

煤矸石的危害及综合利用现状

秦建良

(贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:通过对煤矸石各种危害情况的分析发现,堆积的煤矸石山会污染土壤,引发沙尘暴,占用宝贵的土地资源,还会进一步破坏生态景观,同时还会导致地质灾害的发生。为了达到煤矸石的资源化利用,多方都致力于探索煤矸石的有效利用途径,发现煤矸石可以用来制备建筑用砖、混凝土,还可以从中提取 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 , 制备硫酸铝铁(PAFS)、白炭黑、分子筛以及无机纤维等化工产品,实现煤矸石高附加值利用的目的。

关键词:煤矸石; 危害; 资源化利用; 提取化工产品

中图分类号: TQ0

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2015)04-0025-03

The Harm of Coal Gangue and the Present Situation of Comprehensive Utilization

QIN Jian-liang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guizhou Guiyang 550025, China)

Abstract: The coal gangue dangers situation was analyzed and found that the coal accumulation can contaminate soil, trigger dust storms, take up valuable land resources, further make destruction of the ecological landscape, at the same time can also lead to the occurrence of geological hazards. To achieve recycling use of coal gangue, many people have committed to explore an effective utilization way to find out that coal gangue can be used in the preparation of brick and concrete construction, and also extract Al_2O_3 , Fe_2O_3 , manufacturing aluminium sulfate iron (PAFS), white carbon black, molecular sieve, and inorganic fiber and other chemical products, to achieve the purpose of high value-added utilization.

Key words: coal gangue; harm; resource utilization; extraction of chemical products

煤矸石是成煤过程中与煤伴生的一种含碳量低的黑色岩石,是在煤炭开采和洗选过程中产生的固体废弃物^[1]。煤矸石除含有一定量的可燃煤外, SiO_2 和 Al_2O_3 的含量在 50% 以上,另外还含有一定量的 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 和 Na_2O 等金属氧化物,是一个包含多种矿物的混合物。它包括巷道掘进过程中的掘进矸石、采掘过程中从顶板、底板及夹层里采出的矸石以及洗煤过程中挑出的洗矸石^[2]。目前煤矿的排矸量约占煤炭开采量的 8% ~ 20%, 平均约为 12%, 已成为我国累计堆积量和占用场地最多的工业废弃物。随着煤炭生产的不断扩展,煤矸石的产生量与日俱增,每年煤矸石至少增加 1.8 亿吨,历年积存下来的煤矸石已超过 45 亿吨,占地 30 万亩以上,而且仍在继续增加,矸石山几乎成为我国煤矿的标志^[3]。煤矸石作为固、液、气三害俱全的“工业废料”,它的长期堆放占压了大量的土地,而且污染了矿区周边的水源、土壤和周围的空气,严重破坏矿区的生态环境和生态景观。因此对煤矸石的资源化利用,变废为宝,实现煤炭开采、洗选的清洁生产日显迫切^[4]。特别是针对贵州这一煤炭资源富集,并且在国发 2 号文[2012]中明确定位为把贵州打造成重要的能源供应基地,大力发展煤化工、磷化工的现实背景下,开发煤矸石的资源化和高附加值的利用更具重要意义^[5]。

由于煤矸石是具有一定热值(2090 ~ 12250 kJ/kg)和以

Al_2O_3 (52% ~ 65%), SiO_2 (16% ~ 36%) 为主要化学成分,矿物成分为高岭石、伊利石、蒙脱石、勃母石、石英、方解石、黄铁矿及碳质组成的复合矿物质,当前对煤矸石的资源化利用主要包括热值利用(煤矸石发电、混烧及煤矸石制砖等)、矿物利用(煤矸石制水泥、建筑砌块)、化工利用(聚合氯化铝、分子筛、白炭黑等)及填充支撑利用等途径^[6]。国家《煤矸石综合利用技术政策要点》指出,煤矸石综合利用以大宗量利用为重点,将煤矸石发电、煤矸石建材及制品、复垦回填及煤矸石山无害化处理等大宗量利用煤矸石技术作为主攻方向,同时积极发展高科技含量、高附加值的煤矸石综合利用技术和产品^[7]。

