女,硕士,工程师,主要研究方向为粉煤灰综合利用。

煤矸石排放量仍在逐年不断增长。2015年1月15日,国家发改委等10个部门联合发布了《煤矸石综合利用管理办法(2014年修订版)》(以下简称《办法》),《办法》中明确了相应的鼓励和处罚措施,进一步完善了煤矸石排放和利用情况的统计体系,强化了煤矸石利用相关技术指标及环境保护的要求。煤矸石综合利用是一项关系生态保护、煤炭开采、延伸煤炭产业链和建设资源环保型社会及经济发展方式转变的重大课题。

长期以来,在煤炭开采过程中都将煤矸石抛弃,不仅占用大量的农田土地,造成环境污染和破坏,还造成资源的严重浪费。若实现该部分资源的综合利

用,不仅可增加企业的经济效益、减少土地占用,而且可以改善煤矿产业结构和环境质量。因此,煤矸石的综合利用以及高值化利用是我国资源综合利用的重要研究内容之一,也是煤炭工业面临的一项重要任务。

1 煤矸石的性质

全国煤矸石化学组成见表1,由表1可以看出,煤矸石的主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 和C,其次是CaO、 Fe_2O_3 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 和 P_2O_5 等,其中内蒙古准格尔煤矸石中的铝硅摩尔比(0.58)接近高岭石的理论值(0.5),可视为高岭石的单矿岩。

表1 全国煤矸石化学成分

Table 1 Chemical composition of coal gangue in China

名称	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	LOI
内蒙古准格尔	36.90	38.98	1.01	0.00	0.03	0.33	0.07	0.10	22.94
内蒙古大青山	38.37	33.00	0.61	0.14	0.025	0.80	0.11	0.092	24.93
贵州某地	40.28	9.05	0.37	18.39	4.66	3.35	3.34	0.38	19.68
贵州盘州	40.80	19.17	4.70	2.73	2.14	12.80	—	—	15.75
陕西铜川	44.75	37.43	1.43	0.07	0.15	0.99	0.56	0.88	14.54
陕西黄陵	50.33	21.69	1.25	0.57	0.57	5.9	—	0.91	—
山西阳泉	44.78	39.05	0.05	0.66	0.44	0.45	0.15	0.1	14.32

煤矸石属于煤质沉积岩,其常见的矿物成分以黏土类、碳酸盐类和石英为主,主要有高岭土、水云

母、铝土矿、炭质、植物化石以及少量的稀有金属矿物等^[1,2]。煤矸石矿物组成和分类见表2。

表2 煤矸石矿物学分类^[2]

Table 2 The mineralogy category of coal gangue

黏土矿型	砂岩型	碳酸岩型	铝质岩型
高岭石、蒙脱石、炭质页岩、砂岩、硫铁矿、碳酸盐、有机碳等	石英、长石、云母、植物化石等	方解石、白云石、菱铁矿、硫铁矿、有机硫等	含水铝矿、石英、褐铁矿、白云母、方解石、玉髓等

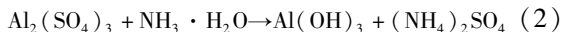
2 煤矸石利用途径

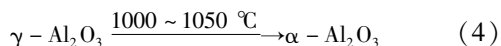
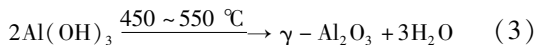
2.1 生产化工产品

2.1.1 生产氧化铝

煤矸石中含有 SiO_2 和 Al_2O_3 等多种有用物质,其中 Al_2O_3 质量分数为30%~50%,如用煤矸石替代铝土矿加以利用,可以有效弥补中国铝土矿的短缺,也消除了煤矸石对生态环境的破坏。煤矸石提取氧化铝有碱浸法^[3]和酸浸法^[4],碱浸法提取氧化铝对设备的要求比较低,但是产生的尾渣较多;酸浸法提取氧化铝工艺流程短,产生的尾渣少,但对设备要求比较苛刻,必须防腐。国内外已有很多学者对这方面进行了研究,孟宪民等^[5]用硫酸浸出煤矸石制备氧化铝,以煤矸石为原料,经细磨、焙烧、酸浸、

