

煤炭固体废物资源化利用

邓寅生 有 为 编 著
李毓琼 张国霞 徐奉章

91

45

煤 炭 工 业 出 版 社

煤炭固体废物资源化利用

邓寅生 有 为 编 著
李毓琼 张国霞 徐奉章

煤炭工业出版社

内 容 提 要

全书共十二章。书中概要介绍了煤炭固体废物的来源与排放量、污染途径与危害,以及“资源化”应遵循的原则;详细介绍了煤矸石的性能与分类、资源评价方法、煤矸石作低热值燃料、生产建筑材料和化工产品,以及煤矸石在其它方面的利用;阐述了粉煤灰的性能、分选,以及粉煤灰在建筑材料、建筑工程及其它方面的资源化利用。

本书可供煤炭、建筑、材料、建筑化学等工业,以及环境保护部门和从事煤矸石、粉煤灰综合利用的单位中有关科技人员参考。

煤炭固体废物资源化利用

邓寅生 有为 李毓琼 张国霞 徐奉章 编著

责任编辑:宋 德 淑

*

煤炭工业出版社 出版发行

(北京安定门外和平里北街 21 号)

北京地质印刷厂 印刷

*

开本 787×1092mm^{1/16} 印张 11

字数 265 千字 印数 1—1000

1997 年 11 月第 1 版 1997 年 11 月第 1 次印刷

ISBN 7-5020-1542-6/X752

书号 4311 定价:16.80 元

前 言

煤炭是人类赖以生存的主要能源之一。1995年世界煤炭产量达35亿t。我国是世界第一产煤大国,1995年煤炭产量达13.6亿t;同时也是煤炭消费大国,1995年一次能源消费总量达12.9亿t标准煤,居世界第二位。然而在煤炭的生产和消费过程中却排放出大量的固体废物,对人类的生存环境,对社会和经济的可持续发展带来极大的危害。煤矸石是在煤炭生产与加工过程中排出的废弃岩石;粉煤灰是在煤炭燃烧过程中从烟道气体中收集的粉末,主要由燃煤(包括煤矸石)电厂排放。二者构成了煤炭固体废物的主体。目前我国煤炭固体废物积存总量约28亿t,其中煤矸石约20亿t,粉煤灰(渣)约8亿t,且每年正以2.4亿t的速度递增。煤炭固体废物是排放量和积存量最大、危害最甚的一种固体废物,同时也是目前资源化研究较深入、利用较有成效、急待开发更多新的利用途径并大幅度提高利用率的一种固体废物。

煤炭固体废物弃之为废,危害极大;用之为宝,效益显著。它是“放错了位置的资源”、“多能的资源”。在资源日趋紧缺的形势下,加强煤炭固体废物资源化研究,大力进行煤炭固体废物资源化利用,具有十分重要的意义。撰写本书的目的在于:帮助从事实际工作的读者较全面地了解煤炭固体废物资源化利用的概况和经验,以便有选择、有目的地借鉴;提出建立“煤炭固体废物资源化利用”这一工程技术分支学科的基本架构设想。本书取材于国内外有关煤炭固体废物综合利用的书刊、杂志以及作者近年来从事煤炭固体废物资源化利用的研究成果。

全书共十二章。第一章概要介绍了煤炭固体废物的来源、排放量、污染途径、危害、资源化利用现状及应遵循的原则;第二至第七章介绍了煤矸石的性能、分类、资源评价方法,煤矸石作低热值燃料、生产建筑材料和化工产品,以及在其它方面的资源化利用;第八至第十二章介绍了粉煤灰的性能、分选,粉煤灰在建筑材料、建筑工程及其它方面的资源化利用。

全书由邓寅生、有为主编。邓寅生承担了第二、六章及第三、五、七章的部分编著工作;有为承担了第一章及第三、七、九章的部分编著工作;李毓琼承担了第八、十二章及第九、十章的部分编著工作;张国霞承担了第四章及第三、五、十章的部分编著工作;徐奉章承担了第十一章及第五、七、十章的部分编著工作。最后,邓寅生统筹了全部书稿。

在编写过程中,承平顶山煤业集团公司齐郁周高级工程师,焦作工学院葛宝勋、康继武等教授,宁超、尹国勋、张玉贵等副教授,张汉瑞高级工程师和孙俊民博士等给予了大力支持,提出了不少宝贵意见,在此致以深切的谢意。

由于我们的学术水平不高,掌握的资料有限,加之时间仓促,谬误之处在所难免,希望读者批评指正。

编著者
1997年7月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 煤炭固体废物的来源与排放量	(1)
第二节 煤炭固体废物的污染途径与危害	(2)
第三节 煤炭固体废物“资源化”研究与利用概况以及“资源化”应遵循的原则	(7)
第二章 煤矸石的性能与分类	(10)
第一节 煤矸石的物质组成	(10)
第二节 煤矸石的热值	(13)
第三节 煤矸石的活性	(14)
第四节 煤矸石的分类	(17)
第三章 煤矸石资源评价方法	(22)
第一节 煤矸石资源积存量的测算	(22)
第二节 煤矸石的采、制样方法	(24)
第三节 煤矸石的性能测试	(27)
第四节 煤矸石的资源潜力评价	(39)
第四章 煤矸石作低热值燃料	(40)
第一节 煤矸石燃烧时的能量转换效果	(40)
第二节 燃用煤矸石供热、发电的燃烧设备	(41)
第三节 煤矸石成型燃料	(43)
第五章 利用煤矸石生产建筑材料及其制品	(44)
第一节 煤矸石砖	(44)
第二节 煤矸石水泥	(49)
第三节 煤矸石轻集(骨)料	(56)
第四节 煤矸石轻集料混凝土小型空心砌块	(60)
第五节 煤矸石加气混凝土	(62)
第六节 以煤矸石为原料烧制陶瓷制品	(64)
第六章 利用煤矸石制取化工产品	(71)
第一节 制取聚合氯化铝、硅酸钠及硫酸铝	(71)
第二节 合成系列分子筛	(75)
第三节 提取微量元素	(82)
第四节 生产农肥	(84)
第五节 生产工业填料	(86)
第七章 煤矸石在其它方面的利用	(90)
第一节 制取硅钛氧化铝与铝硅系合金	(90)
第二节 生产岩棉	(92)
第三节 生产铸造型砂	(93)
第四节 合成碳化硅超细微粉	(95)
第五节 复垦	(97)

