

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024041602 CSTR:32061.14.hjhx.2024041602

王培培, 武建国, 张婵. 煤矸石在土壤修复改良中资源化利用研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(8): 2787-2800.

WANG Peipei, WU Jianguo, ZHANG Chan. Research progress on resource utilization of coal gangue in soil remediation and improvement[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (8): 2787-2800.

煤矸石在土壤修复改良中资源化利用研究进展

王培培 武建国 张 婵 *

(太原科技大学环境与资源学院, 太原, 030024)

摘要 煤矸石是占地面积最大、年增量和排放量最多的工业固体废弃物之一, 造成了严重的环境污染问题。本文分析了煤矸石资源化利用途径对其基础理化成分的要求及优缺点, 详细介绍了煤矸石的组成与土壤修复改良的适宜性, 综述了煤矸石在土壤修复改良中作为表层覆盖材料及其与土壤混合的直接应用, 总结了煤矸石的酸碱改性、有机改性、表面活化改性、生物改性和复合改性方法, 重点阐述了改性煤矸石作为土壤肥料、植生基质、多孔有机改良剂在土壤修复改良中的应用, 煤矸石的改性应用恢复或重新建立了土壤生态体系, 使煤矸石土壤化并大规模消纳成为可能。指出了目前研究中存在的问题, 原料改性方面仍不够理想、植生基质种植试验对象的种类局限、煤矸石中重金属富集的潜在风险等。同时展望了今后的研究重点, 加强煤矸石土壤化的理论研究, 提高煤矸石资源化利用的同时助力双碳目标, 在降低成本的前提下实现煤矸石的产业化应用。

关键词 煤矸石, 土壤修复改良, 资源化利用, 改性, 土壤化。

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Research progress on resource utilization of coal gangue in soil remediation and improvement

WANG Peipei WU Jianguo ZHANG Chan *

(School of Environment and Resources, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, 030024, China)

Abstract Coal gangue is one of the industrial solid wastes with the largest land occupation and annual increment/emission, which causes serious environmental pollution. In this review, advantages and disadvantages of coal gangue resource utilization ways and requirements for basic physicochemical components of coal gangue are analyzed, the composition of coal gangue and the suitability of soil remediation and improvement are introduced in detail, the direct application of coal gangue in soil remediation and improvement as surface covering material and its mixture with soil is reviewed, and the methods of acid-base modification, organic modification, surface activation modification, biological modification and composite modification of coal gangue are summarized. The application of modified coal gangue as soil fertilizer, plant substrate and porous organic amendment agent in soil remediation and improvement is emphasized. In the modified application of coal gangue, the soil ecosystem was restored or re-established, which makes the large-scale consumption and utilization of coal gangue in the soil possible. The existing problems in the current research are also pointed out, such as the unsatisfactory modification effect of raw materials, the limitation of the types of experimental subjects planted in the plant substrates, and the potential risks

2024年4月16日收稿(Received: April 16, 2024).

* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhangchan@tyust.edu.cn

of heavy metal enrichment in coal gangue. The focus of future research is expected to strengthen the theoretical research on the utilization of coal gangue in soil, improve the resource utilization of coal gangue while contributing to the dual-carbon goal, and realize the industrial application of coal gangue on the premise of reducing costs.

Keywords coal gangue, soil remediation and improvement, resource utilization, modification, soil utilization.

煤炭在我国能源结构中消费持续增长并长期占据主导地位。煤矸石通常与煤层伴生，是煤矿在建井、开拓掘进、采煤和煤炭洗选等过程中产生的一种混杂岩体^[1]，常被视为一种工业固体废弃物。在我国，煤矸石通常采用就地堆积的方法进行处理，因此形成了大量的矸石山，不仅占用了土地资源，带来地质灾害隐患，还对大气、土壤和水体环境造成了危害^[2]。此外，还存在辐射污染的风险，对人体健康构成威胁。煤矸石在风化过程中可分解成 Cl^- 、 HCO_3^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等可溶盐，这些可溶盐的组成和含量呈斑状分布，类似内陆盐渍土，随水移动，导致土壤盐渍化。煤矸石中的有害重金属元素在受雨水淋溶后通过地表和地下径流渗入土壤，从而破坏了土壤的成分，使土壤中的重金属含量增加并长期累积^[3-6]。此外，煤矸石通过淋滤、离子交换和矿物氧化分解等作用可产生其他有害物质造成土壤重度污染^[7]。