除杂、浓缩、碱解和煅烧制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,产品纯度达到99.9%,主要反应过程如式(1)~(4)。李瑜^[6]用硫酸浸出煤矸石提取氧化铝,在最佳条件液固比15 mL/g、硫酸摩尔浓度3 mol/L、浸取时间120 min、助样比(助溶剂和样品质量比)0.20下,煤矸石中 Al_2O_3 浸取率为79.6%。张男^[7]采用水酸联合分步溶出法从煤矸石中提取氧化铝,最终氧化铝浸出率为90%以上。相亚军^[8]采用石灰烧结法提取煤矸石氧化铝,在研究的最佳条件下煤矸石中氧化铝溶出率可高达89.5%。由此看出,采用酸法和碱法从煤矸石中都可以提取氧化铝,氧化铝溶出率都约在80%以上。

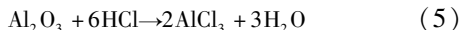




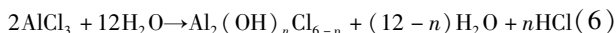
2.1.2 生产氯化铝和聚合氯化铝

利用煤矸石可以制备聚合氯化铝^[9-10] (简称 PAC), PAC 又称碱式氯化铝或羟基氯化铝, 是 AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的复合盐, 是一种新型的净水剂。张宝军^[11]通过对煤矸石破碎、焙烧、酸浸、沉淀、结晶、沸腾分解和配水聚合等一系列工序制备出了 PAC。马艳然^[12]利用酸浸技术由煤矸石制备 PAC, 主要反应机理如反应式(5)~(7), 首先用盐酸浸取煤矸石, 使煤矸石中氧化铝溶出, 之后通过水解、热解和聚合得到 PAC, 制得的产品 PAC 比市售 PAC 处理废水效果更佳。崔莉^[13]以煤矸石为原料制得的聚合氯化铝, 应用于处理高矿化度的矿井水, 最终可使矿井水达到饮用水的水质要求。

酸溶:



水解和热解:



聚合:



2.2 提取有价元素

煤矸石中含有大量的有价元素, 如铝、硅、铁和钙等, 以及大量农作物需要的微量元素, 还有稀有元素如镓、铈、锂、钒、钛及稀土元素^[14]。刘广义^[15]采用高温煅烧和低温酸浸两种工艺从煤矸石中浸出镓, 再用溶剂萃取法从上述两种浸出液中萃取镓, 可使镓富集 100 倍以上, 镓的回收率在 90% 左右。田爱杰等人^[16]在采用高温酸浸法中, 利用正交实验法探讨了煤矸石中镓的提取工艺条件, 研究表明在温度为 100 °C、酸浓度为 6 mol/L、浸出 6 h 条件下, 煤矸石中镓提取率达 95% 以上。王雪^[17]分析了新疆部分煤矸石中铈、锆、钨和镓富集规律与赋存状态。陈博^[18]用盐酸浸出煤矸石粉末样品, 选择性溶解其中稀土元素(REE)、Fe 和 Al 等元素, 之后用氢氧化铁共沉淀法有效地分离富集稀土元素(REE), 再用草酸盐沉淀将稀土元素与 Fe 定量分离。实验表明稀土元素的提取率为 88.25%~92.86%, 稀土氧化物纯度达到 99.00%。