第六节	工程填筑与矿井回填	(99)
第八章	粉煤灰的性能	(105)
第一节	粉煤灰的化学成分及颗粒组分特征	(105)
第二节	粉煤灰的物理性质和品质指标	(109)
第三节	粉煤灰的活性	(111)
第四节	粉煤灰资源评价方法	(113)
第九章	粉煤灰的分选	(115)
第一节	湿法分选	(115)
第二节	干法分选	(118)
第十章	粉煤灰生产建筑材料	(120)
第一节	粉煤灰水泥	(120)
第二节	粉煤灰加气混凝土	(129)
第三节	粉煤灰砖	(132)
第四节	粉煤灰烧制釉面墙地砖	(135)
第五节	粉煤灰陶粒	(137)
第六节	粉煤灰砌块	(138)
第十一章	粉煤灰在建筑工程中的应用	(140)
第一节	粉煤灰砂浆	(140)
第二节	粉煤灰混凝土	(144)
第十二章	粉煤灰在其它方面的利用	(146)
第一节	粉煤灰在交通、水利工程中的应用	(146)
第二节	粉煤灰在农业上的应用	(151)
第三节	粉煤灰井下注浆灭火及矿井回填	(157)
第四节	粉煤灰的精细利用	(159)
参考文献	(168)

第一章 绪 论

第一节 煤炭固体废物的来源与排放量

固体废弃物简称固体废物或废物,是指在人类的生产与生活活动中产生的一般不再具有原使用价值而被丢弃的固体状和泥状物质。煤炭固体废物是指在煤炭的生产和消费过程中产生的固体废物,简称煤炭固体废物。煤炭固体废物是排放量最大的工业固体废物,具有排放量大、分布广、呆滞性大,对环境污染种类多、面广、持续时间长的特点。其中,排放量最大最集中的是煤炭工业的煤矸石和燃煤电厂的煤灰渣。本书所指的煤炭固体废物,就其来源有两种:煤矸石和粉煤灰。煤矸石是指在煤矿建井、采煤与原煤洗选过程中产生的废弃岩石;粉煤灰是指燃煤电厂燃煤发电时从烟道气体中收集的粉末。

在本书中不至于引起术语混乱的情况下,将煤炭固体废物简称为固体废物或固体废物。

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国,煤炭固体废物的排放量占全国工业固体废物排放量的约 35%。因此加强对煤炭固体废物的研究,大力开展煤炭固体废物的资源化利用,就具有相当重要的意义。

一、煤矸石的来源与排放量

煤矸石作为煤炭工业废渣,伴随着煤矿生产建设的发展被排放。它们有的是在煤矿建井时期被排放的,有的是在煤采出过程中被排放的,有的是在矿井改扩建时被排放的,还有的则是在原煤洗选过程中被排出的。它们或来自所采煤层的顶板、底板与夹层,或来自运输大巷、主井、副井和风井所凿穿的岩层,即主要来源于相关的煤系地层中的沉积岩层。在我国,煤矸石大部分自然堆积贮存,堆放于农田、山沟、坡地,且多位于煤矿工业广场附近,受地形限制堆积形状复杂,多近似呈圆锥体,堆积高度从几十米至 100 多米,矮者如堆,高者象山,故俗称矸石堆或矸石山。

到 1996 年,我国历年积存的煤矸石总量约为 20 亿 t,侵占土地约 10 万亩,平均占地 0.5 亩/万 t 矸石,且正以每年大约排矸 1.4 亿 t,新增占地 7000 亩的速度递增,随着煤炭工业的发展,预计到 2010 年年排矸量将达 2 亿 t,年新增占地也将接近 10000 亩。由于各煤产地的煤层形成地质环境、赋存地质条件、开采技术条件及所采用的开采方法差别较大,各地煤矸石的排出率也不相同,一般为原煤产量的 8%~20%,平均约为 12%。鉴于我们既要逐渐增加煤炭产量、提高煤的质量,同时又必须达到空气洁净要求的标准,今后煤矸石的排出率将会越来越高。

二、粉煤灰的来源与排放量

我国是世界第二大电力生产国,1995 年全国总发电量为 10077 亿 kW·h(亿度),其中火力发电占全国总发电量的约 69%。燃煤电厂一般使用煤粉炉为燃烧装置。发电过程中,将煤磨细成 $-100\mu\text{m}$ 的细粉,用预热空气喷入炉膛悬浮燃烧,产生高温烟气,煤炭中的灰分一部分变成粉尘进入烟道气中,通过除尘器被捕集而得粉煤灰(也称飞灰),由于除尘器效率仅 80%~90%,细灰从烟囱直接逸入大气,称为飘灰;少量煤粉粒子在燃烧过程中,由于熔融碰