据《2023 煤炭行业发展年度报告》统计，2023 年国内煤矸石产生量 8.25 亿 t，同比增长 2.1%，煤矸石综合利用率 6.07 亿 t，综合利用处置率 73.6%，略低于上年度的 73.8%，2016—2023 年中国煤矸石产生量呈上升趋势，综合利用率相对平稳^[8]。目前，我国煤矸石综合利用难以满足国家对生态环境保护的要求，存在储量大、种类繁多、成分复杂、分类不准确；部分地区综合利用率低；大规模消纳难；政策跟不上技术创新；空间分布不均衡；产业化困难等问题。《“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》中指出：持续提高煤矸石综合利用率水平，推进煤矸石在盐碱地、沙漠化土地生态修复等领域的利用，在风险可控前提下深入推动农业领域应用和有价组分提取，加强大掺量和高附加值产品应用推广。煤矸石在土壤修复改良中的利用既可缓解土地资源，又可修复生态环境，有利于实现煤矸石就地化、规模化和生态化利用。将煤矸石“吃干榨净、变废为宝”，推动资源资产价值化，对于减少环境污染、促进经济可持续发展具有重大意义。

煤矸石在土壤中的资源化利用通常以生态治理对象和生态治理材料形式出现，但近年来“以废治废”模式成为了处置工业废弃物的研究热点之一，煤矸石作为生态治理材料为其大规模消纳利用提供了新机遇^[9-10]。匈牙利马特劳力、伏特赫斯煤矿公司生物复田工艺专利^[11]和北京优生基生态科技有限公司微生物专利技术将煤矸石制备成了高品质人工生态种植土，使煤矸石土壤化，不仅大量消纳了煤矸石，还缓解了土地资源不足的问题。在土壤修复改良中以煤矸石制备土壤治理材料将成为近几年的研究热点，市场发展潜力巨大。本文在介绍煤矸石资源化利用现状基础上，分析煤矸石组成与土壤修复改良的适宜性，重点综述煤矸石在土壤修复改良中的直接利用、改性利用及其应用效果，并指出应用中存在的问题，为煤矸石在土壤中高值化利用技术的完善和进步奠定基础、提供参考，从而创造更多社会价值。

1 煤矸石资源化利用现状(Resource utilization status of coal gangue)

当前，煤矸石综合利用技术主要集中在发电、回填复垦、生产建筑材料、回收有用组分、制备化工产品及土壤修复改良等领域^[2,12-13]。煤矸石的资源化利用途径主要取决于基础理化成分，其资源化利用途径的优缺点、与基础理化成分的关系见表 1。

2 煤矸石组成与土壤修复改良的适宜性(Composition and suitability of soil remediation and improvement of coal gangue)

煤矸石与土壤的各种组成成分很相近^[20]，这为煤矸石在土壤修复改良中的应用奠定了基础。

2.1 煤矸石的矿物组成

煤矸石是不同类型沉积岩组成的混合物，含有多种成岩矿物，主要有砂岩类（石英、正长石等）；黏

土岩类(高岭石、蒙脱石、伊利石(水云母)等);碳酸岩类(方解石、白云石、菱铁矿);铝质岩类(三水铝矿、一水软铝矿、一水硬铝矿);硫化物(黄铁矿、白铁矿)及其他矿物(石膏、磷灰石、金红石),煤矸石与土壤矿物组成对比见表2^[12,22]。

表1 煤矸石资源化利用途径对其基础理化成分的要求及优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of coal gangue resource utilization ways and requirements for basic physicochemical components of coal gangue

利用途径 Utilization approach	煤矸石基础理化成分要求 Basic physical and chemical component requirements of coal gangue	优点 Advantage	缺点 Disadvantage	适用范围 Area of application	参考文献 References
发电	《煤炭工业环境保护设计规范》(GB 50821-2012)中四类煤矸石(发热量6270—12550 kJ·kg ⁻¹ 、含碳量>20%)	热值低,运行不稳定;发电成本高,企业和温室气体排放	定;发电成本高,企业经济效益低;烟尘和温室气体排放	能源行业	[13]
复垦种植	《煤炭工业环境保护设计规范》(GB 50821—2012)中一类或二类煤矸石(发热量<2090 kJ·kg ⁻¹ 、一类含碳量<4%、二类含碳量4%—6%)且有害元素含量满足环境土壤标准	缓解土地资源,操作简单;可大规模消纳煤矸石;成本低	重金属迁移和污染问题;具有生态风险	农业生产、植树造林	[13]
回填复垦	作为工程填筑材料砂岩矸石、钙质岩矸石、《煤炭工业环境保护设计规范》(GB 50821—2012)中一类或二类煤矸石	成本低;用量大;经济效益高;耐腐蚀;抗压抗剪强度大	充填不紧密时,存在安全隐患;粗放利用,不能较好实现高值化利用	建筑用地	[13]
生产建筑材料	混凝土骨料 $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2} \leq 0.5$ 、《煤炭工业环境保护设计规范》(GB 50821—2012)中一类或二类煤矸石	中级铝硅比煤矸石($0.3 < m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2} \leq 0.5$)、《煤炭工业环境保护设计规范》(GB 50821—2012)中一类或二类煤矸石	技术成熟;应用广泛;原料适应性强;成本低;能耗低	工艺复杂;利用率低;整体质量水平不高;无法满足市场所需的高质量、多功能、多品种要求;消耗量有限	[14]
水泥、砖、建筑陶瓷、多孔烧结料	《煤炭工业环境保护设计规范》(GB 50821—2012)中三类煤矸石(发热量2090—6270 kJ·kg ⁻¹ 、含碳量6%—20%)、高岭石泥岩(高岭石含量>60%)、伊利石泥岩(伊利石岩>50%)	高岭石含量大于80%, Al_2O_3 含量大于30%, 铝硅比大于0.68	解决传统技术的不足;硅、铝含量高,求高,操作复杂;工	建筑行业	[15—16]
回收有用组分及制备化工产品	制备硅系化 工产品 $(m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2}) \leq 0.3$	SiO ₂ 大于40%, 低级铝硅比煤矸石	实现煤矸石的高值化利用	工业、生活和废水处理等领域	[17—18]
土壤修复改良	制肥 制农肥 土壤调理剂 植生基质	煤矸石中营养元素满足作物对土壤中所含元素的要求,有害元素达到《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)	缓解土地资源;改善土壤理化性质,促进受原料性质较大;作物和植物生长,提高产过程中需要严格高产量;优化生态环境把控质量;存在重金属;减少化学肥料对土壤的危害	农业领域	[19—20]
		土壤调理剂 具有吸附性、黏结性和离子交换性	土壤的有害物质积累风险		[21]
		植生基质 有机质含量在20%以上、pH值在6左右(微酸性的)的碳质泥岩或粉砂岩			[13]

