

煤矸石 资源化综合利用新技术

MEIGANSHI ZIYUANHUA ZONGHE LIYONG XINJISHU

张长森 等编著



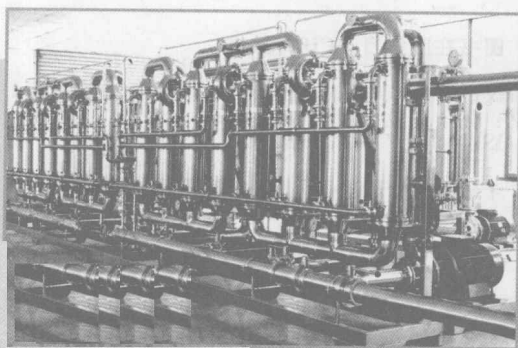
化学工业出版社

TD849
Z-231

煤矸石 资源化综合利用新技术

MEIGANSHI ZIYUANHUA ZONGHE LIYONG XINJISHU

张长森 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了国内外煤矸石的利用概况,叙述了煤矸石的产生、组成、结构、性质和分析方法,思考和展望了我国煤矸石利用的前景,论述了煤矸石在建筑材料、陶瓷、化学工业、农业等资源化综合利用技术和各种产品的生产工艺。既有一定理论深度,又有实际使用技术。

本书可供从事建材、化工、煤炭、电力生产和科研的技术人员参考,也可作为大专院校相关专业的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

煤矸石资源化综合利用新技术/张长森等编著. —北京: 化学工业出版社, 2008.1
ISBN 978-7-122-01950-9

I. 煤… II. 张… III. 煤矸石-综合利用
IV. TD849

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 007283 号

责任编辑: 彭喜英

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 李 林

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市兴顺印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 7½ 字数 184 千字

2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 27.00 元

版权所有 违者必究

前 言

我国对废弃物的政策是减量化、资源化和无害化。废弃物的资源化利用是当今经济与社会发展的重大课题。探索废弃物资源化利用的新方法、新技术和新工艺，将会有力地推动技术创新和技术进步，推动生产力的发展，促进生态文明。

煤矸石是指在煤矿建设、煤炭开采和加工过程中排放出的废弃物，煤矸石是目前我国排放量最大的固体废弃物，占全国工业固体废弃物的20%以上。20世纪50年代，我国科技工作者就对煤矸石进行了综合利用的研究，几十年来，创造了许多煤矸石综合利用技术，如煤矸石用于生产水泥、混凝土、砖、陶粒、砂浆及道路工程、农用肥料、发电、化工填料等方面都已有了成熟的技术，甚至建立了很多生产线。

随着科学技术的发展，对煤矸石资源化综合利用的认识不断深入，为及时反映煤矸石资源化综合利用的最新成果，推动煤矸石资源化技术进步、促进新型环保产业发展，作者在江苏省科研成果“碱激发煤矸石制备碱胶凝材料的研究”和江苏省科技厅项目“煤矸石-粉煤灰基绿色胶凝材料的生产技术应用研究”的基础上，参考国内外煤矸石综合利用研究资料，进行了煤矸石资源化开发利用条件分析，介绍了国内外煤矸石利用概况，我国政府对煤矸石综合利用的政策法规，叙述了煤矸石的产生、组成、结构、性质和分析方法，思考和展望了我国煤矸石资源化利用的前景，论述了煤矸石在建筑材料、陶瓷、化学工业、农业等领域的资源化综合利用技术和各种产品的生产工艺，既有一定的理论深度，又有实际应用技术。

本书共 14 章，由张长森负责大纲、内容组织和撰写，徐凤广参与了第 4 章部分内容的撰写工作，全书由张长森负责修改定稿。

在出版过程中，得到了盐城工学院领导的大力支持，在此表示衷心感谢。

本书参考了大量的资料文献，在此谨向这些文献的作者们表示衷心感谢，作者很想把有关煤矸石资源化综合利用的各种技术和产品详细地介绍给读者，但限于篇幅，还有一些产品未能述及，同时也限于作者的水平和经验，可能取舍不尽合理，叙述中的不足和疏漏之处，敬请读者批评指正。

