

煤矸石综合利用与资源化处理研究进展

董增澳^{1,2,3}, 李萍^{1,2}, 贾一雪³, 和建宇³, 耿红^{1,2*}

¹山西大学环境科学研究所, 山西 太原

²山西省黄河实验室, 山西 太原

³山西大学环境与资源学院, 山西 太原

Email: *genghong@sxu.edu.cn

收稿日期: 2021年3月20日; 录用日期: 2021年4月21日; 发布日期: 2021年4月28日

摘要

煤矸石的资源化综合利用对于控制煤矸石污染、促进生态文明建设具有重要作用。由于煤矸石产量巨大, 需要不断发掘新的利用途径。利用煤矸石制作填充材料, 发电, 生产砖、水泥等建筑材料是目前国内主要的无害化处理手段, 从中获得高附加值产品是未来努力的方向。本文对不同类别、不同特性煤矸石的利用方式进行了综合分析, 再结合现有的利用技术, 在具有高附加值的农用肥料、微生物肥料和以分子筛及吸附性材料为代表的化工产品等方面提出煤矸石综合利用的发展建议, 旨在为国内外煤矸石综合利用与资源化处理提供新的发展思路。

关键词

煤矸石, 综合利用, 资源化处理

Research Progress on Comprehensive Utilization and Resourceful Treatment of Coal Gangue

Zengao Dong^{1,2,3}, Ping Li^{1,2}, Yixue Jia³, Jianyu He³, Hong Geng^{1,2*}

¹Institute of Environmental Science, Shanxi University, Taiyuan Shanxi

²Shanxi Laboratory for Yellow River, Taiyuan Shanxi

³College of Environmental & Resource Sciences of Shanxi University, Taiyuan Shanxi

Email: *genghong@sxu.edu.cn

*通讯作者。

Abstract

The resource-oriented and comprehensive utilization of coal gangue plays an important role in making coal gangue pollution under control and promoting the development of ecological civilization. It is necessary to continuously explore new ways of utilization of coal gangue due to its large products. In the present, the main innocuous disposals of coal gangue are electricity-generation and production of fill materials and building materials like bricks and cement. In the future, the upward trend is to make high value-added products out of it. In this paper, through a comprehensive analysis of the current utilization of different categories and characteristics of coal gangue, we give suggestions on the comprehensive utilization of coal gangue in the aspects of the products with high value-added, including agricultural fertilizer, microbial fertilizer and chemical products, such as sorptive materials. It is hoped to provide some new insight into comprehensive utilization and resource-oriented treatment of coal gangue in the world.

Keywords

Coal Gangue, Comprehensive Utilization, Resource-Based Treatment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial International License (CC BY-NC 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤矸石是在煤矿开采的过程中,与煤共生的岩石,是煤炭工业的加工过程中所产生的固体废弃物。据统计,我国煤矸石堆存占地约 106 hm²,堆存量近 40 亿 t,不但占用大量土地资源,而且还可能发生自燃,产生有害气体。雨水对矸石的冲刷会使重金属离子随着雨水进入河流、土壤和地下水中,危害生态系统[1]。但是,煤矸石含有多种可利用化学成分、物理性质相对稳定并携带一定的热值,故对煤矸石进行合理利用可以发挥较大的价值。推进开展煤矸石的综合利用,一方面可以降低其作为固体废弃物对于水源、土壤、大气的污染,另一方面可以实现资源的多级循环利用,缓解资源紧张的问题。虽然当前国内外煤矸石传统的综合利用已经相对成熟,在煤矸石的综合利用方面已有一些成效,但仍缺乏具有高附加值的煤矸石利用手段,未能发挥出煤矸石独特的结构特性与化学特性。本文从煤矸石的化学组成、矿物类型、应用现状及未来可能的资源化利用方式进行全面梳理和总结,对于煤矸石的处置、利用提供借鉴,对目前生态文明建设和碳中和目标的实现也有重要的促进作用。

2. 煤矸石的化学成分和矿物组成

2.1. 煤矸石化学组成

煤矸石主要由无机质和少量有机质组成,其化学成分主要是 Al₂O₃、SiO₂,还含有不等数量的 Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O 等无机物和微量的稀有金属,我国煤矸石的化学组成见表 1。