2.3 生产建筑材料

煤矸石生产建筑材料主要包括煤矸石制砖、代

替黏土生产水泥、制备陶瓷和作混凝土轻骨料等。

2.3.1 制砖

煤矸石制砖既利用了其中的黏土矿物, 又利用了热量, 节约燃煤用量, 实现制砖不用土, 烧砖少耗煤或不耗煤, 是大宗利用煤矸石的有效途径。煤矸石制砖其技术应用成熟^[19-20], 已能够做到完全用煤矸石做原料, 不外加任何其他原料生产空心砖^[21]。赵亚兵^[22]以煤矸石为主要原料, 水泥为粘结剂可制备出性能良好的多孔透水砖, 通过调整工艺参数, 可以制备出不同性能的透水砖, 以满足不同用途之需。吴红^[23]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基免烧砖, 其性能完全满足 JC/T 422-2007《非烧结垃圾尾矿砖》MU15 标准要求。沈笑君^[24]以煤矸石为原料生产空心砖, 利用一次码烧生产工艺, 在技术上是可行的。李学军^[25]以煤矸石为主要原料制备免烧煤矸石透水砖, 在最佳工艺参数煤矸石粒径为 4.75~9.5 mm, 煤矸石与水泥的质量比为 3:1, 成型压力为 4 MPa 下, 所制备的透水砖性能最优, 其透水系数为 2.34×10^{-2} cm/s, 劈裂抗拉强度为 1.4 MPa。

2.3.2 制作水泥原料

煤矸石中主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 它是天然的黏土原料, 可以替代黏土进行配料, 作为水泥 Si 和 Al 质组分的主要来源。可掺入水泥作混合材料, 按比例与石膏和熟料混合、磨细用于生产硅酸盐水泥等^[26], 煤矸石生产水泥工艺流程如图 1^[27]。裘国华^[28]利用煤矸石和尾矿代替黏土制备水泥熟料, 将煤矸石、尾矿、低钙石灰石按一定的配方配制生料, 在 1350~1400 °C 即可完成熟料的烧结过程, 可以制备出抗压强度高水泥。

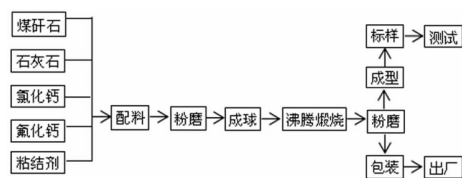


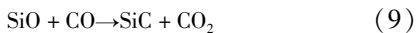
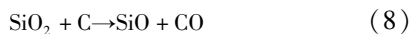
图 1 煤矸石生产水泥工艺流程图
Figure 1 Process flowchart of the production of cement with coal gangue

2.3.3 合成陶瓷材料

硅质煤矸石可以合成高级陶瓷材料, 如碳化硅(SiC)微粉和 Sialon 陶瓷; 利用高岭石质煤矸石合成氮化硅陶瓷和莫来石等耐火材料。

何恩广等^[29]以硅质煤矸石为原料, 用 Acheson

工艺合成了 SiC, 研究表明, 硅质煤矸石是合成 SiC 比较理想的天然原料, 可作为 Acheson 法合成 SiC 传统原料的优质替代物。用煤矸石合成 SiC 反应过程如^[30-32]式(8)~(10)。Jia Shuhai^[33]以煤矸石为原料, 在 N₂ 气氛条件下, 采用碳热还原工艺合成 SiC 多孔陶瓷材料, 在研究中添加 5% 的炭黑, 在 1 400 °C 保温 2 h, 制得了抗折强度为 137.8 MPa 的 SiC 的陶瓷材料。谷玲钰^[34]分析了利用煤矸石制备多孔陶瓷的力学性能, 发现制得的多孔陶瓷的孔隙分布均匀, 并在内部形成贯通的多孔结构, 随着烧成温度升高, 多孔陶瓷的抗压强度最高可达 55.13 MPa。



莫来石多孔陶瓷是一种优质的耐火材料, 具有很多优点如耐高温、高强度、导热系数小等, 受到国内外学者的广泛关注。Li Shujing 等^[35]以氢氧化镁和煤矸石为原料, 采用原位分解技术, 制备出了显气孔率在 50% 以上的多孔莫来石陶瓷; Qikai Lü 等^[36]以煤矸石和铝矾土为主要原料, 以淀粉为造孔剂, 制备多孔莫来石陶瓷, 当造孔剂的添加量为 32% 时, 样品显气孔率可达到 $(48.12 \pm 0.23)\%$; Yan Wen 等^[37]以煤矸石为原料、以碳酸镁和碳酸钙为造孔剂, 制备出莫来石相含量达到 76% 的多孔陶瓷, 其显气孔率达到 41%、抗压强度达到 53.6 MPa。研究表明, 以煤矸石为原料制备莫来石多孔陶瓷, 其合成温度约为 1 200 °C, 孔隙率在 50% 左右, 最高强度达到 70 MPa^[38]。