1 煤矸石的危害

1.1 污染土壤

在煤矿开采的过程中,煤矸石作为废弃物往往被大量堆放在矿区内,久而久之矿区内会形成一个一个的矸石山,这些矸石山不仅占用了大面积宝贵的土地资源,有研究发现某煤矸石堆场含有 10 种致癌的 PAHs,其有机污染对至少 1800 m 范围内的环境产生影响^[8-9]。通过对土壤样品的检测发现 PAHs 优先控制物质主要包括范、菲、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘、苯并

(g,h,i) 芘、茚并 (1,2,3-cd) 芘、二苯并 (a,h) 荧蒹等 8 种,总含量为 0.64 mg/kg。其中主导成分为屈、苯并(b)荧蒹、苯并(a)芘^[10]。PAHs 会损伤生殖系统,易导致皮肤癌、肺癌、上消化道肿瘤、动脉硬化、不育症等疾病,流行病学研究表明,职业暴露 PAHs 会增加肺癌、胃癌、膀胱癌及皮肤癌的患病率^[11]。通过对焦炉工 30 年的跟踪研究证实职业暴露 PAHs 还会导致呼吸系统及前列腺癌变^[12]。

煤矸石中含有 As、Cr、Hg、Cd 等 22 种有害微量元素,在矸石山露天堆放的过程中,部分矸石山会发生自燃,这些有害微量元素会在燃烧的过程中逸出到大气中,另外含有有害微量元素的粉尘会随风迁移,降落到地表后经过雨水的淋溶作用进入土壤^[13]。随着土壤中有害微量元素总量增加,活性有害微量元素会随之增加,进而会被作物吸收,如果人食用了这种作物就会危害身体健康^[14]。另外大部分煤矸石中含有硫铁矿,经过氧化及雨水淋溶作用会产生硫酸,使环境呈酸性,有时还会呈强酸性,这些强酸性液体会进一步与矸石发生化学反应夹带着有害微量元素渗入土壤,从而加剧了对土壤的污染^[15]。

1.2 沙尘暴的源头

露天堆放的煤矸石经过长期的风化作用,产生了大量的粉尘颗粒,加剧了大气中可吸入颗粒物的浓度。甘肃窑街煤矿区的大气总悬浮物微粒年平均浓度超过国家一级标准 9 倍,冬季严重时超标 25.4 倍;铜川矿区曾因污染严重被称为卫星上看不到的城市^[16]。粉尘中含有有害微量元素的超细颗粒被人吸入后会引发多种呼吸道疾病,严重时还会发生癌变,对人类健康构成了极大的威胁。

1.3 占用了宝贵的土地资源

在煤矿开采过程中,由于受到开采技术等因素的影响,每开采 1 亿吨的煤炭会产生 1400 万吨的煤矸石,的后续的洗选煤过程中,每洗选 1 亿吨的炼焦煤将排放 2000 万吨煤矸石,每洗选 1 亿吨动力煤将排放 1500 万吨煤矸石,然而我国煤矸石的综合利用率不到其排放总量的 15%,未利用的煤矸石则以谷沟倾倒式或圆锥式直接松散堆放在矿区中,形成煤矸石山。目前,全国有高达 1600 座规模较大的煤矸石山,占用了约 1.5 万 hm^2 土地,并且堆积量的增加速度高达每年 (1.5~2.0) 亿吨^[17]。据统计,山西全省矿区年产出量 3635.34 万 t 煤矸石,占用了高达 1317 hm^2 的土地。土壤是难再生资源,经过 300~500 年的时间才能形成 1 cm 厚的土壤^[18]。因此有限的土地资源显得更加紧缺,严重影响了社会和经济的可持续发展。

1.4 破坏生态景观

煤矸石山与周围的环境是一个完整的生态系统,光秃的煤矸石山严重影响了周围的生态景观。并且煤矸石多呈灰黑色,经过风蚀作用逐渐粉化,随风飘落到周围,造成周围土地和植物上覆盖上一层灰尘,经过雨水冲刷有害物质浸入到了地下,从而影响了周围的环境,破坏了生态景观^[19]。