依据煤矸石中的元素含量不同,煤矸石可被分为四类:砂岩类煤矸石、黏土岩类煤矸石、钙质岩类煤矸石和铝质岩类煤矸石,它们与煤矸石的组成密切相关,四类煤矸石的化学组分见表 2。

Table 1. Chemical composition of coal gangue in China
表 1. 中国煤矸石的化学组成

化学成分	含量/%
SiO ₂	51~65
Al ₂ O ₃	16~36
Fe ₂ O ₃	2.28~14.63
K ₂ O + Na ₂ O	1.45~3.9
TiO ₂	0.9~4.0
MgO	0.44~2.41
CaO	0.42~2.32
P ₂ O ₃	0.078~0.24
V ₂ O ₅	0.008~0.01

Table 2. Chemical composition of different types of coal gangue
表 2. 不同类型煤矸石的化学组分

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
砂质岩矸石	53~88	0.4~20	0.3~1	0.2~1.2	0.1~1	0.1~5	0.1~0.6	0.4~4
黏土岩矸石	24~56	14~34	0.5~9	0.5~6	0.2~2	0.3~3	0.4~1	1~7
钙质岩矸石	10~40	3~10	40~80	1~4				1~10
铝质岩矸石	40~55	3~10	0.1~0.7	0.1~1	0.1~0.9	0.1~1.5		0.2~4

2.2. 煤矸石的矿物组成

煤矸石矿物组成十分复杂，主要由石英、蒙脱石、方解石、高岭石、长石、金红石、菱镁矿、菱铁矿、地开石、磁铁矿、铝土矿、绿泥石和白云石等组成[2]。四类煤矸石的矿物组成特点如下：砂质岩矸石以碎屑矿物石英为主，其他组分还有长石和云母等；黏土岩矸石主要由黏土矿物组成，另外还含有石英云母等矿物以及自生矿物如黄铁矿和碳酸盐等；钙质岩矸石的主要矿物是白云石和方解石，其中常含有菱镁矿；铝质岩矸石是四种煤矸石中富含高铝矿物的一类矸石，主要以一水软铝石、一水硬铝石和三水铝石为主，往往还含有石英和白云石等。

3. 煤矸石的应用现状分析

近些年来，我国的煤矸石综合利用虽然取得了一定的成果，但实际的资源化综合利用率并不高。目前，煤矸石综合利用途径主要包括：煤矸石做回填填充材料、煤矸石发电、煤矸石生产建筑材料方面等。

3.1. 煤矸石作填充材料

地下回填是目前处理煤矸石的重要技术之一。在煤矸石产生的矿区，可采用回填法进行现场处理。2020年，Li等[3]测量不同比例的矸石和粉煤灰样品的压缩变形特征，分析了其应力-应变关系及其孔隙率的相关变化，确定矸石与粉煤灰的最佳比例为1:0.35。以煤矿回填面为例，将矸石和粉煤灰按1:0.35的比例混合材料回填成矸石。工作面开采后，地表仅下沉约170 mm。这种方法不仅有效地大规模处理了固体废弃物即矸石和粉煤灰，并控制地表沉降，保护邻近建筑物和构筑物。地下回填不仅降低了煤矸石固废堆积的影响，而且在一定程度上控制了地表沉陷，提高了采场稳定性，使采矿活动更加安全高效。

目前,为了使回填材料具有一定的抗压强度,在应用中通常使用大量的水泥。然而,水泥的生产是高污染的,会产生粉尘、二氧化硫和氮氧化物等有害物质,制备和运输回填材料会造成环境污染。因此迫切需要开发较新的、环保的回填材料,替代水泥应用于地下回填,减少污染。Guo 等[4]利用微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)技术生产生物矿化产品巩固松散的矿粒的原理,通过菌种驯化得到具有特殊抗性的巴氏杆菌,制得了一种不使用水泥的煤矸石基生物矿化地下回填材料,该材料可以同时耐受 CG 浸出液和 1M 尿素,可满足煤矸石基矿化材料的基本要求。