2.4 制作新型材料

2.4.1 制备分子筛

分子筛是一种硅铝酸盐多孔材料。目前, 工业分子筛一般都是以硅酸盐、铝酸盐和苛性碱等为原料, 采用水热反应合成, 其成本高、价格昂贵, 限制了其推广应用; 其它原料, 如高岭土和膨润土合成的分子筛存在品质较低的问题。根据煤矸石的主要化学成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃ 特点, 可以利用煤矸石制备分子筛, 其工艺流程简单, 成本低廉, 并且原料来源丰富, 具有一定的市场竞争力。

利用煤矸石合成 4A 型分子筛在国内外已进行了大量的研究^[39-41]。固炳伟^[42]利用煤矸石煅烧后与强碱反应制备得到 4A 分子筛产品, 他将煤矸石在

高温煅烧后, 其活性更高, 与 NaOH 溶液反应, 经过陈化、晶化、过滤、洗涤和干燥步骤制得 4A 分子筛产品。Tingting Qian^[43]利用煤矸石在碱性溶液中通过水热处理和原位结晶技术合成了 NaA 型沸石分子筛。郭丽^[44]采用宁东矿区的高硅煤矸石, 通过补加硅源、铝源、晶种和柠檬酸, 经过 4 h 陈化、6 h 晶化制备了 4A 分子筛, 合成的 4A 分子筛具有结晶度高和晶型规整等特性, 并且钙交换量可达 290 mg/g。王茜^[45]以酸浸后的煤矸石为原料, 在最佳硅铝比和碱度等条件下, 制备出了晶相单一的 P 型分子筛。

2.4.2 制备增白和超细高岭土

利用煤矸石制备增白和超细高岭土, 采用烧结的方法, 通过控制以下条件如原料质量、煅烧窑炉升温速度、煅烧温度、添加剂选择、煅烧方式、恒温时间和煅烧气氛等^[46], 经过一系列复杂的深加工处理后, 可煅烧制得增白和超细高岭土。王相^[47]在 1 050 °C 下将煤矸石煅烧 3 h 后再磨细, 可以得到白度为 90.12%、平均粒度(d_{50})为 2.8 μm 的精细高岭土。

2.5 筑路和复土造田

2.5.1 作路基材料

煤矸石可作为一般公路的路基或底基层的填料, 它具有良好的路用性能和强度。煤矸石和熟石灰混合后制成灰矸材料, 这种材料具有承压强度高和水温性比较强等特点。用这种材料作路基构筑物材料, 不仅施工操作简单, 造价低, 而且在寒冷的季节能改善路基的抗冻性, 在雨水多的时候可以增强路基的抗水性^[48-49]。刘春荣^[50]通过对煤矸石基本物理力学性质的分析, 探讨了其在路基填筑中的应用, 认为煤矸石是一种良好的筑路材料。周梅^[51]对阜新煤矸石综合治理进行了调研, 从原材料特性、技术可行性和成熟性、经济性等几个方面进行了系统分析, 证明了煤矸石是一种良好的路基材料。因此, 利用煤矸石作基层材料具有可观的经济效益和社会效益。

2.5.2 复垦造田

在煤炭开采过程中容易造成地面塌陷, 并且在采煤过程中排放出很多煤矸石, 同样占用大量的土地, 导致可利用的耕地面积减少, 生态环境逐渐恶化。利用煤矸石回填地表采砂坑和沉陷区, 不仅变沉陷土地为可复垦土地, 还可以节约用地, 减少对环境污染。吕珊兰等^[52]对长时间堆积的矸石风化物做化肥施用, 进行种植红豆草和苏丹草试验。结果