1.5 引发地质灾害

煤矸石以 38°~40°的自然安息角人为堆积成煤矸石山。在存放的过程中由于受到人为开挖或暴雨冲刷的作用煤矸石山极易发生坍塌、滑坡以及在暴雨的作用下形成泥石流等自然灾害。这些自然灾害造成大量土地被埋、周围环境恶化,给周围居民的生命财产安全带来了巨大的威胁^[20]。

2 煤矸石的资源化利用途径

2.1 制备建筑材料

漆贵海等利用煤矸石与磷渣、粉煤灰、水泥以一定的比例

混合制成复合保温砌块,砌块密度达到 1160 kg/m^3 ,抗压强度达到 5.5 MPa,符合 GB/T15229-2011 的要求^[21]。王长龙等利用煤矸石与铁尾矿、生石灰、脱硫石膏、铝粉膏以一定的比例混合制备加气混凝土,其抗压强度达到 3.67 MPa,绝干密度为 608 kg/m^3 ,制品符合《蒸压加气混凝土砌块》(GB11968-2006)规定的 A3.5、B06 级加气混凝土合格品的要求^[22]。另外利用煤矸石烧制制成的砖强度高、装饰性好,强度在 30 MPa 以上,可以作为宾馆、饭店和别墅的艺术墙建材,也可以用来铺设道路、绿化广场道路和人行道,其质轻的优点在铺设停车场垫层方面有着很好的应用^[23]。蔡云等利用煤矸石与山砂、石灰石以一定的比例混合为主要原料制备灰砂砖,抗压强度在 20 MPa 左右,抗折强度在 4 MPa 左右,达到了建筑用砖的标准^[24]。闫晶以煤矸石为骨料制备混凝土与以普通岩石为骨料制备的混凝土进行对比发现煤矸石制备的混凝土满足一般性承重结构的要求,其各项性能符合相关用料标准^[25]。吕德生等利用煤矸石与沙漠砂、黏土以一定的比例混合烧结制备多孔砖,其抗压强度 37.04 MPa,并且在制备的过程中使用沙漠砂可以减少黏土的使用,进而保护了宝贵的土地资源^[26]。

2.2 制备化工产品

王茜等利用煤矸石与一定浓度的硫酸反应制备出硫酸铝铁(PAFS),将其用来处理高岭土模拟废水,对废水浊度去除率在 98% 以上,不仅有效的利用了废品煤矸石,还可以用其处理废水,达到了变废为宝的目的^[27]。杨喜等从煤矸石中分离出 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ,实现了 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 溶出率分别为 48.7% 和 7.3%,从而使铁、铝得到了有效的分离,实现了煤矸石的资源化利用^[28]。孔德顺等利用煤矸石制备 P 型分子筛,通过表征分析发现制备的 P 型分子筛较纯净,能够实现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 较大的交换量,可以实现煤矸石的高附加值利用^[29]。另外采用气相法、沉淀法以及溶胶-凝胶法制备出纳米级白炭黑^[30]。尹雪利用煤矸石添加 20% 的石灰、25% 的铁精粉、20% 的石灰石以及 100% 的镍红土矿经过电炉冶炼制备出无机纤维,所制备的无机纤维经处理后可制备出合格的纤维保温板^[31]。余复幸等以煤矸石酸浸渣为原料采用干法制备水玻璃,使得酸浸法提取 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 剩余的酸浸渣得到了有效的利用,使废品得到资源化利用的同时还减少了环境污染^[32]。

3 结 论

煤是我国的主要能源来源之一,作为采煤过程中产生的废品煤矸石在堆放的过程中经过风蚀、雨水冲刷对土壤产生了污染,风蚀后的粉末状煤矸石是矿区周围产生沙尘暴的源头,漂落的粉末对周边环境产生了严重的污染,影响了周围的生态环境,同时在堆积的过程中又容易发生地质灾害。

为了实现煤矸石的资源化利用,我们采用了多种方法,煤矸石可以用来制备建筑用砖、混凝土,还可以用来提取 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ,制备硫酸铝铁(PAFS)、白炭黑、分子筛以及无机纤维,实现了煤矸石高附加值利用的目的。

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(01):34-35.
- [2] 张凤辰. 煤矸石及其综合利用[R]. 节能与环保,2005(01):28-30.
- [3] 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(01):78-82.
- [4] 安四贝. 关于煤矸石的综合利用[J]. 河北煤炭,1991(02):125-126.