撞, 粘结成块, 沉至炉底, 成为底灰(也称炉渣)。粉煤灰占灰渣总量的 80%~90%, 炉渣占 10%~20%, 平均每发 1 度电产生灰渣 0.1584kg。从 80 年代起, 为了开展煤矸石、中煤与石煤的综合利用, 我国煤炭系统相继建设了一些煤矸石、煤泥等低热值燃料电厂, 到 1995 年底已建成煤矸石电厂 64 座, 装机总容量 768MW。煤炭工业部计划在“九五”期间建设一批坑口电厂与煤矸石、中煤等低热值燃料电厂, 新增发电能力 2100MW。煤矸石电厂一般使用沸腾炉为燃烧装置, 发电时除了产生粉煤灰、飘灰和底灰之外, 还产生直径约 2cm 的片状矸石渣, 这种电厂排放的灰渣中, 粉煤灰占灰渣总量的 30%~70%, 矸石渣占 30%~70%, 平均每发 1 度电产生灰渣 1.1806~1.5044kg。中煤发电厂一般使用煤粉炉为燃烧装置, 灰渣排放与燃煤电厂相似, 粉煤灰占灰渣总量的 80%~90%, 炉渣占 10%~20%, 平均每发 1 度电产生灰渣 0.1809~0.3833kg。

煤灰渣的收集包括烟气除尘和底灰除渣两个系统。煤灰渣的排输分为湿法和干法两种方法。湿排是通过管道和灰浆泵组成的排灰系统, 用高压水力输送到贮灰场或江、河、湖、海。湿法又分为灰渣分排和灰渣混排。目前我国绝大多数的燃煤电厂都采用湿法排输, 且以灰渣混排为主, 而煤炭系统的煤矸石电厂主要采用灰渣分排法排输灰渣, 排粉煤灰用湿法, 排燃烧过的矸石渣用干法。表 1—1 列出了 1991 年我国电力系统 6MW 以上燃煤电厂灰渣排输的基本情况。

表 1—1 1991 年电力系统煤灰渣排输情况

项 目	数 量	所占比例 %	项 目	数 量	所占比例 %
排灰渣总量	7483 万 t	100.00	湿排粉煤灰量	6299 万 t	84.18
排粉煤灰总量	6554 万 t	87.59	干排粉煤灰量	255 万 t	3.41
排炉渣总量	929 万 t	12.41	灰渣分排锅炉数	349 台	30.53
排入灰场灰渣量	6049 万 t	80.84	灰渣混排锅炉数	794 台	69.47
排入江河灰渣量	356 万 t	4.76	贮灰场占地	28.4 万亩	—

到 1995 年底, 全国累计贮存煤灰渣约 8 亿 t, 占地约 30 万亩, 其中约 90% 为粉煤灰。现在全国每年排灰渣总量约 1 亿 t。预计到 2000 年, 贮煤灰渣将达 11 亿 t, 占地将突破 40 万亩。煤炭系统所属电厂年排放煤灰渣约 640 万 t, 相当于全国电力系统年排放煤灰渣总量的 6.4%, 但由于所使用的燃料及燃烧制度与电力系统差别较大, 排出的灰渣品质较差, 综合利用难度较大, 不能照搬电力系统的技术和经验。

第二节 煤炭固体废物的污染途径与危害

一、煤炭固体废物的污染途径

我国煤炭工业、电力工业是固体废物的主要发生源, 是城、乡环境的主要污染源。煤矸石、粉煤灰是两种排放量最大的工业固体废物, 它们含有多种化学成分与有机质, 处理处置不当, 会形成化学物质型污染, 通过不同途径危害人体健康, 其污染途径如图 1—1 所示。

二、煤炭固体废物的危害

煤炭固体废物具有排放量大, 分布广, 矿物组成、化学成分复杂, 堆放形式自然、多样的特点。对我们的生存环境和条件带来很大的威胁与危害, 主要表现在以下几个方面:

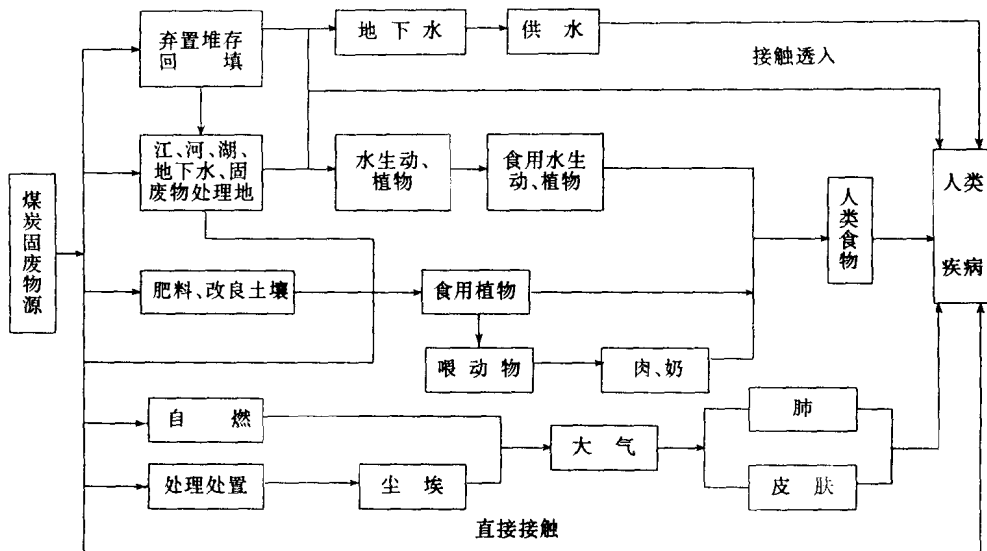


图 1-1 煤炭固体废物化学物质型污染致病途径

(一) 侵占土地

煤炭是我国的第一能源,占能源消费总量的 70% 以上。我国发电总量的 70% 由燃煤电厂供给。在国家现代化进程中必须有足够的能源保证,在大力发展煤炭和电力生产的同时就必然相伴产生大量的煤炭固体废物。由于种种原因煤炭固体废物在我国综合利用率还比较低,1995 年煤矸石利用率仅 40%,粉煤灰利用率仅 42%,这样就必须占用大量土地堆放它们。

