

★ 生态矿山 ★



移动扫码阅读

引用格式: 孙志军, 李贞, 赵俊吉, 等. 山西省典型煤电基地煤基固废综合利用研究与资源化分析 [J]. 中国煤炭, 2021, 47 (4): 70—80. doi: 10.19880/j.cnki.ccm.2021.04.011

SUN Zhijun, LI Zhen, ZHAO Junji, et al. Comprehensive utilization study and resource recycling analysis of coal based solid waste in Shanxi typical coal power base [J]. China Coal, 2021, 47 (4): 70—80. doi: 10.19880/j.cnki.ccm.2021.04.011

山西省典型煤电基地煤基固废综合利用研究与资源化分析

孙志军¹, 李贞¹, 赵俊吉¹, 王俊章¹, 竹涛^{2,3}, 谢蔚³

(1. 潞安化工集团有限公司, 山西省长治市, 046299;

2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省广州市, 510640;

3. 中国矿业大学(北京)大气环境管理与污染控制研究所, 北京市海淀区, 100083)

摘要 通过对山西省典型煤电基地潞安矿区煤矸石和粉煤灰综合利用途径进行深入的研究, 对煤矸石和粉煤灰样品的化学组成、矿物组成、发热量、重金属含量、灰分含量、水分含量、含碳量和全硫量等物理化学性质进行检测试验, 结合煤基固废综合利用的总体原则和对应用过程中对环境污染风险的考虑, 选择适合不同物理化学性质的煤矸石的利用途径和优先发展产业链。研究发现, 山西地区大部分煤矸石适合制备水泥和建筑材料, 部分煤矸石适合回收硫铁矿、制作高级陶瓷、制备分子筛、用作燃料和发电材料; 而山西地区的粉煤灰不适于做混凝土掺料、水泥混合材、硅酸盐制品、砂浆原料、回填材料、泡沫绝热材料、粉煤灰三渣和陶质材料, 适合用做填料、农用、提铝, 也可用于水处理剂和其他高附加值应用。该研究可为提高山西省典型煤电基地固废利用率和产业化实际应用提供参考。

关键词 煤矸石; 粉煤灰; 物化性质; 综合利用; 环境风险

中图分类号 TD849 **文献标志码** A

Comprehensive utilization study and resource recycling analysis of coal based solid waste in Shanxi typical coal power base

SUN Zhijun¹, LI Zhen¹, ZHAO Junji¹, WANG Junzhang¹, ZHU Tao^{2,3}, XIE Wei³

(1. Lu'an Chemical Group Co., Ltd., Changzhi, Shanxi 046299, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, China Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

3. Research Institute of Atmospheric Environment Management and Pollution Control, China University of Mining and Technology-Beijing, Haidian, Beijing 100083, China)

Abstract Through the in-depth study on the comprehensive utilization ways of coal gangue and fly ash in Lu'an mining area, a typi-

基金项目: 基金项目: 山西省揭榜招标项目 (20191101007), 有机地球化学国家重点实验室开放基金课题资助 (SKLOG-201909), 中央引导地方科技发展专项 (19943816G), 中央高校基本科研业务专项基金资助项目 (2009QH03)

作者简介: 孙志军 (1972—), 男, 山西屯留县人, 高级工程师, 任职于潞安化工集团有限公司, 研究方向为采矿技术和矿区环境治理。E-mail: 7960416@qq.com

通讯作者: 竹涛 (1979—), 男, 山西临猗县人, 博士, 教授, 博导, 研究方向为大气污染控制与固废资源化。E-mail: bamboozt@cumt.edu.cn

cal coal power base in Shanxi province, the chemical composition, mineral composition, calorific value, heavy metal content, ash content, moisture content, carbon content and total sulfur content of coal gangue and fly ash samples were tested, combined with the general principle of coal based solid waste comprehensive utilization and considering the risk of environmental pollution in the application process, the utilization ways and the priority development industrial chain of coal gangue with different physical and chemical properties should be selected. It was found that most gangues in Shanxi were suitable for the preparation of cement and building materials, some gangues were suitable for recovering pyrites, making advanced ceramics, preparing molecular sieves, fuel and power generation materials; fly ash in Shanxi area was not suitable for making concrete admixtures, cement mixed materials, silicate products, mortar raw materials, backfill materials, foam insulation materials, and fly ash mixed materials and ceramic materials, while suitable for padding making, farm-oriented materials, aluminum extraction, water treatment agent and other high value-added applications. This study could provide reference for improving the utilization rate of solid waste and industrial application in typical coal power base in Shanxi province.

Key words coal gangue; fly ash; physical and chemical properties; comprehensive utilization; environmental risk

0 前言

煤矸石是伴生煤炭开采和洗选过程中产生的固体废物^[1],目前我国煤矸石山已超过1 500座,全国贮存的矸石达到40亿t以上,根据相关资料统计,我国每年新增加的煤矸石约在3亿t以上,除了综合利用约6 000万t外,其余大部分煤矸石基本在就近地域堆积和贮存^[2]。粉煤灰是火力发电企业(含利用蒸汽作业的燃煤企业)在生产时,煤粉燃烧过程中排放出灰渣的总称,2018年我国粉煤灰行业产量高居世界第一,达到6.86亿t。不经任何处理露天堆放的煤基固废是矿区生态环境的主要污染源之一,不仅占用了大量土地资源,而且还导致了严重的环境污染问题,例如土壤污染、空气污染和地质灾害^[3]。因此,如何处理这些大宗煤基固废成了如今固废领域亟待解决的难题^[4]。

随着我国环保法规的不断完善,对更加高值有效的煤基固废处理方法的需求也在不断增长。煤基固废在建材工业、能源工业、农业和其他新兴工业中均具有广泛的应用,煤基固废自身的性质在很大程度上影响到了煤基固废的利用途径,在一般情况下,根据煤基固废的岩石特征、铝硅比、含碳量和全硫含量这4个因素来决定较为合适的利用途径^[5]。煤矸石的主要利用途径有生产建筑材料及制品、做燃料、复垦及回填矿井采空区、回收有益资源及制取化工产品、改良土壤等等^[6];而粉煤灰由于和煤矸石主要成分较为相似,除去发热量低无法用作燃料外,其利用途径也与煤矸石大致相似。

另一方面,煤基固废在综合利用过程中可能会存在相应的环境风险。当煤基固废作为燃料时,其燃烧伴随着颗粒物(PM)、二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)、挥发性有机化合物(VOC)和各种重金属,在高温下以复杂的物理化学反应以气相形式