- [5] 国务院关于进一步促进贵州经济社会又好又快发展的若干意见[N]. 新华网, 2012-01-16(01).
- [6] 郭小电. 煤矸石综合利用技术途径的探讨[J]. 中州煤炭, 2007(02): 19-20.
- [7] 煤矸石综合利用技术政策要点[N]. 国经贸资源, 1999-10-20(03).
- [8] SUN Y, FAN J, QIN P, et al. pollution extents of organic substances from a coal gangue dump of jiulong coal mine, china[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009, 31(1): 81-89.
- [9] WANG J, FAN J, QIN P. Pollution of aromatic compounds and elements of a coal gangue dump from a coal gangue dump from Feng feng coal mine 5, China[J]. World Journal of Engineering, 2011, 8(1): 15-22.
- [10] LIU J, LIU G, ZHANG J. et al. Occurrence and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from the Tiefert coal mine district, liaoning, China[J]. Environ. Monit, 2012, 14: 2634-2642.
- [11] Kalina I, Brezani P, Gajdosova D, et al. Cytogenetic Monitoring in Coke Oven Workers[J]. Mutation Research, 1998, 417: 9-17.
- [12] Costantiano J P, Bearden R A. Occupationally Related Cancer Risk among Coke Oven Workers: 30 Years of Follow-up[J]. Occup. Environ. Med, 1995, 37: 597-604.
- [13] 冯启言, 刘桂建. 兖州煤田矸石中的微量有害元素及其对土壤环境的影响[J]. 中国矿业, 2002, 11(1): 67-69.
- [14] 郑景华, 苏华美, 范荣桂, 等. 煤矸石土壤污染相关性分析[J]. 水土保持通报, 2014, 34(2): 168-176.
- [15] 李鹏波, 胡振琪, 吴军, 等. 煤矸石山植被恢复技术模式的研究[J]. 山东林业科技, 2006(4): 13-15.
- [16] 赵方莹, 刘飞, 巩潇. 煤矸石山危害及其植被恢复研究综述[J]. 露天采矿技术, 2013(2): 77-81.
- [17] 李鹏波, 胡振琪, 吴军, 等. 煤矸石山的危害及绿化技术的研究与探讨[J]. 矿业研究与开发, 2006, 26(4): 93-96.
- [18] 苏强平. 植被恢复下矸石山土壤改良效益研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2004.
- [19] 程功林, 陈永春. 煤矸石山的危害及植被生态重建途径探讨[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(4): 54-56.
- [20] 樊金拴. 煤矸石对环境的危害与开发利用研究[J]. 资源开发与市场, 2008, 24(1): 56-59.
- [21] 漆贵海, 赖振彬, 雷艳. 煤矸石制备复合保温砌块[J]. 新型建筑材料, 2014(1): 7-9.
- [22] 王长龙, 乔春雨, 王爽. 煤矸石与铁尾矿制备加气混凝土的实验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(4): 764-770.
- [23] 张亚男. 煤矸石砖瓦生产工艺和发展[J]. 山西建筑, 2013, 39(35): 130-131.
- [24] 蔡云, 谢园. 利用山砂、煤矸石及石灰生产蒸压灰砂砖的研究[J]. 砖瓦, 2014(1): 17-19.
- [25] 闫晶. 煤矸石制混凝土的抗性及可行性分析[J]. 企业导报, 2014(16): 130-133.
- [26] 吕德生, 辛海峰, 王振华, 等. 煤矸石与沙漠砂烧结多孔砖的配合比研究[J]. 新型建筑材料, 2014(7): 6-9.
- [27] 王茜, 孔德顺. 煤矸石酸浸液制备聚硫酸铝铁的试验研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(4): 297-300.
- [28] 杨喜, 崔慧霞, 郭颜霞, 等. 煤矸石中的铝铁在高浓度盐酸中的浸出行为[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3403-3408.
- [29] 孔德顺, 李琳, 范佳鑫, 等. 高铁高硅煤矸石制备P型分子筛[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1052-1056.
- [30] 李平, 田红丽, 刘荣杰. 煤矸石制备高附加值化工产品研究现状[J]. 能源环境保护, 2014, 28(3): 24-25.
- [31] 尹雪. 利用煤矸石制取无机纤维工艺试验的研究[J]. 材料研究与应用, 2014, 8(2): 125-128.
- [32] 余复幸, 夏举佩, 周新涛. 煤矸石酸浸渣干法制备水玻璃的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 170-174.