表明:经风化物复垦后种植的生物成活率明显提高。

2.6 发电

煤矸石发电已成为煤炭资源综合利用的最有效途径之一,它不仅解决了煤矸石和煤泥等的堆放问题,而且可以缓解企业电力紧张局面,并且发电生成的灰渣还可以二次利用,用来制备橡塑填料和保温砖等,消除了再次污染,是一项环保工程。Chugh YP 等人^[53]对矿口火力发电厂利用煤矸石为燃料发电进行了技术经济可行性研究,结果表明,将煤矸石破碎至 -0.15 mm ,每年可产生 8 万 t 的优质燃料,其热值达到 $30\ 175\text{ kJ/kg}$ 。

3 典型矿区煤矸石高值化利用

准格尔地区的煤矸石主要成分为高岭石,煅烧后活性较高,除了可以按照传统煤矸石综合利用途径利用之外,还可以采用神华自主研发的“一步酸溶法”提取氧化铝技术从煤矸石中提取氧化铝;另外,因准格尔煤矸石中含有一定量的镓、钪和锂等有价元素(见表3),其中镓含量为 0.415 mg/g ,达到了工业级品位(工业级品位为 $0.01\% \sim 0.002\%$),利用一步酸溶法工艺可以协同提取有价元素。

表3 准格尔煤矸石有价元素成分分析
Table.3 Composition analysis of valuable elements in Zhungeer gangue

元素	Li	Ga	Sc
含量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.246	0.415	0.0146

3.1 “一步酸溶法”工艺制备氧化铝

神华集团历经十余年自主研发出了粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺^[54]。煤矸石经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 循环流化床锅炉燃烧后得到粉煤灰,采用“一步酸溶法”工艺(见图2),将粉煤灰与盐酸反应生成氯化铝溶液,粉煤灰中二氧化硅不与盐酸反应,经分离洗涤得到白泥与氯化铝溶液。氯化铝溶液经过除杂、蒸发结晶和煅烧得到冶金级氧化铝^[55]。该方法具有减量化、流程短、成本低和环保等优点。



图2 煤矸石制备氧化铝工艺流程图

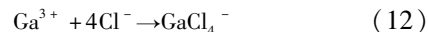
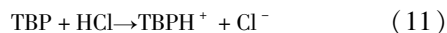
Fig.2 Process flowchart of the preparation of alumina with coal gangue

3.2 煤矸石提取镓

富铝黏土岩类煤矸石几乎都含有一定量的镓。

富镓煤矸石主要是指其中金属镓含量大于 30 g/t 的煤矸石,因其镓品位达到了镓的工业品位,所以就有回收镓的可能^[56]。准格尔煤矸石中约含镓 40 g/t ,属于富镓煤矸石。采用盐酸酸浸工艺,浸取和回收矸石中的铝,与铝伴生的镓同时也被酸浸出,因此,通过选择合适工艺条件从酸浸液中回收镓,极具可行性。

采用磷酸三丁酯(TBP)萃取酸浸溶液中的镓^[57]。从矸石成分分析表1可以看出,矸石中的铁含量远远低于粉煤灰中的铁,这符合用TBP萃取镓(铁含量过高,会干扰TBP萃取镓的效率)的条件。在酸性体系中TBP萃取回收镓的原理是^[58]:在高浓度盐酸溶液中,TBP质子化后形成阳离子,而镓离子与氯离子结合形成 GaCl_4^- 络合阴离子,两者在水相中缔合成萃合物,反应式为式(11)~(13):



神华准能集团采用树脂富集工艺,从粉煤灰酸浸液中回收镓^[59]。由于酸浸出液中其他离子浓度较高,如铝离子和铁离子,而镓的浓度较低(约 10 mg/L)。因此,目前对于“一步酸溶法”工艺,酸浸液中回收镓采用树脂法是最为可行的方法。