表2 煤矸石与土壤矿物组成对比

Table 2 Comparison of mineral composition of coal gangue and soil

类别 Category	黏土矿物 Clay minerals	非黏土矿物 Non-clay minerals
煤矸石	高岭石、蒙脱石、伊利石等	石英、长石、方解石、白云石、金红石、磷灰石、菱铁矿、黄铁矿、白铁矿、铝土矿等
土壤	高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石、蛭石等	石英、长石、方解石、白云石、金红石、磷灰石、蛋白石、辉石、角闪石、橄榄石、锆石、电气石、磁铁矿、钛铁矿、锐钛矿等

在煤矸石矿物组成中,黏土岩类占比最多,其中主要为高岭石^[23]。高岭石具有典型的层状硅酸盐结构,属于三斜晶系。如图1所示,高岭石通过定点氧将 Al—O 八面体与 Si—O 四面体连接,在 a 轴和 b 轴方向连续延伸,沿 c 轴方向上堆垛而成。Al—O 八面体的铝原子周围有 4 个用于与其他铝原子共享的表面羟基氧和 2 个被用来与其他硅原子共享的连接氧^[24]。因此煤矸石中的氧化铝、二氧化硅等有价值

成分主要来自高岭石。我国山西省、内蒙古自治区的煤矸石高岭土含量高，属于煤系高岭土煤矸石，但其化学活性低、晶格结构难破坏，可通过活化处理提高其活性^[11,25]、提升利用率。

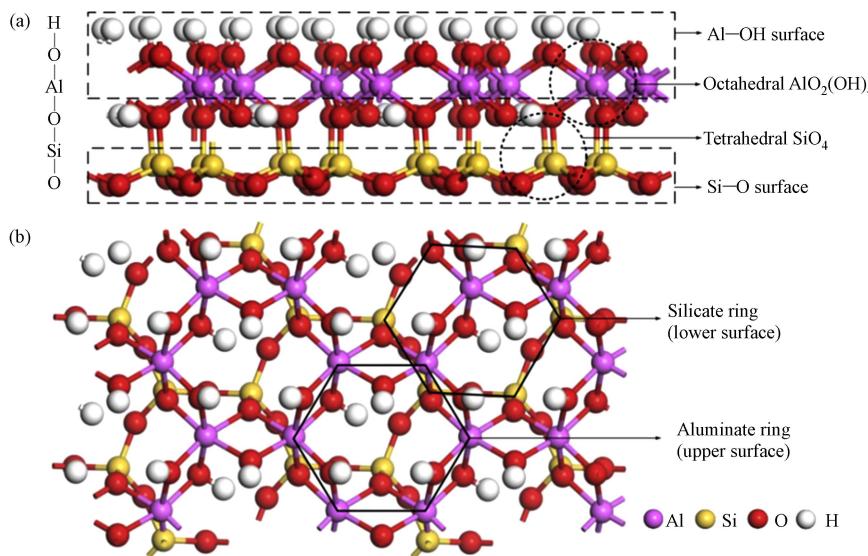


图1 高岭石晶体结构示意图^[24](a) 前视图 (b) 俯视图

Fig.1 Schematic diagram of the crystal structure of kaolinite^[24] (a) Front view (b) Top view