另外,煤矸石也被用作路基填充材料。例如德国 Ruhr 公路、法国北部的公路网、英国的沿海公路等,中国山东省 105 国道张博段、G22 青兰高速公路等[5],都采用煤矸石作为地基填充材料,减少了对耕地资源的浪费,消除了煤矸石堆积对环境的污染。

3.2. 煤矸石发电

煤矸石发电技术在我国已相对成熟,且我国推行积极政策鼓励以煤矸石为燃料发电,煤矸石发电中流化床锅炉所用的燃料均为含碳量 > 20%、热值高于 6000 kJ/kg 的煤矸石。上世纪 90 年代以来,煤矸石发电厂单机容量已经从最初的 5 兆瓦~6 兆瓦发展到现在的 300 兆瓦[6]。但并非所有类型的煤矸石都可以通过发电产生良好的效益,以山西省为例,山西省煤矸石热值普遍较低,发电效益低,故不适合大量建设煤矸石发电厂,而应该选择其他高附加值的煤矸石综合利用手段[7]。

3.3. 煤矸石生产建筑材料

利用煤矸石生产基础建筑材料在国内外已经得到了广泛的应用。煤矸石作为补充水泥材料是处理煤矸石的有效策略之一[8]。以煤矸石为原材料代替粘土进行配料进行制备水泥等胶凝材料,可以节约能源、降低煤耗、改善水泥的性能;以煤矸石为原料,采用水热合成及低温煅烧工艺制备的水泥熟料,具有凝结较快、早期强度较大的特点。煤矸石制砖、制陶瓷和混凝土等,已在技术层面上实现了对传统生产建筑材料的部分替代与混合生产。以生产陶瓷为例,利用煤矸石生产的多孔陶瓷,不仅具有较高的机械强度与较强的耐酸碱腐蚀性,还具有寿命长等优点[9]。

4. 煤矸石高附加值利用研究进展

煤矸石的资源化综合利用对于控制煤矸石污染、促进生态文明建设具有重要作用。由于煤矸石产量巨大,需要不断发掘新的利用途径。虽然目前煤矸石的基础利用手段已经相对成熟,但煤矸石的高附加值利用方式仍待发掘。以下从煤矸石制备水泥、混凝土、多孔陶瓷等建筑材料,生产农业肥料、吸附材料,矿物回收利用等方面进行总结,传统的煤矸石利用工艺将不再赘述。

4.1. 煤矸石制备水泥

近几年,煤矸石在水泥工业中的应用已得到高度重视与快速发展[10]。利用煤矸石作为补充水泥材料被认为是处理煤矸石的有效策略之一,其中高含量的粘土矿物被发现是一种潜在的水泥生产材料。然而,由于煤矸石的反应活性较低,化学结构相对稳定,需要适当的活化来提高煤矸石的胶凝反应性。但由于煤矸石的反应活性较低,限制了其大规模应用。为了提高煤矸石的反应活性,进行煤矸石的改性是目前国内外所利用的主要手段。例如,煤矸石进行湿法研磨处理能显著改变煤矸石的结构,使其作为辅助胶凝材料(SCMs)使用时的反应性增加[11]。湿法研磨后的煤矸石作为单体材料使用,可显著加快复合材料的凝固速度、提高抗压强度。基体的孔隙率较低。Zhang 等[12]认为,复合活化是提高煤矸石活性的最有效和可行的方法,可以作为水泥的补充材料替代 10~20 wt% 的水泥。Qin 等[13]认为,在不牺牲强度的前提下,20% 的煤矸石可以循环利用来替代水泥。

煤矸石与传统材料在水泥原料中的比例影响着水泥制品的功能品质。对于氯化物的结合能力, Yi 等[14]认为添加含 Al_2O_3 的辅助水泥材料可以不同程度地提高硬化水泥浆的氯化物结合能力,从而提高钢筋混凝土结构的耐久性,经实验验证,煤矸石最佳含量在 20%~30%之间,最大含量为 40%。

水泥作为基础建筑材料,需求量大,以改性煤矸石制造的水泥较传统工艺制造的水泥有更强的防腐蚀性与耐久性,实现煤矸石生产水泥的产业化可以减少煤矸石对环境的负担和负面影响,是未来环保建筑材料的发展方向。