截止 1995 年,我国煤炭固体废物历年累计堆放量高达 28 亿 t,侵占土地 40 万亩。其中,煤矸石积存约 20 亿 t,堆放占地约 10 万余亩,粉煤灰渣 8 亿 t,占地 30 万亩。压占的土地不少是可耕种的农田,这无疑加剧了我国人口多,可耕地资源短缺的紧张局面。例如,平顶山矿区开发的短短 40 年中,仅平煤集团总公司所属煤矿及选煤厂排放煤矸石山 31 座,矸石积存量 3900 万 t,占地 1470 亩,其中 77.5% 为可耕地,按当地平均种植水平,每年少收获粮食约 62.6 万 kg,相当于 1500 多人的粮食占有量。

煤炭、电力工业还要大力发展,排放的煤矸石和煤灰渣会越来越多,压占的土地也必将越占越多,预计到 2000 年煤矸石和煤灰渣的堆放占地将达 53 万亩,因此必须高度重视这个问题。

(二) 污染大气

当前对我国大气环境造成污染的最主要、最具普遍影响的污染物有五种:飘尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳和总氧化剂。煤炭固体废物在堆放及处理过程中不同程度地排放出这五种污染物,有的地区在一定时期内,其排放量还比较大,因此对大气环境的污染也比较严重。

1. 煤矸石自燃对大气环境的污染

煤矸石在满足三个条件的情况下就能发生自燃,即:(1)矸石堆(山)内要有一定的湿度和空气流通的空隙;(2)有足够的黄铁矿 $Fe[S_2]$ 的氧化作用,以产生 230℃ 以上的内在温度;

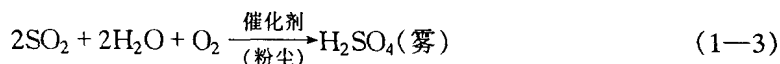
(3)有易燃的物质(如废坑木、碎煤块等)。我国的煤矸石堆放时一般未经压实,矸石颗粒之间有较大的空隙,具较高的透气透水性;许多煤层形成于还原的地质环境,生成了大量的黄铁矿;煤矸石的含碳量为5%~45%,一部分以碎煤块存在,另一部分赋存于各种泥质岩石中。这说明许多矸石山具有发生自燃的条件。

煤矸石自燃的实质是矸石山(堆)中煤的燃烧,是个氧化过程。在煤矸石自燃过程中,碳氧化成CO₂和CO,燃烧充分时主要生成CO₂,燃烧不充分则CO增多;此外,还产生游离碳(表现为黑烟)。随着温度增高,部分矸石熔融,矸石山空隙减少,供氧出现不足,CO的产生量相对增多。CO由呼吸道进入人体,易与血红蛋白(Hb)相结合生成碳氧血红蛋白(CO-Hb),阻碍血红蛋白向体内供氧,引发人的中枢神经系统和酶活性中毒,当吸入CO浓度在1200ppm以上,作用于人体1h时,可使人的神经麻痹,发生生命危险。CO₂则大部分进入大气之中,被绿色植物通过光合作用固定到有机物中,从而进入到大气二氧化碳—生活物质—大气二氧化碳的碳循环之中。大气中CO₂浓度的增加,必然会对生态平衡带来一定影响,主要是加剧了温室效应。

煤矸石中的硫分以有机硫化物和无机硫化物的形式存在。在燃烧过程中,有机硫化物分解、氧化生成SO_x,故有机硫化物称为可燃性硫化物;无机硫化物多为硫酸盐,燃烧时不分解,残存于过火矸中,此种硫化物称为非可燃性硫化物。在燃烧时,可燃性硫主要生成SO₂,只有1%~5%氧化成SO₃。其主要化学反应如下:



SO₂在干燥洁净的大气中氧化成SO₃的过程是缓慢的;但当空气中湿度较大,有颗粒物存在时,对该氧化反应具有催化作用,产生大量的SO₃。在太阳紫外线照射下,若有NO_x存在,便可发生光化学反应,生成SO₃和硫酸雾。其催化反应机理如下:

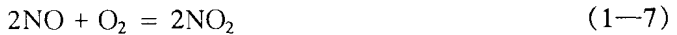


SO₂无色,但具有特殊臭味的刺激性气体。在人体吸入低浓度SO₂时,主要是刺激上呼吸道,引发气管炎等呼吸道疾病;当吸入高浓度SO₂(>100ppm)时,对呼吸道深部也有刺激作用,引起肺组织障碍、呼吸困难等严重疾病。目前还有人指出,SO₂对骨髓、脾也有刺激甚至损伤作用,还会引发生成变性血红蛋白以及破坏人的肌体内正常碳水化物的新陈代谢。当形成硫酸雾时,对呼吸道、肺泡有更强的毒性作用,其毒性比SO₂大4~20倍。1952年12月5~9日在英国伦敦发生了一次燃煤烟尘、SO₂与晨雾引发的硫酸雾事件,造成死亡4000余人。

煤矸石中的黄铁矿,在自燃过程中放出硫化氢H₂S,这是一种对人有强烈刺激作用的难闻气体,对人体的影响类似SO₂。

煤矸石自燃时生成氮氧化物NO_x。氮氧化物种类很多,它是NO、NO₂、N₂O、NO₃、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅等的总称。引起大气污染的氮氧化物主要是NO和NO₂。由燃烧过程生成的NO_x有两大类:一类是煤矸石中的各种氮化物经燃烧分解成N₂和O₂而形成的,由此生成的NO_x叫燃料NO_x(fuel NO_x);另一类是在高温燃烧下,由空气中的N₂和O₂反应生成的,由此生成的NO_x叫热NO_x(thermal NO_x)。矸石燃烧生成的NO_x主要是热NO_x,且基本上是NO,只有不到10%的NO氧化成NO₂。煤矸石燃烧生成NO_x的主要化学反应如下:





按反应式(1-4)生成的热 NO 量与燃烧温度、燃烧气体中 O₂ 的浓度以及气体在高温区停留的时间成正比。如果无光照,由 NO 氧化成 NO₂ 的速度是缓慢的;但在紫外光照射下,有碳氢化合物共同存在时,将发生光化学作用,使 NO 快速氧化为 NO₂。燃料 NO 的生成量与燃烧温度及煤矸石中含氮化合物的量成正比。当燃烧温度在 1500℃ 以上时,两种 NO_x 的产出量大量增加,而煤矸石的自燃温度一般低于这个温度。构成大气污燃的 NO_x 主要是 NO₂,它是一种对呼吸器官有刺激性的气体,急性高浓度 NO₂ 中毒可引发肺水肿,慢性中毒可引发慢性支气管炎和肺水肿,还可表现出血压降低、血管扩张、血液中生成变性血红素及神经系统麻醉等症状。近年来对动物做高浓度 NO 试验证实,有变性血红素(Met. Hb)和一氧化氮血红蛋白(NO_hb)生成,引起了人们对 NO 污染物对人体的危害的重视。

按照光化学烟雾理论,煤矸石自燃时产生的 NO_x,在有碳氢化合物参与及强太阳光作用下,发生光化学反应,生成臭氧 O₃、过氧乙酰硝酸脂 PAD 及其同系相类似的氧化物,这是一些光化学氧化剂。它们对人体的影响类似 NO_x,但比 NO_x 的危害更强。例如,臭氧的嗅阈值仅为 0.02ppm,一旦人体接触的 O₃ 浓度超过该值,如仅经过短间接接触,也会对眼睛产生刺激,引发呼吸器官疾病,浓度稍微加大(>0.25ppm)或接触时间稍长(1h 以上),就可能使受害者病情恶化。

煤矸石中含有大量的有机质,在其自燃过程中产生多种碳氢化合物。当燃烧不充分时有挥发性烃生成,它与 NO_x 同是形成光化学烟雾的重要物质,光化学反应产生一些其它的衍生物,如甲醛、丙烯醛等,都对眼睛有刺激作用。燃烧时有机质分解生成多环芳烃,其中有不少是致癌物质,如苯并(a)芘就是一种强致癌物质。美国 Carnow 等人研究结果表明,大气中苯并(a)芘浓度每增加 0.1μg/100m³,肺癌死亡率就相应升高 5%。

煤矸石在自燃过程中,除了产生上述有害气体外,还产生煤尘(也称烟尘),主要是可燃性碳氢化合物在高温下,经氧化、分解、脱氢、缩合及聚合等一系列复杂反应形成的含有炭黑、飞灰等的粒状浮游物。其中,粒径大于 10μm 者,在大气中易沉降,通常称降尘;粒径小于 10μm 者,不易沉降,称飘尘。降尘可被鼻腔和咽喉所捕集,引发各种上呼吸道疾病。飘尘对人体危害较大,它经过呼吸道沉积于肺泡,如被溶解就会侵入血液,造成血液中毒,未被溶解的飘尘有可能被细胞吸收而造成细胞破坏,侵入肺组织或淋巴结进而引起尘肺。

2. 粉尘污染

煤矸石在运输、处理和加工过程中所产生的以及由风扬起的灰尘,粉煤灰在干法排放、干灰处理和加工过程中产生的以及由风扬起的灰尘,统称为粉尘。在煤矿区,特别是我国北方矿区,遇到干燥、多风天气,常粉尘飞扬,弥漫天空,对大气环境造成严重污染。粉尘也可按粒径大小分为降尘和飘尘,它们对人体的污染危害与煤尘类似。

此外,煤矸石从排放一开始到风化破碎之后较长时期内,一直慢慢地释放着它本身带有的甲烷 CH₄,它和上述其它碳氢化合物一样污染着大气。

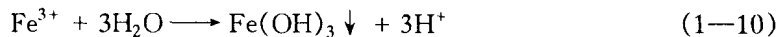
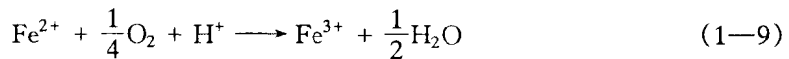
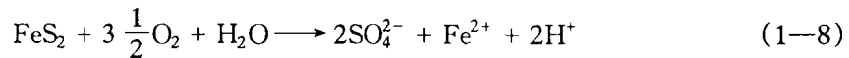
上述各种污染物往往数种同时共存于大气中,它们对人体的影响不仅比单一种类的污染物对人体的影响严重的多,而且也大于各污染物的影响之和,这就是这些污染物之间的协同作用。它们不仅对人体造成上述种种严重危害,而且还对周围环境全面地产生污染影响,

它们使周围的树木落叶、庄稼枯萎,还使下风向数公里之内的油漆退色。

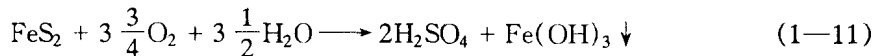
(三)污染水体

煤炭固体废物随大气降水和地表径流进入河、湖等地面水体,或随风飘迁落入地面水体能使地面水体污染,随沥渗水进入土壤使地下水污染;若直接排入江、河、湖、海、又能造成更大的地表水体污染。

煤矸石对水体的污染,按发生的原因分为两种:一种是物理污染,大量的雨水将矸石上的细粒物质冲刷下来,形成混浊的细流流入附近水体中,干燥天气时大风将微细的矸石颗粒刮进水体,造成对水体的物理污染;另一种是化学污染。煤矸石的成分一般不受冻结与解冻的影响,但是受析出的影响。渗入矸石堆中的水可浸出硫化物、碳化物,以及铁、铝、镁、钡、钠等的氧化物。煤矸石中的硫化矿物与水 and 大气可发生化学反应,其实质是硫化矿物的氧化反应,其反应式如下:



上三式相加,可得出总反应式如下:



从煤矸石山渗流出的水与其说是酸溶液,不如说是混合盐类的溶液,因为由反应式(1-11)产生的酸继续与其它成分反应生成各种硫酸盐,被渗流水携带到地表水体中的酸实际上是酸性盐的水解产物。如果矸石中含有较多的重金属矿物,重金属对水体产生毒性污染,其危害往往较重,但这类污染不具普遍意义。

粉煤灰对水体的污染与煤矸石类似,既有物理污染,又有化学污染。在化学污染中,重金属对水体的污染应该引起我们的较大关注,因为粉煤灰是经过燃烧的,重金属相对富集,而且这时的粉煤灰化学活性比燃烧前大有提高。

水体一旦遭污染,被污染的水就直接地或间接地(通过食用动、植物)毒害人体并危及整个生态系统。

(四)危害公共安全

人们历来不重视对煤矸石的处理,不认真或根本不进行煤矸石贮存场地的设计,堆放了许多大型的、未经设计的、堆放极不正规的矸石山。由于煤矸石堆放的不稳固,严重威胁着公共安全,历史上曾有过惨痛的教训。1966年在英国南威尔士的阿邦芳(Aberfan),一座高达60m的矸石山滑塌,11万m³的矸石流落下来,使100多人丧生。造成这次事故的原因是矸石堆在一个矿泉上,使矸石山内水量达到过饱和,降低了矸石山的稳定性。1972年美国西弗吉尼亚的布法罗山谷连降72h暴雨,降雨量达9.4cm,使堆在山谷中的米德福克矸石蓄水坝破裂,近50万m³的水携带近17万m³矸石倾泄到下游,冲毁了大量建筑物,使100余人死亡,4000多人无家可归。造成这两次惨祸的根本原因是贮矸场选址不当,矸石堆放时未经处理,堆积松散。

此外,还不断有矸石山烧死、熏死或滑塌压死人的报道。正在自燃的矸石山,如遇雨水渗入,受热后空气急剧膨胀,还会引起爆炸。极少数地区的煤炭固体废物,也可能存在放射

性污染。

上述事件危害惨重,但只要在堆放矸石前认真设计、选址,堆放时稍加处理,是完全可以避免的。

第三节 煤炭固体废物“资源化”研究与利用概况 以及“资源化”应遵循的原则

一、国内外固体废物处理与利用概况

随着工农业生产的发展和人民生活水平的提高,对天然资源的消耗量越来越大,天然资源日渐枯竭,同时各种固体废物的排出量却大幅度增加,日积月累,占地堆积,污染环境,危害人体健康。面对如此严峻局面,70年代以来,许多工业发达国家提出了“资源循环”口号,开始从固体废物中回收资源和能源,逐步发展成为控制固体废物污染的途径——“资源化”。为加大对固体废物的利用力度,许多国家都设置了专门的管理机构,制定了有关条例和法规。如美国于1970年制定了《资源回收法》,1976年制定了《资源保护再生法》(RCRA)。近年来,国际上还兴起了废物“直接交换”,即通过一定的组织机构将一方无用的废物调配给需要的另一方,使废物得到充分、有效的利用。如美国环保局下设20多个废物交换系统,北欧的丹麦、瑞典、挪威及芬兰等国组织的废物交换所(NOWE)。目前,固体废物的处理和利用已受到世界各国的重视。

我国固体废物处理与利用工作起步较晚,始于70年代末,受技术水平和经济力量限制,固体废物资源化利用的范围不广泛,利用量也少。80年代中期,我国提出了以“无害化”、“减量化”和“资源化”作为控制固体废物污染的技术政策,并确定较长一段时期内以“无害化”为主。“无害化”处理的基本任务是将固体废物通过工程处理(如焚烧、卫生填埋等),达到不损害人体健康,不污染周围的自然环境(包括原生环境与次生环境)。“减量化”的基本任务是通过适宜的技术手段,减少固体废物的数量和容积。这需要一是减少固体废物的产生,二是对固体废物进行处理利用。即从物质生产过程的前端——自然资源开发起,就考虑和规划如何全面合理的利用资源,把资源综合利用一直延续到物质生产过程的末端——固体废物综合利用。“资源化”的基本任务是采取工艺措施,从固体废物中回收有用的物质和能源,这是固体废物的主要归宿。固体废物属于“二次资源”或“再生资源”的范畴,它一般不再具有原使用价值,但通过回收、加工等途径,可获得新的使用价值或部分恢复其原有使用价值。目前,我国固体废物资源化利用率较低,1996年工业固体废物的综合利用率为43%,城市垃圾的综合利用率仅10%,每年“再生资源”流失造成的直接经济损失达300~350亿元。为大幅度提高固体废物利用率,1996年我国提出,在“九五”期间采取政策和措施使工业固体废物的综合利用率达到50%以上,城市垃圾的综合利用率达到30%以上,这表明我国固体废物处理处置将由“无害化”走向“资源化”。

二、我国煤炭固体废物“资源化”研究与利用概况

从60年代起,我国就有人开始研究煤矸石的综合利用。到70年代中、后期,已取得一批研究成果,主要集中在两个方面:一是把煤矸石作低热值燃料,用于沸腾炉和煤矸石电厂的燃料;二是利用煤矸石为原料生产建筑材料及其制品,如利用煤矸石烧砖、瓦、水泥熟料,作混凝土与加气混凝土等。由于当时人们的环保意识不强,对煤矸石在堆存过程中可能造成的环境污染及对人体健康的危害认识不足,一开始就忽视“无害化”与“减量化”的研究,把

煤矸石作为部分可利用的资源进行综合利用研究,研究工作一开始就与技术的实际应用相结合。这一时期在不少煤矿区建起了煤矸石砖厂,用煤矸石作沸腾炉燃料供热也得到实际应用。