释放到大气中,从而对空气质量产生不利影响^[7];当煤基固废用作建筑材料的生产时,通常需要在600~1 000℃下煅烧,以排除粘土矿物中的碳和结合水,煅烧过程中产生的污染物以空气中污染物(包括二氧化硫、氮氧化物和重金属)的形式释放到环境中,引起各种环境问题,并严重威胁人类健康^[8];对于生产农肥或改良土壤,煤基固废随着时间的增加会浸出重金属元素,重金属污染土壤中生长的农作物会导致农业植物中有毒污染物的积累,从而通过食物链损害人类健康^[9]。可以看出,煤基固废的物理化学性质影响着煤基固废用途的同时,也决定着其产业化应用过程中环境污染风险的大小。

孟凡凤^[10]等研究人员对内蒙古西部地区煤基固废煤矸石性质的颗粒组成、吸水率、膨胀率、烧失率、pH值、压碎值和坚固性等指标进行研究,确定其可作为路用材料和路堤填料;王瑛彤^[11]等研究人员对吉林省工业固废资源进行分析,利用工业固废进行地质聚合物制备试验,为吉林市工业固废资源探求资源化方法;杨旭^[12]等研究人员针对煤矸石所具备的矿物成分、微量元素含量、物理化学性质等特征,对遵义地区煤矸石综合利用提出直接利用于建筑材料及其他材料、化工产品提取以及用于能量转换。

笔者选择煤基固废中的典型大宗固废煤矸石和粉煤灰,以山西潞安环保能源开发股份有限公司不同地区的煤矸石和粉煤灰为研究对象,通过对其化学组成、矿物组成、发热量、重金属含量、灰分含量、水分含量、含碳量和全硫量等物理化学性质的研究,来探索适合山西地区煤基固废的综合利用方案,在寻求最佳方案的同时考虑其所带来的环境污染风险,为提高山西省典型煤电基地固废利用率和产业化实际应用提供研究依据,为我国大宗固废综合利用的发展提供衡量标准和实际案例。

1 煤矸石相关特性试验分析

1.1 试验材料

试验所用煤矸石来源于山西潞安环保能源开发股份有限公司,为了便于研究和分析,在山西潞安23个矿区煤矸石样品中选择了样品差异较大的6组样品,并对潞安煤矸石样品进行了编号,煤矸石1~6号样品分别来源于潞安化工集团有限公司五阳煤业、五里垢煤业、石圪节煤业、山西寿阳潞阳麦捷煤业有限公司、夏店煤业和上庄煤业;粉煤灰1~3号样品按照序号顺序,分别来源于潞安化工集团有限公司五阳热电厂、容海电厂和余吾热电厂。

1.2 试验方法

1.2.1 化学成分分析

煤矸石化学成分检测采用《煤灰成分分析方法》(GB/T 1574—2007),用于分析煤矸石样品中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 MgO 等的百分含量。其中,采用硅钼蓝分光光度法测定 SiO_2 的含量,采用氟盐取代EDTA络合滴定法测定 Al_2O_3 的含量,采用EGTA络合滴定法测定 CaO 的含量,采用钛铁试剂分光光度法测定 Fe_2O_3 的含量,采用EDTA络合滴定法测定 MgO 的含量。

煤矸石样品矿物成分分析采用X射线衍射半定量分析法(XRD),具体分析参照《沉积岩粘土矿物相对含量X射线衍射分析方法》(SYT5163—1995)执行。

1.2.2 发热量测定

使用微量量热仪对煤矸石样品发热量进行测定。将煤矸石样品粉碎、研磨至粉末过筛,并以 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下烘干。称取 0.5 g 样品放置于微波消解罐,之后再加入 10 mL 的王水加盖密封。将微波消解罐放置于系统转盘上,设置调整消解程序,进行样品消解过程。在 5 min 内升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 3 min 后继续升温 10 min ,使温度达到 $180\text{ }^\circ\text{C}$,最后再恒温 15 min 后将温度降至室温。达到室温后取出消解罐,将样品转移到聚四氟乙烯坩埚中,加热电热板赶酸,待样品剩余液体接近 $1\sim 2\text{ mL}$ 时取下,在室温下冷却,利用含量为 0.2% 的硝酸定容至 50 mL 的容量瓶中待测。

1.2.3 重金属含量测定

利用美国热电公司生产的型号为iCAP 6000 SERIES电感耦合等离子体发射光谱仪,对待测溶

液进行汞、镉、铬、铅、砷等重金属含量测定。

1.2.4 灰分含量测定

将煤矸石样品制成空气状态下样品粒度小于 0.2 mm 的分析试样,利用美国LECO—TGA701工业分析仪进行工业分析,测定计算其灰分含量。

1.2.5 含碳量和全硫含量测定

将煤矸石和粉煤灰样品制成空气状态下样品粒度小于 0.2 mm 的分析试样,利用美国LECO—TGA701工业分析仪进行工业分析,测定计算其水分含量。对煤矸石样品进行元素分析,测定其含碳量和全硫含量;对粉煤灰样品进行元素分析,测定其含碳量。

1.2.6 烧失量测定

按四分法对煤矸石和粉煤灰粉末样品进行取样,准确称取 1 g 试样,置于已灼烧恒重的瓷坩埚中,将盖斜置于坩埚上,防止在高温炉内从低温开始逐渐升高温度,在 $950\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 $15\sim 20\text{ min}$ 后取出坩埚,置于干燥器中冷至室温。称量,如此反复灼烧,直至恒重,计算得出其烧失量。

2 试验结果与讨论

2.1 煤基固废物理化学成分性质与资源化利用的关系

煤基固废利用途径较多,根据煤基固废利用的技术和方法可分为直接利用型、提质加工型和综合利用型,也可按资源回收利用和工程利用方法进行分类,其资源化利用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,因此综合考虑,煤基固废利用途径及某种利用途径对其基本物理化学成分要求见表1。

2.2 煤矸石的测定结果与讨论

2.2.1 煤矸石的化学组成

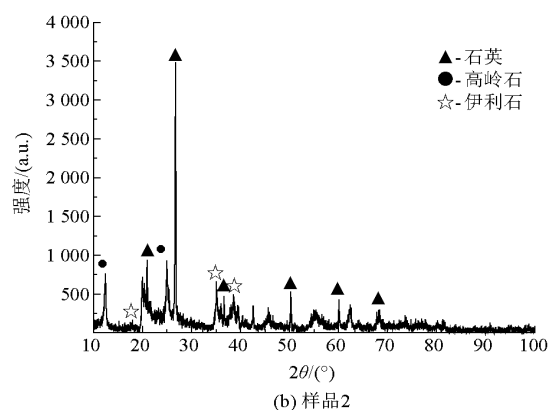
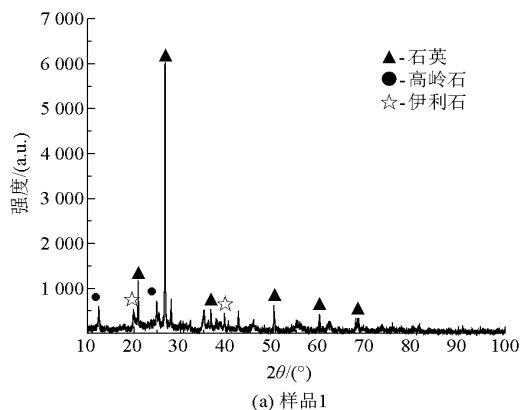
煤矸石的化学成分一般是指煤炭加工煅烧过程中所产生的灰渣的化学成分,大部分是无机化合物转变成的氧化物,主要包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 等^[11]。煤矸石1~6号样品XRD图谱如图1所示。