编著者

2007 年 10 月

目 录

第 1 章 煤矸石与环境	1
1.1 煤矸石对环境的影响	1
1.1.1 煤矸石对大气环境的影响	1
1.1.2 煤矸石对水体环境的影响	2
1.1.3 煤矸石对土壤环境的影响	3
1.1.4 煤矸石对地面环境的影响	3
1.2 煤矸石的环境治理	4
1.2.1 防止自燃	5
1.2.2 微生物脱硫	6
1.2.3 复垦种植	6
1.2.4 发展养殖业	7
1.2.5 发展第三产业	7
参考文献	8
J	
第 2 章 煤矸石资源化利用概述	10
2.1 煤矸石的分类	10
2.1.1 煤矸石分类的意义	10
2.1.2 煤矸石分类	10
2.1.3 煤矸石分类研究现状	13
2.2 国内外煤矸石资源化利用概况	14
2.2.1 国外煤矸石资源化利用现状	15
2.2.2 国内煤矸石资源化利用现状	16
2.3 我国有关煤矸石资源综合利用的政策法规	17

2.4 煤矸石资源综合利用的思考和展望	20
参考文献	23

第3章 煤矸石的物理化学性质

3.1 煤矸石的产生	25
3.2 煤矸石的化学组成	25
3.3 煤矸石的矿物组成	28
3.4 煤矸石的物理性质	33
3.4.1 煤矸石的力学性能	33
3.4.2 密度和堆积密度	33
3.4.3 吸水率和塑型指数	33
3.4.4 多孔性	33
3.4.5 煤矸石的烧结性能	34
3.5 煤矸石的燃烧特性	34
参考文献	34

第4章 煤矸石化学分析

4.1 试剂的配制与标定	36
4.1.1 普通试剂的配制	36
4.1.2 标准滴定溶液的配制与标定	37
4.1.3 标准溶液的配制	39
4.2 煤矸石成分常量分析	40
4.2.1 试样溶液的制备（氢氧化钠熔融分解试样）	40
4.2.2 二氧化硅的测定（氟硅酸钾容量法）	41
4.2.3 三氧化二铁的测定（EDTA-配位滴定法）	43
4.2.4 三氧化二铝、二氧化钛的测定（EDTA-苦杏仁 酸置换-铜盐回滴定法）	45
4.2.5 氧化钙的测定（EDTA-配位滴定法）	48
4.2.6 氧化镁的测定（EDTA-配位滴定法）	48
4.2.7 硫酸钡重量法测三氧化硫	49

4.3	附着水分的测定	50
4.3.1	测定用器具	50
4.3.2	测定步骤	50
4.4	烧失量的测定	50
4.4.1	测定用器具	50
4.4.2	测定步骤	51
4.4.3	测定过程中应注意的事项	51
4.5	氧化钾和氧化钠的测定（火焰光度计法）	51
4.5.1	测定方法提要	51
4.5.2	测定所用试剂	51
4.5.3	测定步骤	51
4.6	艾士卡法全硫测定	52
4.6.1	方法提要	52
4.6.2	测定所用试剂	52
4.6.3	测定步骤	53
4.6.4	其他测定方法	54
4.7	煤矸石热值的测定	54
4.7.1	工业分析法测定热值的原理	54
4.7.2	实验所需设备及用具	55
4.7.3	水分的测定	55
4.7.4	灰分的测定（快速灰化法）	55
4.7.5	挥发分的测定	55
4.7.6	焦渣特征的鉴定	56
4.7.7	煤的种类判断	56
4.7.8	发热量的计算	57
4.8	CID-ICP-AES 法同时测定微量元素	58
4.8.1	仪器装置及操作条件	58
4.8.2	实验条件	59
4.8.3	样品制备	59
参考文献		60

第 5 章 煤矸石活性研究	61
5.1 煤矸石内部结构与活性的关系	61
5.1.1 新鲜煤矸石（风化煤矸石）	61
5.1.2 自燃煤矸石	61
5.1.3 烧煤矸石	61
5.2 煤矸石活性激发的途径	62
5.2.1 机械活化	62
5.2.2 热活化	62
5.2.3 微波辐照活化	63
5.2.4 复合活化	63
5.3 煤矸石活性试验方法	63
5.3.1 石灰吸收法	63
5.3.2 火山灰性试验	64
5.3.3 强度法	65
5.3.4 其他方法	66
5.4 煤矸石的热活化研究	66
5.4.1 煤矸石的热活化	66
5.4.2 热活化煤矸石的活性试验	67
5.4.3 保温时间对煤矸石活性的影响	71
5.4.4 冷却方式的对煤矸石活性的影响	71
5.4.5 煤矸石热活化机理分析	71
5.5 煤矸石的机械力活化研究	73
5.5.1 煤矸石的机械力活化	73
5.5.2 机械力活化煤矸石的活性	75
5.5.3 煤矸石机械活化机理分析	76
参考文献	77
第 6 章 煤矸石制备碱胶凝材料	79
6.1 碱胶凝材料的性能和特点	79
6.2 碱胶凝材料制备工艺及激发剂类型	81