4.2. 煤矸石制备混凝土

在现代工业化建筑的预制混凝土生产中,普遍采用蒸汽固化法。为推动有害废弃物的回收利用,减少预制建筑的碳排放,可通过使用煤矸石做原材料生产绿色混凝土[15]。

Wang 等[16]把粉煤灰和煤矸石作为补充胶凝材料来替代水泥制备绿色混凝土,辅助胶凝材料中的 Al 可以提高其余氯化物结合的能力,从而降低孔隙中游离氯浓度,降低腐蚀风险,实现提高耐久性的功能。当粉煤灰与煤矸石的质量比为 40/60 时,绿色混凝土的最佳替代水平为 20%,其力学性能和抗氯离子渗透性可以分别提高 4.5%和 5%。

目前,钢管的主要填充物为钢筋混凝土,而混凝土填充钢管是比钢筋混凝土更优选的使用产品。Gao 等[17]利用煤矸石作为结构混凝土中粗骨料的替代品。Meng 等[18]也用碎的非活性煤石(NACG)代替传统的骨料制备了混凝土。

在再生粗骨料的混合比上,Liu 等[19]以次高岭土或煅烧煤矸石、矿渣、粉煤灰和再生骨料为原料,制作了土工聚合物再生混凝土试件,通过力学性能试验表明,当再生粗骨料的混合比约为 30%~50%时出现转折点,抗压强度和劈裂抗拉强度随混合比的增加先下降后增长。微观结构分析表明,影响再生混凝土力学性能的关键因素包括内部多孔结构、微裂缝以及土工聚合物与再生粗骨料的界面粘结能力等。

4.3. 煤矸石制备多孔陶瓷

1) 多孔莫来石陶瓷

莫来石多孔陶瓷具有耐高温、导热系数小等优点,是一种优秀的耐火材料。Liu 等[20]以煤矸石和高铝耐火固体废物为原料,采用固态反应方法,在 1300°C 下合成了平均直径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的针状莫来石粉末,从廉价的针状粉中得到了莫来石陶瓷。在其他应用方面,Liu 等[21]以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和煤矸石为主要材料,以 MoO_3 为添加剂,成功制备了用于处理乳化含油废水的高孔莫来石晶须陶瓷微滤膜。

2) 渗透性陶瓷

Huang 等[22]利用硅砂尾矿、钢渣和煤矸石成功制备了一种环保型透水陶瓷。该研究实现了对固体废物最大限度的应用,所有的原料都由固体废物组成,在保护环境的同时,也创造了良好的经济效益。

另外,利用煤矸石制备多孔堇青石陶瓷、 β -SiC 陶瓷等高附加值的多孔陶瓷等,也在一定程度上有相应的发展,但相关工艺复杂、成本较高,难以在短期内应用于工业生产。

4.4. 煤矸石生产农业肥料

利用煤矸石为原料生产农用肥料,在国外已得到广泛的应用。英国科研人员曾在小块的土地上利用浮选矸石制成的肥料来种植冬小麦,结果增产了 7%~10%;美国科技工作者在西红柿周围的土壤表面覆盖了一层洗矸,不仅产量提高 10%~15%,还使西红柿的成熟期相对提前[23]。Long 等[24]认为,中国煤矸石富含硒,是富硒肥料的潜在资源。

依照制备原理和生产工艺的不同,煤矸石生产农业肥料主要分为两类:煤矸石有机复合肥料和煤矸

石微生物肥料。对于有机复合肥料,煤矸石中一般含有大量的碳质页岩,其中的有机质含量一般在15%~25%,含有丰富的植物所需微量元素,比土壤中的含量高出2~10倍;对于微生物肥料,煤矸石中含有大量的有机物,可作为优秀的微生物载体携带一些具有固氮、分解钾、分解磷等功能的细菌与真菌。Wang等[25]为了解决原始生物炭对磷酸盐的吸附效率有限的问题,采用一步简易热解法,由不同的原料和煤矸石制备了一种新型生物炭复合材料,该煤矸石不仅可以除去废水中的磷酸盐,还可以作为缓释微生物肥料。目前,我国煤炭系统有多家煤矸石微生物肥料厂,以煤矸石为原料,制备出针对经济作物和蔬菜的肥料,既可达到增产效果,又能很好地防治环境污染[26]。