由图1可以看出,1~6号样品均属于高岭石岩。

不同地域的矿岩成分不同,会影响当地煤矸石化学成分和含量,因此可以通过煤矸石中氧化物的含量来判断矿岩成分和煤矸石类型。煤矸石样品中主要化学成分含量见表2。

表1 煤基固废利用途径及某种利用途径对其基本物理化学成分要求

| 利用途径 | | 对煤基固废性质的要求 |
|---------------|---------------------|--|
| 做燃料 | 发电或与煤泥混烧发电 | 热量 4 500~12 550 kJ/kg, 含碳量>20% |
| 生产建筑材料及制品 | 制烧结砖 | 高岭石泥岩(含量>60%)或伊利石泥岩(含量>50%), 含碳量为6%~20%, 发热量为2 090~6 270 kJ/kg, 二氧化硅为55%~70%, 三氧化二铝为15%~25%, 三氧化二铁为2%~8%, 氧化钙≤2%, 氧化镁≤3%, 二氧化硫≤1% |
| | 制烧结空心砖 | 要求同制烧结砖 |
| | 生产免烧砖 | 有火山灰活性, 其烧失量小于15% |
| | 生产瓷质砖 | 要求采用粘土质且含Fe、S、C均不太高 |
| | 代粘土烧制硅酸盐水泥熟料 | 含碳量为6%~20%, 发热量为2 090~6 270 kJ/kg |
| | 作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%), 含碳量一类<4%, 二类为4%~6%, 发热量在2 090 kJ/kg以下 |
| | 煅烧制轻集料 | 砂质泥岩或砂岩, 属于二类或一类煤矸石(含碳量一类<4%, 二类为4%~6%, 发热量在2 090 kJ/kg以下), 二氧化硅含量为55%~65%、三氧化二铝含量为13~23%为佳。对于易熔组分, 氧化钙加上氧化镁的含量宜在1%~8%, 氧化钠加上氧化钾宜为2.5%~5%, 三氧化二铁和碳是煤矸石中的主要膨胀剂, 前者含量宜为4%~9%, 后者含量宜为2%左右 |
| | 制造高级陶瓷、煅烧高岭土及分子筛的原料 | 高岭石泥岩(高含量>60%)或伊利石泥岩(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%, 发热量在2 090 kJ/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, 属于二类或含碳量一类<4%, 二类4%~6%, 发热量在2 090 kJ/kg以下 |
| 回收有益矿产及制取化工产品 | 回收硫铁矿 | 含硫量大于6% |
| | 制取铝盐 | 高岭石含量在80%以上, 二氧化硅为30%~50%, 三氧化二铝在25%以上, 铝硅比大于0.68, 三氧化二铝浸出率大于75%, 三氧化二铁<1.5%, 氧化钙及氧化镁的含量<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)的炭质泥岩或粉砂岩 |
| | 改良土壤 | 参照GB8193-89标准执行有害元素控制标准 |
| 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 |
| | 冶炼硅铝铁合金 | 二氧化硅为20%~35%, 三氧化二铝为35%~55%, 三氧化二铁为15%~30% |
| | 做路基材料 | 烧失量不宜大于12% |