2.2 煤矸石的化学组成

由于煤矸石成岩过程、开采方式及开采层位不同，其化学组成变化较大。从化学组成分析，煤矸石是由无机质（矿物质、水）和少量有机质（碳、氢、氧、氮、硫等）组成的混合物。矿物质一般以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主要成分，另外含有 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 等无机物，以及一定的微量元素，如铀、锗、镓、钒、钍、铼、钛、铍、锶、锂等^[7]。煤矸石的化学成分不稳定，不同地区的煤矸石成分也不一致且变化较大，表3为我国不同地区煤矸石的主要化学组成汇总。从表中可看出绝大多数煤矸石中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量占比最高， SiO_2 含量在 30%—70% 之间， Al_2O_3 含量在 10%—40% 之间，且和土壤化学组成含量十分接近。

表3 中国不同地区煤矸石的主要化学组成表

Table 3 Main chemical composition of coal gangue in different areas of China

煤矸石产地 Coal gangue producing area	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{CaO}/\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	$\text{MgO}/\%$	$\text{TiO}_2/\%$	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	$\text{K}_2\text{O}/\%$
贵州六盘水 ^[26]	45.03	16.91	6.08	19.57	3.40	2.96	1.33	1.66
内蒙古大青山 ^[27]	38.37	33.00	0.14	0.80	0.03	0.61	0.09	0.11
山西大同 ^[15]	42.28	39.37	0.58	0.33	0.15	0.09	0.36	0.94
山西孝义 ^[28]	46.75	18.62	3.06	6.15	0.59	0.83	0.24	1.35
山西吕梁 ^[29]	56.60	35.90	0.20	2.50	0.50	1.60	0.20	1.30
山西临汾 ^[29]	63.10	28.10	1.00	2.40	0.50	1.10	0.30	2.40
陕西铜川 ^[15]	44.75	37.43	0.07	0.99	0.15	1.43	0.88	0.56
安徽淮北 ^[15]	45.67	37.75	0.62	0.28	0.48	0.29	0.88	0.19
安徽淮南 ^[30]	49.09	19.38	0.65	9.36	0.77	0.77	0.47	1.47
江苏徐州 ^[15]	45.73	38.69	0.09	0.47	0.16	0.45	0.14	0.16
云南宣威 ^[31]	65.05	24.93	1.47	6.83	0.54	0.97	0.24	3.22
重庆酉阳 ^[32]	66.71	11.62	3.57	6.27	1.97	—	0.48	2.57
河南鹤壁 ^[31]	59.70	25.15	0.69	4.25	0.31	1.04	—	—
土壤中化合物参考值 ^[33]	37.10—77.70	6.86—32.38	0.50—5.19	2.18—11.33	0.41—4.90	0.23—1.83	0.48—4.90	1.34—5.69

3 煤矸石的土壤修复改良应用(Application of coal gangue in soil remediation and improvement)

3.1 直接应用

由于煤矸石本身与天然土壤的相似性,且含有植物和微生物生存所需的有机质、微量元素、营养元素等^[34],在土壤修复改良中可直接利用。

煤矸石可直接作为土壤表层覆盖材料。研究早期,已有美国研究者在种植西红柿的土壤上覆盖了一层约25—50 mm的洗矸,除了使西红柿提前成熟,产量还提高了10%—15%^[35]。覆盖煤矸石不仅有利于农作物和植物的生长,还可增加土壤水分入渗、减少土壤累积蒸发量、提高矿区土壤蓄水能力^[36]。Zhang等^[37]研究得出中粒径煤矸石更有利于高潜水位采煤沉陷区的复垦。

煤矸石也可与农田土制成混合土壤,增加土壤微生物的生物量,从而提高土壤肥力,有利于植物生长^[38]。煤矸石容重高于一般土壤且毛管孔隙少,掺入土壤后可增强其透气性和疏松度^[39]。煤矸石还可抑制分散性土的分散性,提高水稳定性^[40]。煤矸石粒径是土壤修复改良中的重要因素,武海霞等^[41]将玉米试验田土壤与不同粒径煤矸石按照不同研土比充分混合,分析发现煤矸石粒径对土壤的理化特性指标和小白菜萌发的影响显著大于研土比的影响。研土比相同时,混合土壤容重和通气孔隙度随煤矸石粒径的增加而增加,持水孔隙度和总孔隙度下降;小白菜的出苗率和存活率随粒径的减小而升高。南益聪等^[42]发现粒径为5—8 mm的煤矸石(30%)复配形成的新构土壤可最大限度提高其水分和团聚体结构稳定性。

通过以上国内外学者的研究发现,在土壤修复改良中煤矸石单一材料的直接应用有众多益处,但煤矸石富含重金属、有机污染物质、硫,且盐度、酸碱度与土壤不同,直接使用煤矸石存在一定局限性。Sun等^[43]发现陕西省煤矸石山样品中重金属含量较高,且风化会促进重金属的释放。徐振鹏等^[44]以3个煤矿区土壤中多环芳烃类化合物(PACs)为研究对象发现高达50.7%的PACs来源于煤矿开采过程中煤和煤矸石颗粒污染。研究显示煤矸石孔隙多、颗粒较大、结构性差、抗渗性差,添加含量较多会降低土壤饱和导水率^[45—46]。煤矸石虽然含有多种有用元素和有价成分,但活性都相对较低,通常需对其进行改性,或添加其他基质共同处理可有效改良理化性质,解决其生物活性差的问题^[10]。面对煤矸石本身存在的缺陷,以及直接使用煤矸石对土壤修复改良和促进植物生长的不稳定性,很多学者开始了煤矸石改性应用的研究。