6.2.1	制备工艺	81
6.2.2	激发剂类型	82
6.3	碱激发煤矸石胶凝材料	82
6.3.1	碱激发烧煤矸石胶凝材料	82
6.3.2	碱激发烧煤矸石胶凝材料的微观结构	83
6.3.3	碱激发烧煤矸石胶凝材料的水化硬化机理	89
6.3.4	碱激发烧煤矸石胶凝材料的影响因素	90
	参考文献	91

第7章 煤矸石在水泥中的应用 93

7.1	煤矸石水泥的经济效益和社会效益	93
7.2	煤矸石代黏土生产水泥	93
7.2.1	生产硅酸盐水泥	94
7.2.2	生产硫铝酸盐水泥	101
7.2.3	生产氟铝酸盐水泥	101
7.3	煤矸石作水泥混合材料	103
7.3.1	生产工艺流程	103
7.3.2	烧煤矸石作水泥混合材	104
7.3.3	自燃煤矸石作水泥混合材	106
7.4	煤矸石生产新型水泥	107
7.4.1	流化床煅烧煤矸石生产水泥	107
7.4.2	低温合成煤矸石水泥	108
	参考文献	110

第8章 煤矸石在混凝土中的应用 112

8.1	煤矸石作混凝土掺合料	112
8.1.1	掺用机理	112
8.1.2	煤矸石性状对混凝土性能的影响	112
8.1.3	煤矸石掺合料对混凝土性能的影响	113
8.2	煤矸石作混凝土集料	117

8.2.1 自燃煤矸石轻集料	117
8.2.2 自燃煤矸石骨料混凝土性能	119
参考文献	121

第9章 煤矸石在建筑制品中的应用 123

9.1 煤矸石制砖	123
9.1.1 煤矸石烧结砖	123
9.1.2 煤矸石免烧砖	133
9.1.3 煤矸石劈离砖	136
9.1.4 煤矸石瓷质砖	138
9.2 煤矸石砌块	140
9.2.1 煤矸石混凝土砌块	140
9.2.2 蒸养煤矸石砌块	142
9.2.3 煤矸石砌块应用前景	144
9.3 煤矸石陶粒	145
9.3.1 工艺流程	145
9.3.2 原材料	146
9.3.3 技术要点	146
参考文献	147

第10章 煤矸石合成陶瓷 149

10.1 煤矸石合成堇青石	149
10.1.1 原料及配比	149
10.1.2 合成工艺	149
10.1.3 添加剂对堇青石合成的影响	150
10.1.4 原料性能对堇青石合成的影响	150
10.1.5 保温时间对堇青石合成的影响	151
10.1.6 合成堇青石实例	151
10.2 煤矸石合成 β -SiC	151
10.2.1 原料及配比	151

10.2.2	合成流程	152
10.2.3	煤矸石合成 SiC 的反应机理	152
10.3	煤矸石合成 Sialon	153
10.3.1	合成方法	153
10.3.2	氮化还原法制备 Sialon 的影响因素	154
10.3.3	合成实例	155
10.4	煤矸石制备其他陶瓷	156
10.4.1	利用高岭石质煤矸石制备莫来石	156
10.4.2	利用高岭石质、硅质煤矸石合成 Si_3N_4	156
	参考文献	156
第 11 章	煤矸石在化学工业中的应用	159
11.1	煤矸石制分子筛	159
11.1.1	原材料技术要求及工艺流程	159
11.1.2	煤矸石的处理	160
11.1.3	合成及工艺参数	161
11.2	煤矸石在有机高分子材料中的应用	163
11.2.1	煤矸石的处理	163
11.2.2	煤矸石填充橡胶制品	164
11.2.3	煤矸石填充塑料制品	167
11.3	煤矸石中提取铝的化合物	168
11.3.1	提取氧化铝	168
11.3.2	制备结晶氯化铝	171
11.3.3	制无机高分子絮凝剂 (IPF)	172
11.3.4	生产硫酸铝	174
	参考文献	175
第 12 章	煤矸石在农林业中的应用	178
12.1	煤矸石充填复垦造田	178
12.1.1	煤矸石充填复垦材料的基本要求	179
12.1.2	煤田塌陷区土地复垦的主要复垦模式	179