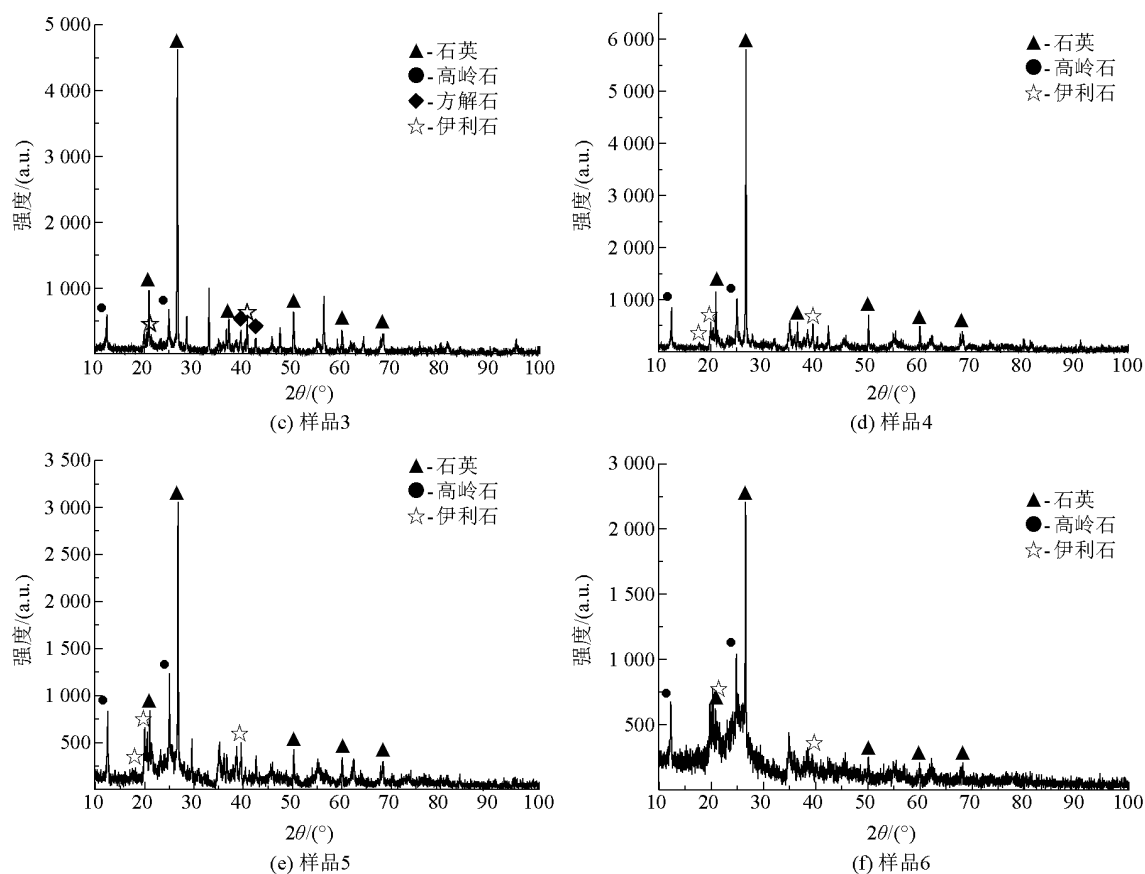


图1 煤矸石1~6号样品XRD图谱

表2 煤矸石样品中主要化学成分含量

| 样品 | 二氧化硅/% | 三氧化二铝/% | 铝硅比 | 氧化钙/% | 三氧化二铁/% | 氧化镁/% |
|-----|-----------|----------|---------|---------|----------|-------|
| 样品1 | 61.643 34 | 32.788 5 | 0.531 9 | 3.020 1 | 1.413 8 | 3.04 |
| 样品2 | 57.675 66 | 44.741 3 | 0.775 7 | 3.355 7 | 1.922 7 | 7.60 |
| 样品3 | 62.689 37 | 21.790 2 | 0.347 6 | 0.335 6 | 17.700 2 | 3.04 |
| 样品4 | 60.669 46 | 35.975 6 | 0.593 0 | 8.389 3 | 1.809 6 | 3.04 |
| 样品5 | 48.189 29 | 37.033 9 | 0.768 5 | 2.349 0 | 10.857 6 | 3.04 |
| 样品6 | 55.258 98 | 35.060 1 | 0.634 5 | 4.026 8 | 1.866 2 | 10.64 |

由表2可以看出,煤矸石样品中所含二氧化硅质量分数为45%~65%,所含三氧化二铝质量分数的大部分在30%以上,三氧化二铝质量分数处在30%以下的样品只有3号,其值为21.790 2%。通过对样品数据的整体分析可得,煤矸石样品的铝硅比为0.25~1.10,只有3号样品的铝硅比低于0.5,其余样品的铝硅比值均大于0.5。从样品氧化钙质量分数中可以看出,煤矸石样品中所含氧化钙的量普遍相对较低,其值都在10%以下。煤矸石样品中含三氧化二铁量几乎都在15%以下,除了3号样品三氧化二铁含量较高,达到

17.70%,1号、2号、4号和6号样品的三氧化二铁含量均在1%~2%。从样品的氧化镁质量分数对比中可以看出,煤矸石样品中氧化镁含量相对较高,氧化镁含量均高于3%。

煤矸石的化学组成是用来测定不同地区煤矸石物化特性,进一步选择不同利用方式的衡量标准。根据煤矸石的化学成分分析,3号煤矸石样品的三氧化二铝含量约为22%,粘土矿含量较高,比较适合用来生产煤矸石劈离砖。

当煤矸石样品中的铝硅比(三氧化二铝/二氧化硅)大于0.5时,可以用来制备陶瓷、沸石分子

筛及煅烧高岭土。根据表2可知,除了3号样品的铝硅比小于0.5,其他样品均大于0.5,满足制备陶瓷、沸石分子筛及煅烧高岭土的要求。

2.2.2 煤矸石的发热量

目前煤矸石的利用途径主要包括煤矸石沸腾炉发电、煤泥循环流化床发电、煤矸石制砖、煤矸石生产水泥等,都是利用其中的热量。发热量可以通过弹筒发热量、高位发热量和恒容低位发热量等多种计算方式表示。煤矸石样品弹筒发热量如图2所示。

在充入过量氧气的条件下,样品在氧弹量热仪中燃烧定量的试样所产生的热量称为弹筒发热量,燃烧后产物为 CO_2 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 N_2 、液态

水、固态的灰等。

煤矸石的高位发热量更接近于在工业中的实际燃烧发热量。在实际煤矸石燃烧过程中燃烧产物与氧弹中燃烧产生的产物有所区别,硫只生成二氧化硫,氮成为游离氮,不会产生 H_2SO_4 和 HNO_3 。因此用弹筒发热量减掉稀硫酸生成热和二氧化硫生成热之差以及稀硝酸的生成热,可得出高位发热量。

工业燃烧中水分全部呈水蒸气与废气一同排出,而氧弹中燃烧条件下,水蒸气会在密闭状态凝结成液体,影响煤矸石的发热量测量。因此用恒容高位发热量减掉水的蒸发热,可以得出恒容低位发热量。

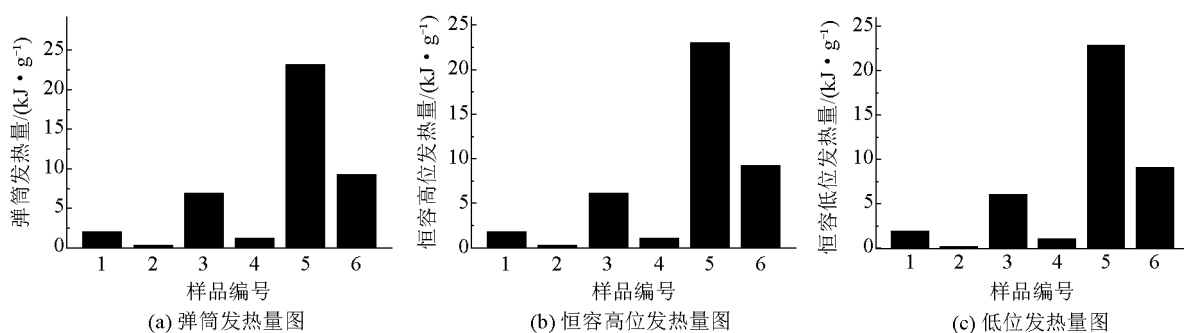


图2 煤矸石样品弹筒发热量

由图2可以看出,5号样品的发热量值最高,为23.3 kJ/g;1号、2号和4号样品的发热量值较低,分别为2.1 kJ/g、0.4 kJ/g、1.3 kJ/g,而3号和6号样品发热量分别为5.4 kJ/g、9.3 kJ/g,处于5~10 kJ/g之间。

对煤矸石发热量利用途径进行分析后发现,1号、2号和4号样品的发热量值很低,可作为建材原料,比如混凝土骨料、水泥的混合材料,也可用于复垦采煤塌陷区和回填矿井采空区;3号样品的发热量值为2.09~6.27 kJ/g,热值较低,可以考虑生产水泥、砖等建材制品;5号和6号样品的热值较大,可以考虑用作混合燃料发电等用途。

2.2.3 煤矸石的灰分含量

煤矸石灰分是煤炭在一定温度充足氧气条件下完全燃烧后的固体残渣,测定灰分含量即测定氧化物残渣所占的质量分数(即重量百分比),煤矸石其灰分与煤的发热量有很大关联。煤矸石样品灰分含量如图3所示。