4.5. 煤矸石制备吸附材料

4.5.1. 沸石

目前,已经可以通过不同方法利用煤矸石合成沸石。SSZ-13沸石由于具有良好的水热稳定性和孔隙结构,已被广泛应用于催化和吸附领域,但结晶时间长是限制其工业应用的主要难题。Han等[27]利用煤石的超声波预处理结合水热生长法合成了SSZ-13沸石,结晶时间缩短为18h,比常规化学合成条件下的相同结晶时间少缩短了12h左右。此外,合成样品的比表面积超过620 m²/g,氮氧化物转化率超过95%。

利用煤矸石进行分子筛型沸石的生产也是目前研究的热点。Sahaya等[28]采用水热碱活化法成功制备了结晶度为87.56%的沸石NaA。Bu等[29]提出了一种通过碱熔和水热法从富含石英的煤石中合成NaY沸石的方法。Zhou等[30]对水热合成法合成的沸石进行了一系列的后处理,实验结果表明,碱性和超声后处理大大提高了煤矸石制备的多介孔沸石的吸附性能。具有良好性能的吸附性沸石在催化领域和吸附领域有相对广泛的应用,目前利用煤矸石生产吸附性沸石的工艺已经相对成熟,高质量、高性能、低成本的生产工艺在实验室阶段已经得到实现。因此,利用煤矸石生产吸附性沸石分子筛是煤矸石高附加值利用的重要方式。

4.5.2. 吸附性材料

1) 制备分子筛

目前,利用煤矸石制备分子筛的工艺主要有:水热合成法、碱熔法、晶种合成法、微波加热法等。工业上生产分子筛的成本较高,利用煤矸石为原材料,对煤矸石进行改性可以降低生产成本,实现煤矸石的循环利用。

煤矸石中的硅铝含量比较低,可制备得到离子交换能力较强的分子筛。Mohammadi等[31]用氧化铁和藻酸盐对煤矸石进行改性,用作锌和锰的吸附剂。Shang等[32]用(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷改性煤石(CG),制备了低成本的巯基改性煤石(CG-SH),可以用作水中去除重金属阳离子的有效吸收剂。

此外,改性的煤矸石还可作为吸附材料处理含Pb²⁺废水[33]及处理鱼塘养殖废水[34]。各煤矿可以开发煤矸石制备分子筛项目,实现矿区三废的有效治理,同时可减轻原料煤矸石和产品分子筛的运输成本,并利用分子筛在土壤改良方面的有益效果,将其用于矿井回填,改善矿区的土质。

2) 微球染料吸附剂

对煤矸石进行改性处理,或与其他材料进行复合加工,可以生产微球吸附剂,用于水中染料的吸附去除。

Yan等[35]通过喷雾干燥的工艺制造了煤矸石复合微球,经煅烧处理活化后,其微观结构和对染料(MB)的吸附能力方面均表明该微球可作为新型吸收剂和过滤介质的候选材料,在工业应用中的染料处理中发挥实际应用,并且该复合微球还具有良好的可回收性,生产价值高。Zhou等[36]以煤矸石为原料,采用喷雾干燥和烧结法制备了低成本的陶瓷微球吸附剂。

3) 二氧化碳吸附剂

目前市面上的二氧化碳吸附剂成本高、二氧化碳选择性低,具有相当大的发展空间。

Wu 等[37]通过水热法制造了 4 种新型硅酸盐基纳米材料,其中,从煤矸石中提取出的 SiO_3^{2-} 在最佳条件下可以达到 77.69%,这些材料都表现出优秀的循环性能,对 CO_2 的选择性高于 N_2 ,是一种低成本,高选择性的二氧化碳吸附剂。

在技术不断发展的过程中,利用煤矸石生产吸附剂、分子筛等的利用成本逐渐降低,使得煤矸石的高附加值利用技术的产业化逐渐成为可能。利用煤矸石陶瓷吸附剂处理有色废水空气中的挥发性有机物等可以达到以废治废的目的,因此,开发煤矸石吸附剂可带来良好的经济效益和环境效益,具有广阔的应用前景。