(上接第5页)

- [7] DESAI SONAL, THAKORE I M, SARAWADE B D, SUREKHA DEVI. Structure-Property Relationship in Polyurethane Elastomers Containing Starch as a Crosslinker[J]. Polym Eng Sci, 2000, 40(5): 1200-1210.
- [8] 张捷, 于九皋. 多糖类生物降解材料的研究进展[J]. 中国塑料, 1995, 9(6): 17-26.
- [9] Ivana Marova, Stanislav Obruca, Vladimir Ondruska, et al. Biodegradation of polyurethane foams modified by carboxymethyl cellulose by several bacteria. Journal of Biotechnology, 2007, 131(2): S170-S171.
- [10] 刘军, 鞠天成. 木薯醚化淀粉填充聚氨酯弹性体的力学性能及结构形态的研究[J]. 合成橡胶工业, 1993, 16(6): 352-355.
- [11] 戈进杰, 徐江涛, 张志楠. 基于天然聚多糖的环境友好材料(II)——麻纤维和芦苇纤维多元醇的生物降解聚氨酯[J]. 化学学报, 2002, 60(4): 732-736.
- [12] JINJIE GE, WEI ZHONG, ZHENRONG GUO, WENJUN LI, KOKKI SAKAI. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. I. Highly resilient foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(12): 2575-2580.
- [13] Yao Y G, Mariko Y, Nobuo S. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60(11): 1939-1949.
- [14] 戈进杰, 吴睿, 施兴海, 等. 应用单宁与淀粉为交联剂改性聚氨酯[J]. 高分子学报, 2003(6): 809-815.
- [15] 王高升, 张吉宏, 陈夫山. 植物型软质聚氨酯泡沫制备及缓冲性能研究[J]. 包装工程, 2007, 28(3): 34-36.
- [16] ALFANI R, LANNACE S, NICOLAIS L. Synthesis and Characterization of Starch-Based Polyurethane Foams[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 739-745.
- [17] 周应才, 李华, 郭辉, 等. 天然纤维制备聚氨酯板的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 4: 140.
- [18] 卫民, 严立楠, 蒋剑春. 木素聚氨酯泡沫材料的合成方法. 中国, 03131649. 2[P]. 2003.
- [19] 邹新伟, 杨淑英, 陈立班, 等. CO₂ 共聚物为基聚氨酯生物降解性能的研究[J]. 聚氨酯工业, 1998, 13(3): 5.
- [20] Mohammad K, Hassan, Kenneth A, Mauritz, Robson F. Biodegradable aliphatic thermoplastic polyurethane based on poly(ϵ -caprolactone) and L-lysine diisocyanate[J]. Journal of Polymer Science, 2006, 44(9): 2990-3000.
- [21] 田存, 周青, 喻建明, 等. PEG 对生物可降解聚氨酯性能影响的研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3): 85-88.
- [22] ISO14855-99, Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions—Method by analysis of evolved carbon dioxide[S].
- [23] ASTM D6400-99, Standard Specification for Compostable Plastics[S].
- [24] R. Chandra. Biodegradable polymers[J]. Prog. Polym. Sci., 1998, 23: 1273.
- [25] 李方政, 蔡博伟. 塑料生物降解性的试验评价方法[J]. 塑料, 1997(3): 30.
- [26] 罗以喜. 可生物降解织物的降解性能测试[J]. 产业用纺织品, 2001(12): 39.