由图3可以看出,煤矸石样品中的灰分含量值

从30%~90%不等,其中5号样品的灰分含量较低,为33.16%,其余5个样品的灰分含量均在64%以上。

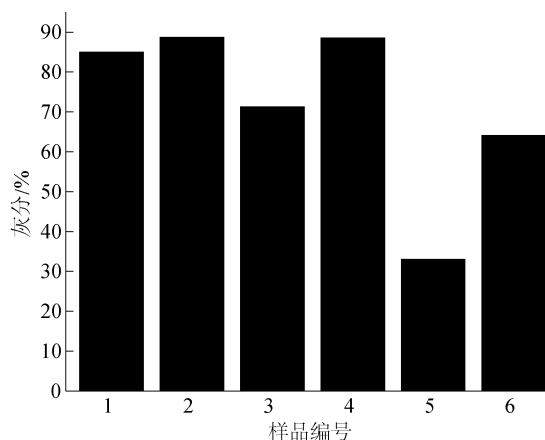


图3 煤矸石样品灰分含量

2.2.4 煤矸石的重金属含量

煤矸石的重金属含量也是煤矸石利用途径的重

要衡量标准之一,主要测定了样品中所含的砷、镉、铬、铅、汞这5种重金属的含量,测定结果见表3。

表3 煤矸石样品重金属含量 mg/kg

| 样品 | 铅 | 砷 | 铬 | 镉 | 汞 |
|-----|------|------|------|-----|------|
| 样品1 | 8.9 | 27.3 | 48.3 | / | / |
| 样品2 | 5.7 | 14.3 | 48.5 | 0.8 | 44.6 |
| 样品3 | 11.0 | 43.1 | 95.8 | / | / |
| 样品4 | 30.5 | 40.8 | 74.9 | / | / |
| 样品5 | 9.5 | 13.9 | 27.4 | 0.2 | / |
| 样品6 | 17.4 | / | 30.3 | 0.2 | / |

由表3可以看出,煤矸石样品中铅含量多数低于20 mg/kg,只有4号样品中的铅含量相对较高,其值分别为30.5 mg/kg;煤矸石样品间砷含量值差别较大,其中6号样品中无法检出砷,而3号和4号样品的砷含量则较高,其值分别为43.1 mg/kg和40.8 mg/kg,其余样品中的砷含量处于0~30 mg/kg之间;煤矸石样品的铬含量均低于100 mg/kg,其中,3号样品的铬含量相对较高,其值为95.8 mg/kg;对于煤矸石样品的镉含量,其值均低于0.8 mg/kg,其中1号、3号和4号样品中的镉含量太低,而无法检出。样品中的汞含量只有2号样品检测为44.6 mg/kg,其余5个样品均无法检出。

煤矸石用于复垦种植、制备肥料、改良土壤时对重金属含量有严格的要求,煤矸石里的重金属元素随着时间的增加缓慢浸出,其重金属含量越高,用于这3种用途时潜在环境风险越大。

2.2.5 煤矸石的水分含量

煤矸石用以制备建筑材料如水泥、烧制砖等对水分有较高要求^[12],煤矸石样品水分含量如图4所示。

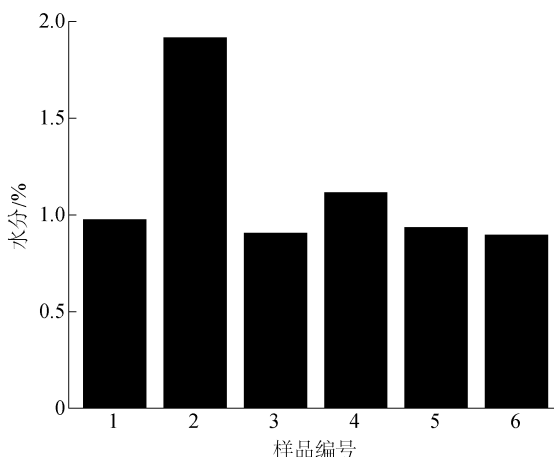


图4 煤矸石样品水分含量

由图4可以看出,煤矸石样品水分含量较低,所有样品的水分含量均低于2%。2号样品水分含量最高,达到1.92%,其他样品水分含量均在1%左右。

当煤矸石样品满足灰分 $\leq 85\%$ 、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时,可以用以制取微生物肥料。除1号、2号和5号外,其他样品的灰分含量低于85%,所有样品水分含量均低于2%。结合煤矸石重金属含量分析,除2号外的其他样品符合全汞含量要求;6号样品中无法检出砷,1号、2号和5号样品中的砷含量处于0~30 mg/kg之间;煤矸石样品的铬含量均满足 ≤ 150 mg/kg的要求;此批煤矸石样品的镉含量均低于3 mg/kg;样品全部满足全铅含量 ≤ 100 mg/kg;综上所述,3号和6号样品满足以上条件要求,可以用来制备微生物肥料。

2.2.6 煤矸石含碳量

含碳量是煤矸石基础性质的一种,也是煤矸石综合利用过程中的重要评判标准,且与煤矸石发热量呈正相关。通常情况下按含碳量可以将煤矸石分为4类煤矸石,即含碳量小于4%为一类煤矸石,含碳量处于4%~6%之间为二类煤矸石,含碳量在6%~20%之间为三类煤矸石,四类煤矸石其含碳量大于20%^[13]。煤矸石样品含碳量如图5所示。

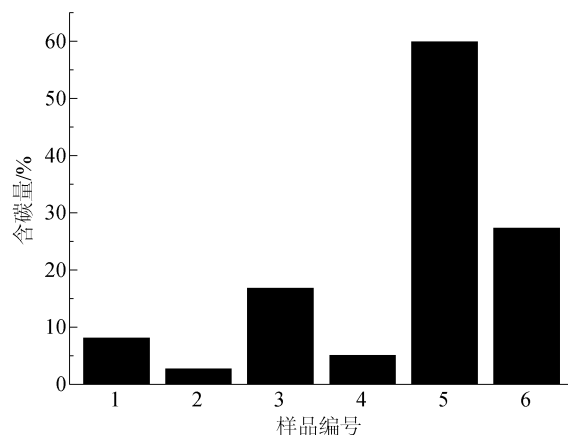


图5 煤矸石样品含碳量

由图5可以看出,煤矸石样品间含碳量差别较大,2号和4号的含碳量最低,分别为2.7%和5.04%,而5号和6号样品则含碳量相对较高,为59.9%和27.3%。

煤矸石代粘土烧制硅酸盐水泥熟料时,一般采

用三类煤矸石,尽量不用砂岩和砂质泥岩。水泥熟料的成分可以用不同原料、不同比例进行混合,比如煤矸石、石灰石等原料添加不同比例进行配置,所以对煤矸石的成分不作具体精确的要求,因此,1号和3号煤矸石样品可以用来代粘土烧制硅酸盐水泥熟料。