4.6. 煤矸石回收矿物

4.6.1. 煤矸石提取氧化铝

煤矸石中含有丰富的氧化铝资源,是一种潜在的铝矿资源[38]。Han 等[39]提出了一种新的活化煤矸石(CG)提取 Si 和 Al 的方法,实验结果表明,活性 CG 中 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的提取率分别高达 78.9% 和 69.2%。 SiO_2 和 Al_2O_3 产品的纯度分别为 96.2% 和 99.3%。目前,平朔煤矸实现了煤矸石中氧化铝的提取,并采用固相烧结法制备出 H 型离子筛对酸浸液中的锂进行了吸附回收,完成了煤矸石中铝和锂的分步提取。

4.6.2. 煤矸石生产聚合氯化铝

聚合氯化铝(PAC)是污水预处理阶段广泛使用的絮凝剂,具有用量少、絮凝效果好的特点,现有制备方法存在质量不稳定、成本偏高的问题,制备方法有待改进[40]。张宝军[41]、刘臻[42]等对以煤矸石为原料生产 PAC 进行了尝试,吴海滨等[43]以煤矸石为原料制备了 PAC,煤矸石中的 Al_2O_3 溶出率接近 80%。因此,以煤矸石为原料生产高效廉价的 PAC 是煤矸石综合利用重要方向。

5. 结语

虽然煤矸石在制作填充材料、发电、制砖等综合利用方面的技术已经相对成熟,但仍缺少具有高附加值的煤矸石利用手段。本文结合当前煤矸石综合利用研究进展,在煤矸石高附加值利用中发展较快的方向,例如煤矸石制备沸石、分子筛和吸附剂,制备聚烯烃复合填充料,制备混凝土与多孔陶瓷等建筑材料,生产微生物肥料、有机复合肥料等提出了新的发展建议,为煤矸石综合利用与资源化处理提供了新的思路。

对煤矸石的综合利用方式进行研究有助于缓解目前煤矸石产生量与利用量差距较大的现状,相关部门与企业应积极结合相关研究成果进行产业革新探索,促进煤矸石由低数量、低质量利用向高数量、高附加值方向转型。

基金项目

山西省科技厅基础研究计划项目(201901D111004);山西省黄河实验室开放基金资助;山西大学第十八期本科生科研训练项目。

参考文献

- [1] 雷建红. 煤矸石的污染危害与综合利用分析[J]. 能源与节能, 2017(4): 90-91, 147.
- [2] 李贞, 王俊章, 申丽明, 赵俊吉, 石鹏飞, 王杰, 等. 煤矸石物化成分对其资源化利用的影响[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 34-44.
- [3] Li, M., Zhang, J., Li, A. and Zhou, N. (2020) Reutilisation of Coal Gangue and Fly Ash as Underground Backfill Ma-