3.2 改性应用

3.2.1 煤矸石的活化改性

由煤矸石的矿物组成可知,未经处理的煤矸石一般不具有活性。为了提高利用率,许多研究者对煤矸石进行了适当的活化改性处理。煤矸石的活化改性是指通过物理、化学、生物的方法改变煤矸石的理化性质,以提高其利用率和利用范围。活化改性方法主要包括:酸碱改性、有机改性、表面活化改性、生物改性和复合改性等^[47—48]。**表4**为煤矸石改性方法原理及优缺点。

表4 煤矸石改性方法原理及优缺点

Table 4 Principles, advantages and disadvantages of coal gangue modification methods

煤矸石改性方法 Coal gangue modification method	改性原理 Modification principle	优点 Advantage	缺点 Disadvantage	案例 Example	参考文献 References
酸改性 Acid modification	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	改善煤矸石的晶体 结构和表面性质; 提升活性;增加比 表面积,提高吸附 能力;去除表面杂 质	影响机械强度;产 生废水、废气,对环 境造成二次污染; 改性效果不稳定	在80 °C水浴温度下硫酸浸 4 h可有效激活煤矸石表面 化学结构,且酸改性煤矸石 对羟基苯磺酸的吸附效果 达到85.34%	[49]
	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
酸碱 改性 Alkaline modification	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
碱改性 Alkaline modification	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{AlO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				[50]

续表 4

煤矸石改性方法 Coal gangue modification method	改性原理 Modification principle	优点 Advantage	缺点 Disadvantage	案例 Example	参考文献 References
有机改性 Organic modification	通过化学方法在载体表面引入有机改性剂改善其理化性质	改善表面电荷、分散性、界面性能和机械强度;增强亲水性或疏水性及修复活化能力;提高吸附性能;拓宽应用范围	成本高;改性反应条件要求高;改性过程中会产生一些有害副产物,危害环境;改性剂可能会影响其它性质	基于煤矸石和十六烷基三甲基溴化铵合成的吸附剂CM/CTAB,对Cr(Ⅵ)表现出优异的吸附性和高选择性,对Cr(Ⅵ)的最大吸附量为55.09 mg·g ⁻¹ ,15 min内去除率达85%	[51]
表面活化改性 Surface activation modification	通过高温煅烧、机械力化学原理或微波高温辐射进行活化处理,激发其活性,改善其表面性质	增大比表面积和孔容量,提高吸附能力;改善孔隙结构和晶体结构,增强化学活性;提高与其它材料的相容性;改变其矿物组成,分离活性物质,使其颗粒圆润,粒径均匀	能耗大;成本高;效率低;高温会破坏其内部结构,受到损失,影响性能	将煤矸石用颚式破碎机破碎成粒径小于4.75 mm的粗颗粒,接着放入球磨机中研磨,过200目筛,最后,在热活化阶段按照最佳煅烧温度700 °C和保温时间2 h在马弗炉中煅烧煤矸石粉,显著提高了煤矸石的火山灰活性;通过微波活化制备活化煤矸石粉可作为辅助胶凝材料	[52~53]
生物改性 Biological modification	通过生物体系(微生物、生物质和各种酶等)进行改性处理	操作简便;成本低;能耗低;对环境友好;降低有害物质的产生;提高活性、吸附力和降解能力;可提高其速效养分含量,促进植物生长和利用	操作条件要求高,受环境影响较大;生产周期长	煤矸石经微生物降解后可转化为生态修复材料,添加选定的芽孢杆菌处理40 d,腐殖酸含量可提高17倍,达到17338.17 mg·kg ⁻¹ ,容重降低,铵态氮、有效磷和有效钾含量分别提高369.87%、93.96%和128.60%	[48,54]
复合改性 Composite modification	将多种改性方法结合使用,产生协同作用,发挥不同方法的优势,弥补固有的缺陷	极大提高其活化效率和经济价值;获得比单一改性方法更加优异的性能;可满足各种工业需求;有效降低对环境的负面影响	成本高;工艺复杂、繁琐;改性反应条件要求严苛;改性过程中产生有害物质,对环境造成二次污染	煤矸石高温煅烧后经硫酸酸洗,混合FeCo ₂ O ₄ ,并通过柠檬酸燃烧法合成了FeCo ₂ O ₄ /改性煤矸石(FC-MCG)催化剂,对腐殖酸(20 mg·L ⁻¹)具有较高的催化降解性能,降解率达85%,可对废水进行处理	[55]