3.3 提取稀有稀土金属元素

煤矸石中含有一些数量不多但种类繁多的稀有元素和稀土元素。准格尔一煤矸石中含有约 15 g/t 左右的钪,可以综合回收利用。尹中林^[60]用浓盐酸一次浸出赤泥,再两次萃取,萃合物沉淀后,再经过进一步的精炼提纯,得到纯度约为 95.25% 的 Sc_2O_3 。

采用萃取的方式对酸性体系中的钪进行了富集回收。在初萃时,采用P204作为萃取剂,虽然P204对金属离子具有较低的选择性,但因其萃取成本较低,可实现工业化提钪。同时由于其具有较低的选择性,所以在此基础上加入某种添加剂R用来提高其萃取选择性。然后,用高酸洗涤和纯碱(Na_2CO_3)反萃,最后再用萃取剂(P350)萃取纯化,通过草酸沉淀、煅烧制得 Sc_2O_3 产品。工艺流程见图3。

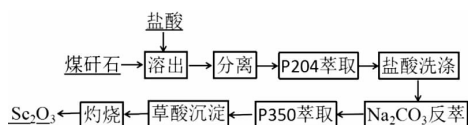


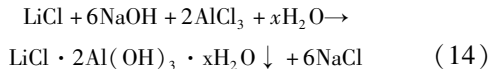
图3 从煤矸石中提取钪工艺流程图

Fig.3 Process flowchart of the extraction of scandium from coal gangue

3.4 提取锂元素

准格尔矿区煤矸石中含有一定量的锂,约为200 g/t。锂属于稀有金属。目前主要将它应用于高能锂电池和受控热核反应中。锂离子电池不仅有高的能量密度,而且是一种对环境无污染的新能源,因此被人们称之为“绿色能源”。

采用氢氧化铝沉淀法提锂^[61-62],原理为:利用结晶氯化铝与氢氧化钠反应生成得无定型氢氧化铝,而无定型氢氧化铝对锂具有沉淀作用,即:



得到的铝锂共沉淀物($\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)经过浸取和焙烧后,得到氯化锂溶液和氧化铝固体,再过滤分离使得溶液中的锂与其它杂质离子分离并且回收。其工艺流程图见图4。

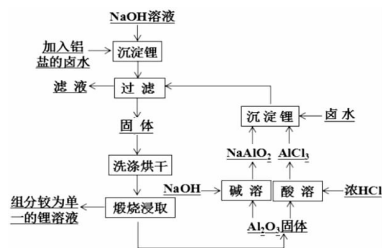


图4 氢氧化铝沉淀法提取锂工艺路线

Fig.4 Process flowchart of the extraction of lithium used precipitation with aluminum hydroxide

4 结论及建议

煤矸石的综合利用是现今煤炭行业发展循环经济的有效途径,不仅解决了煤电厂的废物排放问题,而且可生产出高附加值的化工产品,使煤矸石变废为宝,化害为利。目前煤矸石的综合利用效率有待进一步提高。充分利用煤矸石中的有价组分,大力开发煤矸石的化工应用,在环境保护日益重要、铝资源日益贫乏的今天,具有重要的现实意义。

开发煤矸石化工应用技术的同时,应因地制宜,根据本地区煤矸石成分的不同,开发出有针对性的应用技术,如准格尔矿区煤矸石硅铝含量高并且含有锂、钐、镓等有价元素,可以以“一步酸溶法”提取氧化铝为基础,协同提取锂、镓等有价金属,只有这样才能充分利用煤矸石资源,获得经济效益较好的化工产品。

参考文献:

[1] Giovanni Dotelli, Paolo Gallo Stampino, Luca Zampori, et al.

Immobilization of organic pollutants in cement pastes admixed with organophilic materials[J]. Waste management & research, 2008(26): 515-522.