12.1.3	煤田塌陷区土地复垦的主要技术措施	180
12.2	煤矸石山复垦造林	181
12.2.1	煤矸石的立地条件	181
12.2.2	煤矸石山复垦的主要技术措施	182
12.2.3	矸石山复垦造林树种的选择	183
12.2.4	复垦效益	184
12.3	煤矸石障蔽改良沙地土壤	185
12.4	煤矸石生产农肥	185
12.4.1	煤矸石生产有机复合肥料	185
12.4.2	煤矸石微生物肥料	188
12.4.3	煤矸石改良土壤	191
	参考文献	191

第 13 章 煤矸石的能源利用 194

13.1	回收煤炭	194
13.2	煤矸石发电	195
13.2.1	燃烧技术	195
13.2.2	除尘脱硫技术	197
13.2.3	煤矸石发电工艺	197
13.3	作为炉窑燃料直接生产水泥	198
13.4	生产其他燃料	199
	参考文献	199

第 14 章 煤矸石作路基材料的利用 201

14.1	煤矸石作路基材料的可行性	201
14.1.1	煤矸石理化特性分析	201
14.1.2	煤矸石自燃的问题	204
14.1.3	煤矸石淋溶液问题	205
14.2	煤矸石作公路路基材料	206
14.2.1	煤矸石技术要求	206
14.2.2	无机稳定材料的选择与配合比确定	207

14.2.3	煤矸石路基的施工	209
14.2.4	煤矸石在道路工程中的应用实例	212
14.3	煤矸石作铁路路基材料	213
14.3.1	铁路路基对材料的要求	213
14.3.2	煤矸石铁路路基施工	214
14.3.3	煤矸石在铁路工程中的应用实例	215
14.4	煤矸石作路基材料的经济分析	215
参考文献		218

第 1 章 煤矸石与环境

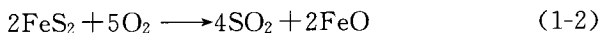
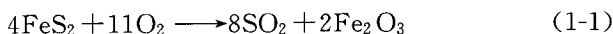
煤矸石是一种在煤形成过程中与煤伴生、共生的岩石，是煤炭生产和加工过程中产生的固体废弃物，排放量相当于煤炭产量的 10% 左右。目前，我国煤矸石已累计堆存约 45 亿吨，占用土地约为 115 万公顷，每年还新产生 3.0 亿~3.5 亿吨煤矸石。煤矸石是我国排放量最大的工业固体废弃物，煤矸石的长期堆存，占用大量土地，污染大气和水体。随着科技的进步，人们越来越认识到煤矸石是可利用的资源，“八五”以来，我国煤矸石综合利用有了较大的发展，利用途径不断扩大，技术水平不断提高。但与发达国家相比，我国煤矸石资源化综合利用技术装备水平还比较落后，产品的技术含量不高，综合利用发展也不平衡。大力开展煤矸石综合利用可以增加企业的经济效益，改善煤矿生产结构，分流煤矿富余人员，同时又可以减少土地压占，改善环境质量。煤矸石资源化综合利用是我国以煤为主的能源结构的必然选择，也是实施可持续发展战略的重要措施之一。因此，必须以长远发展战略的高度充分认识煤矸石资源化综合利用的重要意义。

1.1 煤矸石对环境的影响

1.1.1 煤矸石对大气环境的影响

煤矸石对大气环境的影响主要包括两个方面：一是煤矸石在运输、堆放过程中会产生扬尘，煤矸石堆放的扬尘污染其影响范围一般不超过 1km；二是煤矸石自燃排放的有害气体。煤矸石中含有黄铁矿、有机硫、残煤和碳质泥岩等可燃物，长期堆积，日积月