3.2.2 改性煤矸石作为土壤肥料的应用

(1) 化学活化法或生物法制肥

化学活化改性煤矸石可显著增加土壤含水率和电导率,降低土壤容重,同时提高土壤速效磷、全磷、速效钾、全钾、有机质等营养物质供作物吸收,提高产量^[56]。Ge 等^[57]利用磷酸改性水炭和煤矸石基Na-X沸石混合的新型化合物显著提高了土壤阳离子交换容量(CEC),增加了土壤速效磷和有机质,可作为富磷肥促进植物生长,同时也提高了对重金属离子Cd 和Pb 的固定。

菌类可将煤矸石中N、P、K元素解离为碱解氮、有效磷^[58]、速效钾等,易于植物吸收。Motesharezadeh等^[59]通过温室盆栽实验研究了不同煤矸石(CG)施用量与两种丛枝菌根真菌(AM)联合使用对玉米养分含量的影响。研究发现,CG 和 AM 的联合促进了玉米对N、P、K的吸收,显著提高了植株的养分含量,且在煤矸石用量为10%时效果最好。Zhu 等^[60]从煤矸石中分离出一株YZ1细菌,该细菌对煤矸石中的有效磷有显著的溶解作用,并能促进有效钾和有效硅的增加,YZ1细菌活化煤矸石的实验过程与机理如图2所示,为利用微生物溶磷技术活化煤矸石中的磷、钾、硅提供了理论依据。蚯蚓等对各类土壤也有较好的改良作用,在煤矸石上的覆土中接种蚯蚓可提高覆土有机质(OM)和总氮(TN),降低重金属浓度^[61]。然而单一使用煤矸石为原料制肥,养分单一且含量不足,因此有学者开始将煤矸石与一种或多种制肥原料复合制备复合肥,实现各类物料优势互补。

(2) 煤矸石与辅助原料制复合肥

在煤矸石与辅助原料制备复合肥的研究中,辅助原料的选择是重点。很多研究者通常使用粉煤灰、城市污泥、作物秸秆、动物粪便等有机废弃物,或与保水剂、聚丙烯酰胺(PAM)等单独和联合施

用。目前常用的是燃煤电厂排出的煤基固废——粉煤灰,其比表面积大、活性基团多、吸附能力强,可降低土壤密度、增大总孔隙度、提高持水性^[62]。粉煤灰的添加可弥补煤矸石持水性差的特点。范秋运等^[63]将不同含量的粉煤灰添加到矸土质量比1:1的煤矸石基质中,研究表明粉煤灰的添加可降低煤矸石基质的密度,提高田间持水量,降低有机碳含量,提高盆栽基质的磷钾养分含量、总磷脂脂肪酸和细菌磷脂脂肪酸含量。

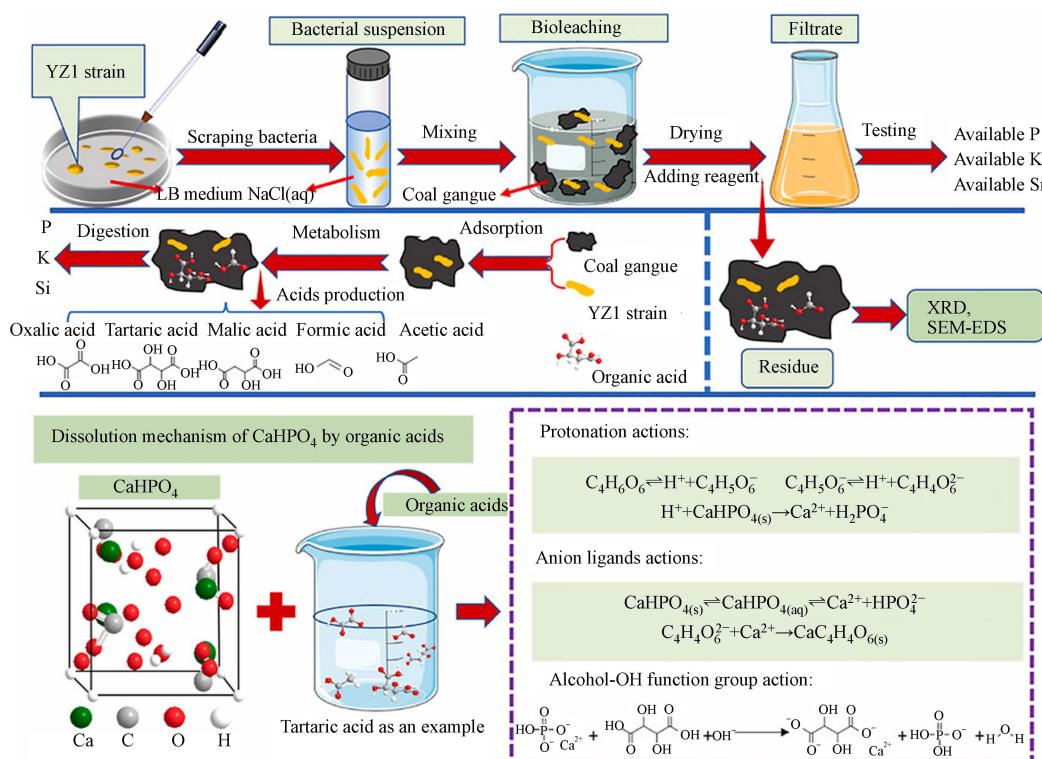


图2 YZ1 细菌活化煤矸石的实验过程与机理^[60]