- [2] 张金山,孙春宝,董红娟,等. 内蒙古大青山煤矸石资源化综合利用探讨[J]. 矿产综合利用,2017(2):8-11.
- [3] 边炳鑫,谢强,赵由才,等. 煤系固体废物资源化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:62-63.
- [4] Liu CL, Xia JP, Zhang YB. Optimization and kinetics on extraction of alumina from coal gangue by acid leaching[J]. Chinese journal of process engineering, 2015, 15(4): 579-583.
- [5] 孟宪民,仇是胜,高西峰. 从煤矸石中提取氧化铝[J]. 中国物资再生,1999(5):10-11.
- [6] 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.
- [7] 张男. 准格尔矿区煤矸石提取氧化铝及硅胶工艺技术研究[D]. 西安:长安大学,2013.
- [8] 相亚军,纪利春,任根宽. 碱法提取煤矸石中氧化铝试验条件优化[J]. 中国电力,2015,48(1):64-67.
- [9] Wang RG, Xin YL. Preparation and wastewater treatment of polymeric aluminum chloride from coal gangue[J]. Advanced materials research, 2012, 518-523: 780-783.
- [10] 徐新阳,陈熙,宫璇,等. 煤矸石制备聚合氯化铝的试验研究及应用[J]. 安全与环境学报,2012,12(4):46-49.
- [11] 张宝军,杨建国. 利用煤矸石生产聚合氯化铝的研究[J]. 再生资源研究,2001(4):28-30.
- [12] 马艳然,于伯棗,鲁秀国. 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.
- [13] 崔莉. 煤矸石综合利用制备聚合氯化铝絮凝剂的研究[D]. 太原:山西大学,2009.
- [14] 徐红艳,孙培梅,童军武. 煤矸石中有价元素的提取[J]. 湖南冶金,2006(5):39-43.
- [15] 刘广义,戴塔根. 富镓煤矸石的综合利用[J]. 中国资源综合利用,2002(12):16-19.
- [16] 田爱杰,田爱民,孔令靓,刘振学. 正交实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.
- [17] 王雪. 新疆部分煤矸石中铈、锆、钪、镓富集规律与赋存状态研究[D]. 乌鲁木齐:新疆师范大学,2017.
- [18] 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.
- [19] Xu Hongliang, Song Wenjuan, Cao Wenbo, et al. Utilization of coal gangue for the production of brick[J]. Journal of material cycles and waste management, 2017, 19(3): 1270-1278.
- [20] Xu H, Song W, Cao W, et al. Utilization of coal gangue for the production of brick [J]. Journal of material cycles and waste management, 2017, 19(3): 1270-1278.
- [21] 谷胜利,王素兰,张全国. 煤矸石综合利用技术展望[J]. 资源节约和综合利用,1999(1):22-26.
- [22] 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.
- [23] 吴红,卢香宇,罗忠亮,杨宇. 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.
- [24] 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.
- [25] 李学军,李珠,赵林,王占峰. 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.
- [26] 曹金钟, 田晓贺, 李玉麟. 我国煤矸石的综合利用技术现状[J]. 现代矿业, 2016(7): 284-285.
- [27] 张长森. 煤矸石资源化综合利用新技术. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [28] Qiu Guohua, Luo Zhongyang, Shi Zhenglun. Utilization of coal gangue and copper tailings as clay for cement clinker calcinations[J]. Journal of Wuhan University of technology (Materials science edition), 2011, 26(6): 1205-1210.
- [29] 何恩广, 王晓刚, 等. 硅质煤矸石合成 SiC 的机理研究[J]. 西安交通大学学报, 2000(12): 6-9.
- [30] 何恩广, 王晓刚, 陈寿田. 用硅质煤矸石合成 SiC 的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001(1): 72-79.
- [31] 万隆, 刘元锋, 卢志安, 等. 溶胶-凝胶和碳热还原法合成碳化硅晶须的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002(1): 5-8.
- [32] 王晓刚, 陈维, 陈寿田, 等. 煤矸石与烟煤合成 β -SiC 研究. 煤炭学报, 1998(3): 327-331.
- [33] Jia S. Synthesis of SiC ceramics from coal gangue[J]. Mater Sci Forum, 2005, 486-487: 378-381.
- [34] 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.
- [35] Li SJ, Li N. Effects of composition and temperature on porosity and pore size distribution of porous ceramics prepared from Al(OH)₃ and kaolinite gangue[J]. Ceram Int, 2007, 33(4): 551-556.