煤矸石利用途径中用作生产硫铝酸盐水泥原料的要求是三类煤矸石,且三氧化二铝的含量大于28%。根据图5分析符合三类煤矸石的是1号和3号,根据表2可知除了3号样品外,其他的煤矸石样品均符合三氧化二铝的含量大于28%的要求。综合以上要求,只有1号样品能够满足生产硫铝酸盐水泥的煤矸石的性质要求。

当煤矸石样品满足以下条件时,可以用于制取氟铝酸盐水泥:一般要求是三类煤矸石,或采用中、高铝煤矸石,当铝含量过低时,也可以加入适量的矾土进行调整。由前面的检测分析可知,3号和6号样品属于三类煤矸石;除6号外其余样品均属于中、高铝样品。综合以上研究,同时满足以上2个条件的样品为1号,因此1号样品可以用来生产氟铝酸盐水泥。

煤矸石生产煤矸石瓷质砖首先要求是粘土质煤矸石,且铁、硫和含碳量均较低^[14],煤矸石尽量用三类煤矸石,因此1号样品也满足生产煤矸石瓷质砖的要求。

当煤矸石的含碳量达到20%以上时,属于四类煤矸石,其发热量较高,一般可用作燃料。由煤矸石样品的含碳量分析可知,所研究的煤矸石样品中,5号和6号样品的含碳量超过了20%,因此可以作为燃料进行使用。

2.2.7 煤矸石的全硫量

煤矸石中全硫量较高时,可以将煤矸石用作硫精矿回收,且不适宜用作混合燃料和煅烧建筑材料,煤矸石中硫元素会在煅烧过程中生成 SO_2 ,随着废气排放至外界。用于燃料和煅烧建筑材料过程中,全硫率越低,排放到大气中的 SO_2 污染物越少,其带来的环境污染风险越小。煤矸石样品全硫量如图6所示。

由图6可以看出,煤矸石样品全硫含量较低,只有3号样品的全硫含量高于6%,达到了7.84%,其余大部分低于1%。

当煤矸石中全硫的含量在6%以上时,按照煤矸石用于回收硫精矿的技术要求,可以用来回收硫

精矿。煤矸石样品中3号样品的全硫含量高于6%,可以符合此项用途的要求。

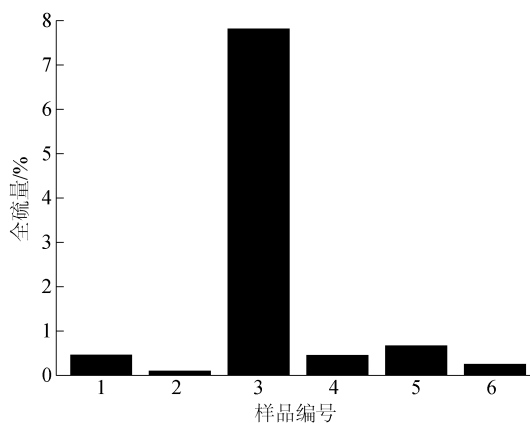


图6 煤矸石样品全硫量

2.2.8 煤矸石的烧失率

烧失率又称为灼减量,是指坯料在充分燃烧后物量的损失,主要包括煤矸石中的有机杂质,烧成过程中除去的结晶水、碳酸盐分解出的 CO_2 ,以及硫酸盐分解出的 SO_2 。烧失率大的煤矸石,烧成制品的收缩率就愈大,还易引起变形、缺陷等,不适合制备建筑材料及制品。煤矸石样品烧失率如图7所示。

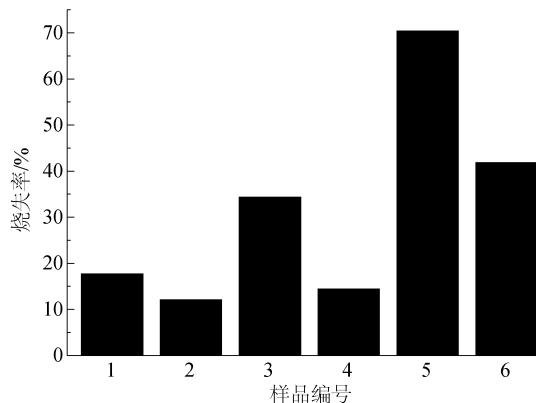


图7 煤矸石样品烧失率

由图7可以看出,所有样品的烧失率均高于10%,其中5号样品的烧失率值高达70.6%。由分析可知,烧失率越高,越不适于制备需要烧制的建筑材料及制品。因此综合分析5号样品含碳量高、全硫率低、烧失率高,最佳利用途径为燃料。