Fig.2 Experimental process and mechanism of coal gangue activated by YZ1 bacteria^[60]

城市污泥、动物粪便和作物秸秆作为产量巨大的有机废弃物,不仅含有大量有机质、氮、磷、钾等营养元素,还包含利于植物生长的微生物群落,但同时包含病原菌和重金属等有害物质,具有潜在危险性^[64-66]。城市污泥、动物粪便和作物秸秆与煤矸石在理化性质上具有一定互补性,所以理论上将它们分别或同时与煤矸石按一定比例混合可改良煤矸石的理化性质。柯凯恩等^[67]通过栽培实验将煤矸石与不同有机原料(鸡粪堆肥、植物堆肥、城市污泥堆肥、苗圃表土)进行混合,发现污泥堆肥能显著提高基质黏粒百分比,有利于保水保肥;植物堆肥能提高砂粒占比,有利于透水透气;而添加植物堆肥的基质对高羊茅的总生物量积累最有利。秦琪焜等^[39]研究发现煤矸石与城市污泥混合后,煤矸石良好透气性调节了混合基质的物理结构,而污泥作为营养源可提供大量磷元素,因此有利于其保水保肥。还有研究表明,污泥覆盖可有效抑制煤矸石淋滤液酸性和重金属淋溶迁移污染^[68]。Du等^[69]的研究显示,玉米秸秆显著影响了基质的容重、总孔隙度、毛管孔隙度、土壤含水量和渗透系数,而保水剂则显示出较小的效果。聚丙烯酰胺(PAM)分子链上的高分子量可与土壤颗粒表面形成一种高分子网络结构,使得土壤结构更加紧密和稳定,从而降低渗透率^[70]。李娜等^[71]发现PAM内部有大量的亲水基和疏水基,加强了对水分子的吸着能力,故增加PAM用量可抑制煤矸石基质水分的蒸发。

从以上研究可看出不同辅助原料及同种原料不同产品的添加均会对煤矸石产生不同的影响效果。因此,还需深入了解辅助原料的理化性质和物质组成,进一步掌握辅助原料与煤矸石制备复合肥的应用机理,进而优选原材料。

(3) 煤矸石制单质营养肥

研究发现中国煤矸石富硒,可作为富硒肥料的潜在资源^[72]。刘信平等^[73]用弱碱性活化剂 Na_2CO_3 活化富硒煤矸石,在最佳工艺条件下硒的活化率不仅高达81.24%,且热稳定性更好。活化后的煤矸石

与畜禽粪按 2:1 混合发酵制备的煤矸石硒有机肥大大提高了大蒜对硒的吸收量。煤矸石中丰富的 SiO_2 成分是制备硅肥的主要原料。Lv 等^[74] 将煤矸石、 CaCO_3 和玉米秸秆粉混合煅烧, 在 CaCO_3 和玉米秸秆粉的协同作用下, 有效硅含量高达 22.97%。

3.2.3 改性煤矸石作为植生基质的应用

植生基质是最常见的人造土壤, 在该领域中最受市场欢迎的当属泥炭, 但泥炭为不可再生资源^[75]。植生基质的质量评价主要包括理化特性和生物特性, 同时参考自然土壤为评价指标。理化特性主要有容重、持水量、孔隙度、阳离子交换量、水稳定性团聚体分布和质量百分率、电导率及 pH 等方面; 生物特性主要考虑碳氮比来确定有机质的分解^[76]。目前已有研究发现煤矸石有替代泥炭的潜力, 但煤矸石本身及风化后大粒径颗粒较多, 毛管孔隙极少, 保水保肥能力差, 不利于植物生长, 不适宜作为育苗基质, 若使用煤矸石为原料, 需先进行适当的前处理并和其他外源物质混合^[77]。

何俊瑜等^[78] 发现经复合脱硫剂和碱液浸泡处理的煤矸石可作为育苗基质, 油菜出苗率均在 80% 以上, 且幼苗根系活力、叶绿素含量、叶面积、光合速率等均大于对照土壤。邵玉飞等^[79] 将以 700 ℃ 高温煅烧 1 h 并用急速冷却的方式进行热活化处理的煤矸石与草炭混合制作水稻育苗基质, 水稻生长情况良好, 而活化处理后的煤矸石用量可增加到 80%, 极大提高了煤矸石的土壤化消纳。卢雨霞等^[80] 以黑麦草为种植试验对象, 使用甲酸钠作为煤矸石杀菌剂, 并将菌渣、磷石膏和酒厂污泥按不同比例添加到煤矸石中制成不同的植生基质, 研究表明 5% 菌渣和 20% 酒厂污泥对于提高基质渗透液的 pH、降低重金属浓度效果最好; 不同植生基质均能促进植物的生长, 且在 5% 菌渣、10% 磷石膏和 20% 酒厂污泥的煤矸石基质中植物生物量最大, 同时增加了细菌群落多样性和丰富度。