- materials for Surface Subsidence Control. *Journal of Cleaner Production*, **254**, Article ID: 120113. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120113>
- [4] Guo, S., Zhang, J., Li, M., Zhou, N., Song, W., Wang, Z., *et al.* (2021) A Preliminary Study of Solid-Waste Coal Gangue Based Biomineralization as Eco-Friendly Underground Backfill Material: Material Preparation and Macro-Micro Analyses. *Science of the Total Environment*, **770**, Article ID: 145241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145241>
- [5] 高礼. 煤矸石路用性能试验研究及其路堤稳定性分析[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [6] 郭彦霞, 张圆圆, 程芳琴. 煤矸石综合利用的产业化及其展望[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2443-2453.
- [7] 杨方亮. 煤炭资源综合利用发电现状分析与前景探讨[J]. 中国煤炭, 2020, 46(10): 67-74.
- [8] Long, G., Li, L., Li, W., Ma, K., Dong, W., Bai, C., *et al.* (2019) Enhanced Mechanical Properties and Durability of Coal Gangue Reinforced Cement-Soil Mixture for Foundation Treatments. *Journal of Cleaner Production*, **231**, 468-482. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.210>
- [9] 石鑫. 利用含钒钛尾矿与煤矸石制备多孔陶瓷工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2020.
- [10] Wu, R., Dai, S., Jian, S., Huang, J., Tan, H.B. and Li, B.D. (2021) Utilization of Solid Waste High-Volume Calcium Coal Gangue in Autoclaved aerated Concrete: Physico-Mechanical Properties, Hydration Products and Economic Costs. *Journal of Cleaner Production*, **278**, Article ID: 123416. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123416>
- [11] Zhao, Y., Qiu, J., Ma, Z. and Sun, X. (2020) Eco-Friendly Treatment of Coal Gangue for Its Utilization as Supplementary Cementitious Materials. *Journal of Cleaner Production*, **285**, Article ID: 124834. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124834>
- [12] Zhang, Y. and Ling, T.-C. (2020) Reactivity Activation of Waste Coal Gangue and Its Impact on the Properties of Cement-Based Materials—A Review. *Construction and Building Materials*, **234**, Article ID: 117424. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117424>
- [13] Qin, L. and Gao, X. (2019) Properties of Coal Gangue-Portland Cement Mixture with Carbonation. *Fuel*, **245**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.067>
- [14] Yi, C., Ma, H., Zhu, H., Li, W., Xin, M., Liu, Y., *et al.* (2018) Study on Chloride Binding Capability of Coal Gangue Based Cementitious Materials. *Construction and Building Materials*, **167**, 649-656. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.071>
- [15] Zhang, J., Chen, T. and Gao, X. (2021) Incorporation of Self-Ignited Coal Gangue in Steam Cured Precast Concrete. *Journal of Cleaner Production*, **292**, Article ID: 126004. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126004>
- [16] Wang, Y., Tan, Y., Wang, Y. and Liu, C. (2020) Mechanical Properties and Chloride Permeability of Green Concrete Mixed with Fly Ash and Coal Gangue. *Construction and Building Materials*, **233**, Article ID: 117166. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117166>
- [17] Gao, S., Zhao, G., Guo, L., Zhou, L. and Yuan, K. (2021) Utilization of Coal Gangue as Coarse Aggregates in Structural Concrete. *Construction and Building Materials*, **268**, Article ID: 121212. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121212>
- [18] Meng, X., Ju, F. and He, Z. (2020) Research on Shotcrete in Mine Using Non-Activated Waste Coal Gangue Aggregate. *Journal of Cleaner Production*, **259**, Article ID: 120810. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120810>
- [19] Liu, C., Deng, X., Liu, J. and Hui, D. (2019) Mechanical Properties and Microstructures of Hypergolic and Calcined Coal Gangue Based Geopolymer Recycled Concrete. *Construction and Building Materials*, **221**, 691-708. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.048>
- [20] Liu, Y., Lian, W., Su, W., Luo, J. and Wang, L. (2020) Synthesis and Mechanical Properties of Mullite Ceramics with Coal Gangue and Wastes Refractory as Raw Materials. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **17**, 205-210. <https://doi.org/10.1111/ijac.13391>
- [21] Liu, M., Zhu, Z., Zhang, Z., Chu, Y., Yuan, B. and Wei, Z. (2020) Development of Highly Porous Mullite Whisker Ceramic Membranes for Oil-in-Water Separation and Resource Utilization of Coal Gangue. *Separation and Purification Technology*, **237**, Article ID: 116483. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116483>
- [22] Huang, Q., Liu, T., Zhang, J., He, X., Liu, J., Luo, Z., *et al.* (2020) Properties and Pore-Forming Mechanism of Silica sand Tailing-Steel Slag-Coal Gangue Based Permeable Ceramics. *Construction and Building Materials*, **253**, Article ID: 118870. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118870>
- [23] 张世鑫, 刘冬, 邵飞, 罗英强, 李万胜. 煤矸石综合利用工艺探索[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 92-95, 122.
- [24] Long, J., Zhang, S. and Luo, K. (2019) Selenium in Chinese Coal Gangue: Distribution, Availability, and Recommendations. *Resources, Conservation & Recycling*, **149**, 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.039>
- [25] Wang, B., Ma, Y., Lee, X., Wu, P., Liu, F., Zhang, X., *et al.* (2020) Environmental-Friendly Coal Gangue-Biochar Composites Reclaiming Phosphate from Water as a Slow-Release fertilizer. *Science of the Total Environment*, **758**, Ar-