2.3 粉煤灰实验结果与分析

2.3.1 粉煤灰的化学组成

我国粉煤灰种类繁多,由于燃料种类和燃烧方

式的不同,不同种类粉煤灰化学组成会有所不同,

粉煤灰样品主要化学成分含量如图8所示。

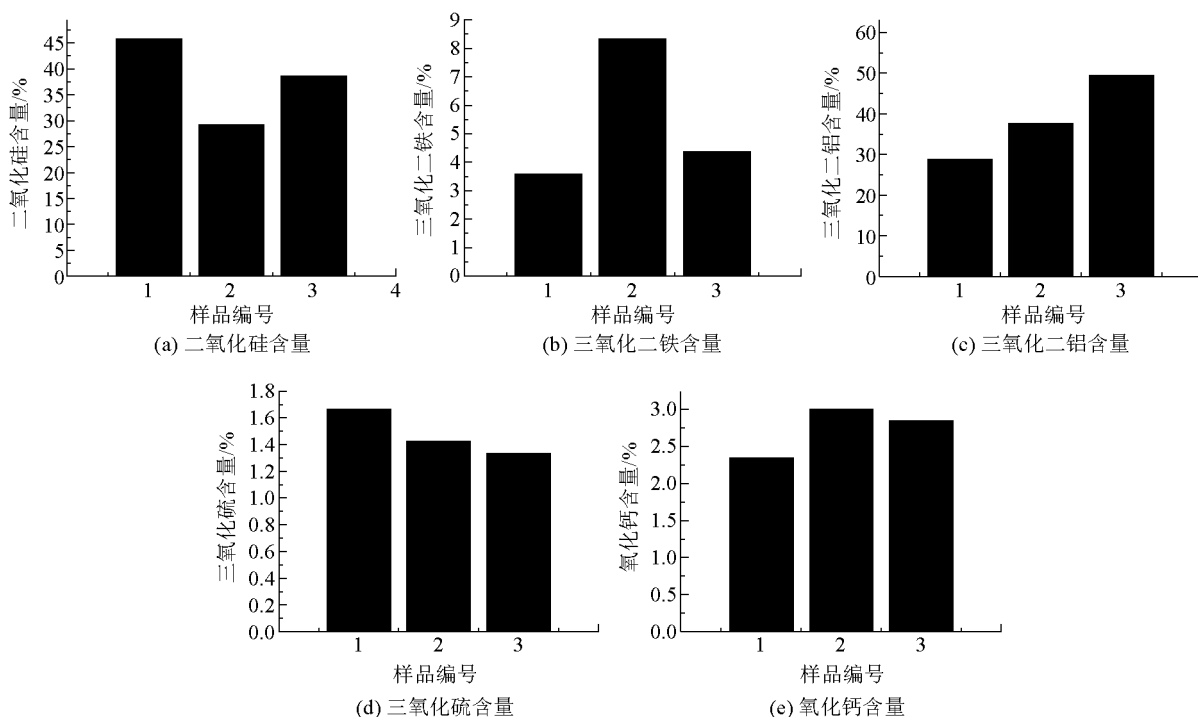


图8 粉煤灰样品主要化学成分含量

由图8(a)可以看出,粉煤灰样品中二氧化硅含量分别为45.81%、29.32%和38.70%;由图8(b)可以看出,此次研究的粉煤灰样品中的三氧化二铁含量均超过了2%,其中2号样品中的三氧化二铁含量较高,其值为8.37%;综合分析图8(a)和图8(c)可知,粉煤灰样品中二氧化硅和三氧化二铝含量之和均超过了70%;由图8(d)可以看出,粉煤灰样品中三氧化硫含量均低于2%,其值分别为1.67%、1.43%和1.34%;由图8(e)可以看出,粉煤灰样品

中的氧化钙含量均相对较低,因此此次研究的山西地区粉煤灰样品均属于低钙粉煤灰。

2.3.2 粉煤灰重金属含量检测结果

粉煤灰用作生产农肥及改良土壤时,为防止粉煤灰对土壤、农作物、地下水、地面的污染,保障农牧渔业生产和人体健康,要符合国家环境保护局于1987年颁布《农用粉煤灰中污染物控制标准》(GB8173-1987)。粉煤灰样品的重金属含量检测结果见表4。

表4 粉煤灰样品的重金属含量检测结果

| 样品 编号 | 重金属含量/(mg·g ⁻¹) | | | | | | |
|----------|-----------------------------|----------|----------|----------|---------|---------|----------|
| | 镍 | 砷 | 镉 | 铬 | 汞 | 铅 | 铜 |
| 1 | 0.003 50 | — | — | 0.003 00 | 0.001 5 | — | — |
| 2 | 0.028 75 | 0.010 75 | 0.000 25 | 0.018 75 | 0.000 5 | 0.037 5 | 0.087 25 |
| 3 | — | — | — | — | — | — | — |

由表4可以看出,由于粉煤灰中重金属含量均低于农用粉煤灰重金属污染物控制标准,因此粉煤灰溶出的重金属量肯定不会超过农用粉煤灰中污染物控制标准。

2.3.3 粉煤灰水分含量检测结果

粉煤灰的水分含量在制备需要烧制的建筑材

料,比如水泥混合材料、粉煤灰烧制砖时有一定影响,水分越少,在制备过程中越有利;粉煤灰用作化肥时含水量越低越好,防止结块和失效。粉煤灰样品水分含量如图9所示。

由图9可以看出,粉煤灰样品水分含量较低,其值分别为1.25%、2.7%和0.6%。

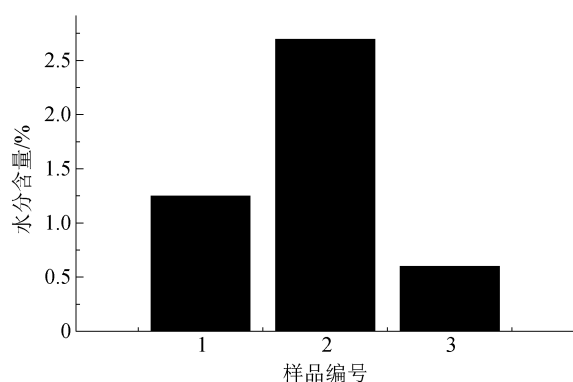


图9 粉煤灰样品水分含量

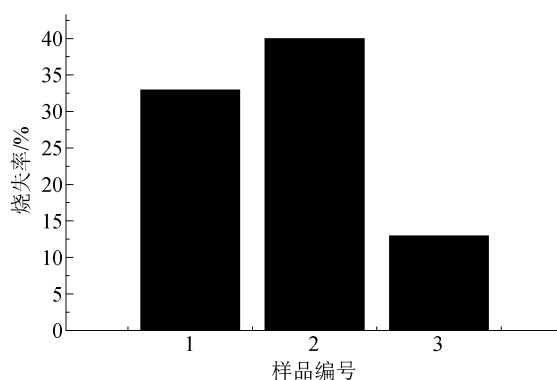


图11 粉煤灰样品烧失率检测结果

2.3.4 粉煤灰含碳量检测结果

粉煤灰的含碳量在用作制备建筑材料、工程回填、肥料时有明确要求，例如对于粉煤灰烧结型陶粒，含碳量应处于5%~8%，如低于5%应加精炭助燃；作为回填材料的粉煤灰应选用含碳量最低的为宜，含碳量达15%以上的粉煤灰，其适应性应通过试验来确定；作为磁化复合肥料时，含碳量 $\leq 15\%$ 。粉煤灰样品含碳量检测结果如图10所示。

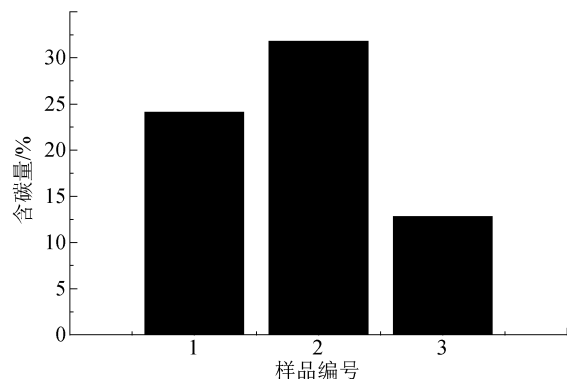


图10 粉煤灰样品含碳量检测结果

由图10可以看出，粉煤灰样品含碳量相对较高，其值均超过了10%。

2.3.5 粉煤灰烧失率检测结果

粉煤灰的烧失率对于粉煤灰制备建筑材料方面有巨大的影响，特别是需要经过烧制过程的建筑材料，影响成品的外观形态、密度等物化性质。潞安粉煤灰样品烧失率检测结果如图11所示。