- [36] Lu QK, Dong XF, Zhu ZW, et al. Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite[J]. J Hazard Mater, 2014, 273(30): 136-145.
- [37] Yan W, Li N, Han BQ. Preparation and characterization of porous ceramics prepared by kaolinite gangue and Al(OH)₃ with double addition of MgCO₃ and CaCO₃[J]. Int J minerals metall mater, 2011, 18(4): 450-455.
- [38] 刘丽. 煤矸石多孔陶瓷的制备工艺研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2015.
- [39] Qian Tingting, Li Jinhong. Synthesis of Na-A zeolite from coal gangue with the in-situ crystallization technique [J]. Advanced powder technology. 2015, 26(1): 98-104.
- [40] Chen J, Lu X. Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaX from coal gangue[J]. Journal of material cycles & waste management, 2017, 20(1): 1-7.
- [41] Qian TT, Li JH. Synthesis of Na-A Zeolite from coal gangue with the In-situ crystallization technique[J]. Advanced powder technology, 2015, 26(1): 98-104.
- [42] 固炳伟. 利用煤矸石合成 4A 分子筛初探[J]. 江苏地质, 1997(2): 90-92.
- [43] Qian TT, Li JH. Synthesis of Na-A zeolite from coal gangue with the in-situ crystallization technique [J]. Adv powder technol, 2014, 26(1): 98-104.
- [44] 郭丽, 李平, 田红丽, 等. 高硅煤矸石一步碱熔法合成 4A 分子筛研究[J]. 应用化工, 2016, 45(9): 1726-1728.
- [45] 王茜, 孔德顺, 宋说讲. 煤矸石制备 P 型分子筛的研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(1): 295-297.
- [46] 王国平. 辽宁阜新煤矸石资源化研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2005.
- [47] 王相, 李金洪. 准格尔露天矿煤矸石制备精细煅烧高岭土的实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(6): 1249-1253.
- [48] 贾志荣. 煤矸石在公路工程的应用[J]. 资源开发与市场, 1999(15): 23-25.
- [49] 邱钰, 缪林昌, 刘松玉. 煤矸石在道路建设中的应用研究现状及实例[J]. 公路交通科技, 2002(2): 1-5.
- [50] 刘春荣, 宋宏伟, 董斌. 煤矸石用于路基填筑的探讨[J]. 中国矿业大学学报, 2001(3): 80-83.
- [51] 周梅, 汪振双, 崔正龙. 阜新煤矸石用作路基材料的研究分析[J]. 建筑节能, 2007(2): 34-36.
- [52] 吕珊兰, 赵景逵. 煤矸石风化物复垦种植中的氮素营养[J]. 冶金矿山设计与建设. 1997(4): 59-63.
- [53] Chugh YP, Patwardhan A. Mine-mouth power and process steam generation using fine coal waste fuel [J]. Resources conservation recycling, 2004, 40(3): 225-243.
- [54] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5-8.
- [55] 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.
- [56] 刘广义, 戴塔根. 富镓煤矸石的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2000(12): 16-19.
- [57] 刘建, 闫英桃. 用 TBP 从高酸度盐酸溶液中萃取分离镓[J]. 湿法冶金, 2002(4): 188-190.
- [58] 黄忠静. 准格尔矸石电厂 CFB 灰中镓提取工艺研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [59] 刘延红, 郭昭华, 池君洲, 等. 镓回收方法与技术的研究与进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016(44): 1-8.
- [60] 尹中林. 从平果铝矿的拜耳法赤泥中提取 Sc₂O₃ 的初步试验研究[J]. 铝镁通讯, 1989(3): 15-23.
- [61] 肖小玲. 氢氧化铝沉淀法从卤水中提取锂的研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2005.
- [62] 刘高, 钟辉. 氢氧化铝沉淀法吸附提锂的研究[J]. 化工矿物与加工, 2010(5): 17-20.

引用格式: 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.

JIA Min. The current situation research on comprehensive utilization of coal gangue[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4): 46-52.