1985年,国务院颁布了《关于开展资源综合利用若干问题的暂行规定》,把开展资源综合利用确定为我国的一项重大技术经济政策,从此我国的资源综合利用事业进入了一个前所未有的大发展时期。我国煤矸石处理与综合利用研究也全面展开。煤矸石的“无害化”研究受到重视,对自燃煤矸石山进行“无害化”堆放处理的技术研究取得进展。煤矸石“资源化”研究取得丰硕成果,如煤矸石发电,烧制马赛克、釉面砖和炆器,烧制陶粒和轻骨料,制轻质空心小砌块,合成净水剂和分子筛,提取微量元素,制取铝硅系合金,生产农肥、工业填料和岩棉,工程回填与复垦等一批实用技术逐渐成熟。这一时期,相继建成一批矸石电厂。1995年煤矸石的综合利用率已达40%。

我国的粉煤灰综合利用研究始于50年代,当时上海进行了“粉煤灰作水泥混合材的试验研究”,哈尔滨等地将粉煤灰与矿渣相掺制成砌块和建筑构件建房,1959年在三门峡坝体工程中大量掺用粉煤灰作为降低水泥水化热的主要措施获得成功。但总的来说,这一时期粉煤灰的综合利用还处于试验研究阶段。直到70年代,我国粉煤灰综合利用的研究进展还比较缓慢,利用率也很低,不到10%。

80年代中期起,粉煤灰综合利用进入了一个新阶段。为贯彻落实国务院领导提出的“要把粉煤灰综合利用工作,坚持不懈地抓下去”的精神,1989年初经国家科委批准在上海成立了“中国城乡建设粉煤灰利用技术开发中心”。该中心发起并牵头组织了跨地区、跨行业、跨所有制的“全国粉煤灰信息交流网”,有力地推动了全国的粉煤灰综合利用。1991年,国家计委制定了《中国粉煤灰综合利用技术政策及其实施要点》,粉煤灰综合利用进入了一个大发展时期。现在全国的粉煤灰利用量正以每年200万t的速度递增,综合利用率已由80年代初的不到10%增加到1995年的42%。粉煤灰分级分选、粉煤灰水泥、粉煤灰混凝土、粉煤灰加气混凝土、粉煤灰砌块、粉煤灰砂浆、粉煤灰陶粒、粉煤灰砖、粉煤灰耐火材料、粉煤灰釉面砖、粉煤灰复合磁化肥等一大批实用技术得到大力推广,并正在开发技术含量高,且经济、环境、社会效益具佳的在化工、冶金等方面利用粉煤灰的技术。针对煤炭系统矸石电厂和自备坑口电厂所排粉煤灰具有粒度粗、含碳量高的特点,煤炭系统的科技工作者进行了“资源化”研究,开发出具有利用煤炭系统电厂粉煤灰特点的回收炭、烧制水泥和釉面砖、生产砌块和砖、生产磁化肥,以及配制建筑砂浆等技术。

在我国已建起了一批煤炭固体废物综合利用企业,主要从事建材及其制品的生产,但大都规模小,设备简陋,利用量少,经济效益不高。到1995年,我国煤炭固体废物的“资源化”利用率仅约41%,与先进国家比差距还很大,尚未达到发达国家的中等水平。按照国家计委规划,要求到2000年工业固体废物的利用率达到50%以上。这是一项很艰巨的任务,必须下大气力,改善落后的技术装备,提高技术水平和管理水平,进一步完善煤炭固体废物资源化利用的有关政策和法规,赶超世界先进水平。

三、煤炭固体废物资源化利用及其应遵循的原则

煤炭固体废物“弃之为废”,危害极大,“用之为宝”,利在当今,功在千秋。利用它可以生产多种建筑材料、化工产品及冶金产品,它还能在建筑工程、农业等众多行业利用。我们不但可以部分恢复其原有使用价值,还能够开发出众多新的利用途径。因此,我们说它是一种

“易被人们丢弃的、多能的资源”，必须站在资源的高度认识它、研究它、利用它，这就是煤炭固体废物资源化利用的真正含义。我国煤炭固体废物资源化利用应遵循的总原则是：资源化利用应实现环境效益、社会效益与经济效益的统一。具体地说，资源化利用技术上是可行的，产品应当符合国家相应产品的质量标准，生产过程中不产生二次污染；废物应尽可能在排放源就近利用，以节省废物在贮放、运输等过程中的投资，减少由此产生的对环境的污染；资源化利用的经济效益比较好，具有较强的市场竞争力；应注重煤炭固体废物耗量大的资源化利用技术的开发及推广应用。

第二章 煤矸石的性能与分类

第一节 煤矸石的物质组成

一、煤矸石的化学成分特征

煤矸石的化学成分,因开采煤层和采动的地层形成时地质条件、形成后经受的地质作用、开采方式和加工方法的不同而有较大的变化。因此,来源于不同矿区或同一矿区的不同煤层的煤矸石的化学成分一般差别较大,来源于同一矿区的同一煤层的煤矸石的化学成分一般相对较稳定。表 2—1 列出了我国和国外部分矿区未自燃煤矸石的化学成分。由表可知,各地煤矸石的化学成分虽有较大差别,但本质上却表现出相似性,即 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量(为重量百分含量,即 Wt%)都比较高,特别是前二者的含量很高, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 一般高达 55%~80%, SiO_2 与 Al_2O_3 的比值在 2~4 之间。烧失量(Loss)较高,一般为 10%~35%。