累，煤矸石山内部的热量逐渐积蓄。当温度达到可燃物的燃点时便可自燃。煤矸石山自燃时，其内部温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，在自燃过程中会产生大量的 SO_2 、 NO_x 、 CO 、 H_2S 等有害气体，其中以 SO_2 为主。其主要化学反应为



常年自燃的煤矸石山，每平方米燃烧面积将向大气排出 CO 10.8g 、 SO_2 6.5g 、 H_2S 和 NO_x 2g 。除此以外，煤矸石自燃还会产生许多严重危害环境的多环芳烃类有机污染物，如苯并芘、二苯并蒽、苯并荧蒽、二苯并荧蒽等；它们以气相形式或吸附于微细粉尘烟尘排入大气，加剧大气污染，特别是苯并芘具有强的致癌性。这些有害气体的排放不仅降低煤矸石山周围的环境空气质量，影响周围居民的身体健康，还影响周围的生态环境，使树木生长缓慢、病虫害增多，农作物减产、甚至死亡。

1.1.2 煤矸石对水体环境的影响

(1) 物理污染

雨水将煤矸石堆上的细粒冲刷下来，形成黑色淤泥细流进入河道湖泊，导致河道湖泊的淤积，使河床抬高、通航能力下降、行洪能力减弱、调蓄能力降低、水体严重污染、直接影响生产生活。为了疏浚河道湖泊、改善水环境，国家每年都要投入大量的人力、财力和物力。

(2) 化学污染

煤矸石除含有 SiO_2 和 Al_2O_3 以及铁、锰等常量元素外，还有铅、镉、汞、砷、铬等有害的微量重金属元素。煤矸石在露天堆放情况下，经受风吹、日晒和雨淋等风化剥蚀作用，其中的有毒重金属元素可能通过雨水淋溶进入地表水域或渗入土壤，进而通过土壤渗入浅层地下水。使地下水和地表水的可溶盐类总量增大，情况严重的会使水质酸化。

煤矸石淋溶液不仅污染煤矸石堆积区，还会通过各种水力联系（导水砂层、地层裂隙、农灌、河流等）发生污染转移，从而大范围地影响工农业生产，特别是水产养殖业受到危害更重。其中，毒性最大的铅、镉、汞、砷、铬它们能在食物链中逐渐富集，最后进入人体，对人体健康产生长远的不良影响，会引起急、慢性中毒。

1.1.3 煤矸石对土壤环境的影响

煤矸石堆积多位于井口附近，紧邻居民区，侵占大量耕地、林地、居民用地和工矿用地。煤矸石在风化过程中可分解成部分可溶盐， Cl^- 、 HCO_3^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等组成的含量和内陆盐渍土的盐分组成和含量类似，呈斑状分布，可随水移动。导致土壤盐渍化，影响农作物的生长。

更为严重的是许多煤矸石中的有害重金属含量高于土壤的相应成分含量，部分的金属含量甚至接近土壤的2倍。这些煤矸石中的有害重金属元素，雨水淋溶后渗入土壤，其淋溶液所携带的部分重金属元素浓度远超过国家污染物最高允许排放标准，从而破坏了土壤中的有机养分，增加了土壤中的重金属含量。同时，通过雨水和地下水淋滤与离子交换以及矿物氧化分解，煤矸石还可产生其他有害物质污染土壤。

1.1.4 煤矸石对地面环境的影响

(1) 泥石流、坍塌以及滑坡等重力灾害

多数煤矿煤矸石的堆积未经设计，其堆放极不正规，一般采取绞车提升、翻矸机倾倒，自然成堆，露天堆放。煤矸石堆呈锥形，煤矸石块径数厘米至数十厘米，堆存体的煤矸石块径自然分选。运矸轨道坡度多为 $18^\circ\sim 20^\circ$ ，单体高度 $20\sim 50\text{m}$ ，矸石堆自然休止角 $38^\circ\sim 40^\circ$ 。矸石山堆积过高，坡度过大，就容易造成滑坡，部分煤矿或小煤窑往往将煤矸石简单倾倒在矿井附近的山坡、冲沟、溪沟等地势相对低洼地段。在人为开挖、降雨淋滤、山洪冲刷作用下，容易失稳引发诸如泥石流、坍塌以及滑坡等重力灾害。特别是经过较长时间的风化、氧化或雨水渗透浸泡后，煤矸石所含的残煤和黏