- title ID: 143664. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143664>
- [26] 任晓玲, 周惠昕, 高明, 舒元锋, 许泽胜, 舒新前. 煤矸石肥料的研究进展[J]. 中国煤炭, 2021, 47(1): 103-109.
- [27] Han, J., Ha, Y., Guo, M., Zhao, P., Liu, Q., Liu, C., *et al.* (2019) Synthesis of Zeolite SSZ-13 from Coal Gangue via Ultrasonic Pretreatment Combined with Hydrothermal Growth Method. *Ultrasonics Sonochemistry*, **59**, Article ID: 104703. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104703>
- [28] Sahaya Dennish Babu, G., Sahaya Shajan, X., George, A., Parameswaran, P., Murugesan, S., Divakar, R., *et al.* (2017) Low-Cost Hydrothermal Synthesis and Characterization of Pentanary $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SnS}_4$ Nanoparticle Inks for thin Film Solar Cell Applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **63**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.02.015>
- [29] Bu, N., Liu, X., Song, S., Liu, J., Yang, Q., Li, R., *et al.* (2020) Synthesis of NaY Zeolite from Coal Gangue and Its Characterization for Lead Removal from Aqueous Solution. *Advanced Powder Technology*, **31**, 2699-2710. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.04.035>
- [30] Zhou, J., Zheng, F., Li, H., Wang, J., Bu, N., Hu, P., *et al.* (2020) Optimization of Post-Treatment Variables to Produce Hierarchical Porous Zeolites from Coal Gangue to Enhance Adsorption Performance. *Chemical Engineering Journal*, **381**, Article ID: 122698. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122698>
- [31] Mohammadi, R., Azadmehr, A. and Maghsoudi, A. (2020) Enhanced Competitive Adsorption of Zinc and Manganese by Alginate-Iron oxide-Combusted Coal Gangue Composite: Synthesizing, Characterization and Investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Article ID: 105003. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105003>
- [32] Shang, Z., Zhang, L.W., Zhao, X., Liu, S. and Li, D. (2019) Removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) from Aqueous Solution by Mercapto-Modified Coal Gangue. *Journal of Environmental Management*, **231**, 391-396. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.072>
- [33] 范立群, 李正炎, 杨丽娜. 煤矸石的改性及其对废水中 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. 青岛理工大学学报, 2010, 31(3): 64-68.
- [34] 刘海成, 张守花, 王现丽, 吴俊峰. 改性煤矸石处理鱼塘养殖废水的试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2011, 31(2): 79-81.
- [35] Yan, S., Wang, Q., Zhang, F., Zhang, X., Lu, Y., Gan, K., *et al.* (2019) Low-Cost, Green Synthesis and Adsorption Properties for Dyes of Novel Porous Gangue/Palygorskite Composite Microspheres. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **16**, 1510-1524. <https://doi.org/10.1111/ijac.13185>
- [36] Zhou, L., Zhou, H., Hu, Y., Yan, S. and Yang, J. (2019) Adsorption Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions Using Ceramic Adsorbents Prepared from Industrial Waste Coal Gangue. *Journal of Environmental Management*, **234**, 245-252. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.009>
- [37] Wu, Y., Du, H., Gao, Y., Liu, X., Yang, T., Zhao, L., *et al.* (2019) Syntheses of Four Novel Silicate-Based Nanomaterials from Coal Gangue for the Capture of CO_2 . *Fuel*, **258**, Article ID: 116192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116192>
- [38] Guo, Y., Yan, K., Cui, L. and Cheng, F. (2016) Improved Extraction of Alumina from Coal Gangue by Surface Mechanically Grinding Modification. *Powder Technology*, **302**, 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.034>
- [39] Han, L., Ren, W., Wang, B., Wang, B., He, X., *et al.* (2019) Extraction of SiO_2 and Al_2O_3 from Coal Gangue Activated by Supercritical Water. *Fuel*, **253**, 1184-1192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.118>
- [40] 徐新阳, 陈熙, 宫璇, 丛日强. 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.
- [41] 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.
- [42] 刘臻. 用煤矸石制取聚合氯化铝絮凝剂[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(1): 18-20.
- [43] 吴海滨, 薛芳斌, 郭彦霞, 程芳琴, 杨凤玲. 煤矸石制备聚合氯化铝工艺[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(4): 141-145.