表 2—1 未自燃煤矸石的化学成分

Wt%

煤矸石来源	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Loss
大同混矸	48.80	13.52	3.27	0.68	0.41	0.65	—	—	1.22	29.44
太原混矸	46.90	20.46	5.29	0.72	1.14	0.44	—	—	—	23.15
平顶山一矿混矸	49.75	19.92	3.57	0.91	1.25	0.49	1.36	0.74	0.34	21.67
平顶山大庄矿混矸*	48.55	15.10	5.75	0.71	4.98	0.72	1.53	0.73	0.85	19.97
鹤壁六矿混矸	44.46	18.15	4.15	1.00	3.46	0.92	2.22	0.46	1.28	23.90
永荣混矸	57.63	15.84	5.02	—	2.14	1.75	2.91	0.23	—	12.67
日本杵岛三坑混矸	49.52	18.38	4.42	—	1.12	1.80	3.16	0.80	2.41	18.40
日本江迎一坑混矸	57.46	17.75	3.72	—	1.42	1.11	2.56	1.70	0.07	11.39

注:*该煤矸石样中含有岩浆岩(安山岩及少量煌斑岩)。

洗选煤时排出的选矸(也称洗矸)的化学成分与上述煤开采过程中排出的混合矸石的化学成分具有相似的特征, SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量较高, SiO_2 和 Al_2O_3 含量最高。由于进入原煤中的砂岩和石灰岩有所减少,而泥质岩石,特别是炭质泥岩相对增多。因此选矸中 SiO_2 和 CaO 的含量相对减少, Al_2O_3 的含量却有所增加,Loss 增加的尤为显著(表 2—2)。对于形成于还原地质环境中的煤层,黄铁矿 FeS_2 的含量一般较高,对采自这类煤层的原煤进行选煤时,铁矿物被富集于选矸中,使得洗选矸中 Fe_2O_3 的含量增加显著,如松藻洗选厂的洗矸中 Fe_2O_3 的含量高达 14.01%。

煤矸石经过自然,可燃物不同程度地被燃烧掉,致使烧失量大大降低,Loss 一般小于 5%;而 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量相对增加,二者含量之和高达 65%~95%,自然越彻底,该值越高,其中相当部分已转化为活性 SiO_2 及活性 Al_2O_3 ;并且与火山灰物质(如凝灰岩、粉煤灰)相比,化学成分较相似,具有火山灰活性,自然越完全,Loss 越低,火山灰活性就越好。由表

2—3 可知,湖北七约山茅村矿的矽石自燃极不完全, Loss 高达 12.06%, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量却相对较低,只有 62.73%,火山灰活性不好;其它地区的矽石自燃比较彻底,火山灰活性较好。

表 2—2 选矽的化学成分 Wt%

矽石来源	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Loss
平顶山田庄洗煤厂	50.33	21.69	5.90	0.93	0.57	0.57	1.94	0.91	0.32	16.68
松藻洗选厂洗矽	25.45	16.91	14.01	2.85	1.74	0.65	0.39	0.69	0.90	35.00
日本江迎土坑洗矽	48.70	17.03	6.87	—	0.39	1.41	3.07	0.77	0.13	19.00
顿巴斯选矽	55.0 (50.3~ 60.0)	23.8 (12.0~ 31.0)	11.5 (6.0~ 16.6)	—	1.9 (0.3~ 8.6)	2.3 (0.8~ 4.3)	2.6 (0.9~ 4.4)	1.6 (0.5~ 3.1)	1.4 (0.1~ 3.0)	—
美国肯塔基州东部煤田选煤厂	54.99 (49.27~ 61.39)	26.19 (20.82~ 30.19)	10.7 (2.64~ 18.71)	1.37 (1.13~ 2.22)	0.66 (0.09~ 2.69)	1.53 (0.53~ 2.71)	3.94 (1.62~ 4.82)	0.38 (0.14~ 0.62)	—	—
美国肯塔基州东部煤田选煤厂	51.79 (42.40~ 58.85)	18.30 (14.79~ 22.04)	18.15 (7.04~ 31.33)	0.97 (0.78~ 1.15)	3.07 (1.86~ 10.03)	0.99 (0.71~ 1.45)	2.76 (1.94~ 3.96)	0.51 (0.20~ 0.98)	—	—

注:表中数据为平均值(最小值~最大值)。

表 2—3 自然煤矽石的化学成分 Wt%

矽石来源	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Loss
大同自然矽	68.91	22.94	2.59	0.68	0.41	0.77	—	—	0.16	0.58
平顶山十矿自然矽	62.06	24.80	3.16	1.45	0.40	0.53	0.47	0.18	0.40	4.28
阜新自然矽	59.72	16.01	0.61	—	5.08	2.92	—	—	0.83	0.46
湖北七约山茅村矿自然矽	52.88	9.85	4.12	—	14.92	0.67	—	—	4.36	12.06
莱茵凝灰岩	54.60	16.40	3.80	0.60	3.80	1.90	3.90	5.10	0.40	10.10
平煤集团香山电厂粉煤灰	54.23	31.46	3.18	0.83	2.76	1.03	0.84	0.00	—	5.63
上海粉煤灰	54.92	29.29	1.48	—	1.95	0.90	0.85	0.37	—	7.53

二、煤矽石的岩石、矿物组成特征

(一)煤矽石的矿物组成特征

煤矽石中的矿物主要为硅酸盐矿物,一般石英含量占 20%~40%,高岭石占 15%~45%,伊利石占 0%~45%,这三种主要矿物的含量之和通常占 45%~90%(表 2—4),其次还含有少量云母、方解石及铁矿物等。建井或采煤过程中堆放的矽石山上的混合矽矿物组成变化较大,或因煤层形成时地质条件的不同而不同,或因矽石出自不同的采掘工程而变化,这给混合矽的利用带来较大困难。经过洗选的煤矽石,粘土矿物及铁矿物相对富集,高岭石、伊利石和铁矿物含量较高,并且如果入选原煤来源不变,其洗煤矽石的矿物组成比较稳定,这种特点使得洗煤矽石的利用面较宽,利用价值也高。自然矽石,除了还保留少量原矿物外,出现了大量非晶相的玻璃质和无定形物,带来了较高的火山灰活性,并产生了少量