由图11可知，潞安粉煤灰样品的烧失率较高，均高于10%，只有3号样品烧失率低于15%，1号和2号样品烧失率较高，达到了30%以上，分别为32.97%和40.05%。

1号、2号和3号煤灰烧失率均较高，含碳量高于10%，因此山西地区粉煤灰不适于做混凝土掺料、水泥混合材、硅酸盐制品、砂浆原料、回填材料、泡沫绝热材料、粉煤灰三渣，一般来说如此高的烧失率也不适合做陶质材料，重金属等污染物含量低于农用粉煤灰中污染物的控制标准值，可考虑农用；也可以进行提铝、作填料、水处理剂或者其他对烧失量要求不严格的精细用途，还需要进一步论证。粉煤灰烧失率较高，可能是因为窑炉燃烧效果不好导致的，为了使粉煤灰能够获得更广泛的用途，建议对窑炉进行技术改造。

3 建议

煤基固废本身的性质对利用途径的影响较大，在选择合适的利用方案时需要考虑其物理化学性质和环境污染风险，尽量提高煤基固废的利用率，减小环境污染。通过对山西省潞安矿区煤矸石化学组成、矿物组成、发热量、重金属含量、灰分含量、水分含量、含碳量和全硫量等物理化学性质进行检测，结合煤矸石综合利用的总体原则和对环境污染风险的考虑，对其结果进行深入分析，在以上分析基础上，可得出以下结论：

1号样品适用于烧制硅酸盐水泥熟料、制硫铝酸盐水泥、制氟铝酸盐水泥，制瓷质砖；2号样品可成为制作高级陶瓷、煅烧高岭土及分子筛的原料，合成堇青石、赛隆（Sialon）、莫来石；3号样品可用于烧制硅酸盐水泥熟料，制瓷质砖、制劈离砖，回收硫铁矿；4号样品可作混合材磨制各种水泥，制作高级陶瓷，煅烧高岭土及分子筛的原料；5号样品可作为锅炉燃料；6号样品适用于煤矸石发电。6种煤矸石样品基本均可以作为高分子

塑料和橡胶的添加剂,但是在这类煤矸石高附加值利用途径下消耗煤矸石量较少,成本较高且暂时无大量投入工业生产。总体来说,山西地区大部分煤矸石适合制备水泥、建筑材料,部分煤矸石适合回收硫铁矿、制作高级陶瓷、制备分子筛、用作燃料和发电材料。

山西潞安矿区粉煤灰不适于做混凝土掺料、水泥混合材料、硅酸盐制品、砂浆原料、回填材料、泡沫绝热材料、粉煤灰三渣和陶制材料,适合做填料、农用、提铝,也可用于制备水处理剂和其他高附加值材料。

4 结论

通过对山西省典型煤电基地潞安矿区煤矸石和粉煤灰综合利用途径进行深入的研究,对煤矸石和粉煤灰样品化学组成、矿物组成等物理化学性质进行了检测和分析,结合煤基固废综合利用的总体原则和应用过程中对环境污染风险的考虑,选择适合不同物理化学性质的煤矸石的利用途径和优先发展产业链。结合煤矸石固废物化成分性质与资源化利用的关系,在分析山西省潞安矿区煤矸石和粉煤灰物化成分的基础上,提出了适合山西省煤基固废发展的综合利用途径,建议以绿色技术创新实现山西省煤基固废绿色发展。

在潞安矿区煤矸石利用部分,积极发展煤矸石制超细高岭土、水泥、建筑材料等产品,鼓励低热值煤机组掺烧煤矸石综合利用发电,积极开展煤矸石多元素、多组分梯级利用,推进煤矸石高值化利用,提取有用矿物元素,重点研发煤矸石制作高级陶瓷、制备分子筛等高附加值产品。在潞安矿区粉煤灰利用部分,开发应用粉煤灰填料技术,推动粉煤灰有用组分提取及农业领域应用;推广粉煤灰分选和粉磨技术,加强精细化、高科技化产品的研发,推广粉煤灰分离提取高附加值产品,推动高铝粉煤灰提取氧化铝及其配套项目建设。

参考文献:

- [1] TAO S, BI Wan X, HUI Sheng S. The evolution of coal gangue (CG) - calcium hydroxide (CH) - gypsum - H_2O system [J]. Materials & Structures, 2008, 41 (7): 1307-1314.
- [2] ZUO Pengfei. Comprehensive Utilization of Coal Gangue [J]. Coal Technology, 2009, 28 (1): 186-189.
- [3] Stracher G B, Taylor T P. Coal fires burning out of control around the world: thermodynamic recipe for environmental catastrophe [J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 59 (1/2): 7-17.
- [4] Pone J, Hein K, Stracher G B, et al. The spontaneous combustion of coal and its by-products in the Witbank and Sasolburg coalfields of South Africa [J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 72 (2): 124-140.
- [5] 王鹏涛. 煤矸石综合利用的现状及其存在的问题研究 [J]. 科学技术创新, 2019 (16): 187-188.
- [6] 甄强, 郑锋. 煤的伴生资源煤矸石的综合利用 [J]. 自然杂志, 2015, 37 (2): 121-128.
- [7] YU L J, FENG Y L, YAN W. The Current Situation of Comprehensive Utilization of Coal Gangue in China [J]. Advanced Materials Research, 2012, 524-527: 915-918.
- [8] Paoli L, Guttova A, Grassi A, et al. Biological effects of airborne pollutants released during cement production assessed with lichens (SW Slovakia) [J]. Ecological Indicators, 2014, 40 (5): 127-135.
- [9] ZHOU C, LIU G, WU S, et al. The environmental characteristics of usage of coal gangue in brick-making: A case study at Huainan, China [J]. Chemosphere, 2014, 95: 274-280.
- [10] 孟凡凤, 张雁, 张选, 等. 内蒙古西部地区煤矸石路用性质试验研究 [J]. 内蒙古农业大学学报 (自然科学版), 2012, 33 (1): 174-178.
- [11] 王瑛彤, 李佳, 胡浩, 等. 利用吉林省工业固废资源制备地质聚合物方法浅析 [J]. 农业与技术, 2015, 35 (15): 3-4.
- [12] 杨旭, 周家喜. 贵州遵义地区煤矸石元素地球化学特征及其综合利用信息 [J]. 矿物学报, 2013, 33 (2): 189-193.
- [13] Samiksha S, Parul P, Rachana S, et al. Heavy Metal Tolerance in Plants: Role of Transcriptomics, Proteomics, Metabolomics, and Ionomics [J]. Frontiers in Plant Science, 2016 (6): 1143.
- [14] HU C M, WANG L F, LIU H L, et al. Research on Coal Gangue Being Backfill Material in Taiyuan Region [J]. Advanced Materials Research, 2012, 374-377: 792-798.

(责任编辑 王雅琴)