以上改性煤矸石作为植生基质的相关研究中涉及植物多为农作物或耐旱、耐寒和耐热的草本植物, 对城市景观植物、花卉等影响的研究很少, 后续研究可进一步拓宽植物种类及基质的应用范围。

3.2.4 改性煤矸石作为多孔有机改良剂的应用

多孔材料通常有水热炭^[81]、生物炭^[82]、水凝胶^[83]等, 由于自身孔隙丰富、比表面积巨大及离子吸附交换能力强的特点对重金属表现出优异的吸附效果^[84]。研究表明煤矸石通过特定的改性方法可制备成多孔材料, 有利于对重金属的吸收。**表 5** 是改性煤矸石作为多孔有机改良剂吸附重金属的应用。

表 5 改性煤矸石作为多孔有机改良剂吸附重金属的应用

Table 5 Application of modified coal gangue as porous organic modifier for adsorption of heavy metals

改性方法 Modification method	多孔材料 Porous material	吸附原理 Adsorption principle	运用效果 Application effect	参考文献 References
850 ℃下无氧煅烧 2 h, 混合 NaOH 、 NaAlO_2 在 90 ℃ 反应 3 h	煤矸石沸石-活性炭复合材料	沸石表面均匀的微孔结构	对 Cu^{2+} 的吸附效率为 92.8%	[85]
煤矸石和 KOH 按 2:3 的质量比 混合均匀、400 ℃ 下煅烧 3 h	新型改性煤矸石材料(MGE)	表面有大量活性基团(Si—O、 Al—O、Fe—O、—OH、 —CO 和 —COOH), 进行离子交 换、络合、电子吸引和沉淀	可固定污染土壤中的 Cd^{2+} , 减少 小白菜不同部位的 Cd^{2+} 含量	[86]
油菜秸秆 600 ℃ 热解、煤矸石 和热解油菜秸秆按 2:1 的质量 比充分混合	煤矸石-油菜秸秆生物炭(CG- RS)复合材料	还原和表面络合	pH=5.0 Cr(Ⅵ) 吸附量为 9.2 mg·g ⁻¹	[87]
煤矸石和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合 反应、混合 5% 氧化钙在 800 ℃ 煅烧 2 h	煤矸石基磁性多孔材料 (MPCG)	形成可控网状多孔结构, 提高 煤矸石比表面积和总孔体积, 使其具备了磁性	使硫酸盐还原菌的丰度增加了 43.39%—381.28%, 促进硫酸盐 还原为还原态的硫化物, 硫化 物可与 As 和 Cd 沉淀	[88]

近年来, 煤矸石基多孔材料土壤化的应用受到国内外学者的关注。苏迪^[89] 制成了水泥-煤矸石基人造土壤和多组分自胶凝粉体-煤矸石基人造土壤, 两种人造土壤和天然土壤对比保水量增长、流失率降低、保温性能良好、孔隙率和总孔容增大; 水泥-煤矸石基人造土壤占比 20% 和多组分自胶凝粉体-煤矸石基人造土壤占比 60% 时的栽培效果均优于单独使用天然土壤。宋慧平等^[21] 将煤矸石和水泥通过铝粉发泡, 养护得到多孔材料, 再与废弃有机质鸡粪和污泥、含碳辅料风化煤等按一定比例混合, 经发酵调制、沉化、破碎、筛分后与丛枝菌根真菌喷播于土壤中, 改善了土壤结构、提升了土壤肥力、促进了披碱草的株高和根长。目前煤矸石基多孔材料修复重金属污染的研究多集中在水体中, 对于土壤中重金属的修复研究相对缺乏。因此, 如何提升煤矸石基多孔材料对土壤中重金属的修复需进一步研究。

4 煤矸石土壤修复改良应用存在的问题与对策(Problems and countermeasures of coal gangue in soil remediation and improvement)

4.1 存在问题

4.1.1 科学问题

(1) 地域性差异和风化时间的长短导致煤矸石的理化性质差异性较大。煤矸石处理技术不能完全相互引进,同时分类不准确也为后期的资源化利用带来困难。

(2) 我国煤矸石总体排放呈现“北多南少,西多东少”的特点,产地主要集中在煤矸石发展相对滞后的山西、陕西、内蒙古、新疆。然而在煤矸石短缺的南部和东部地区,其利用率高,成为抢手资源,但运输成本问题制约了煤矸石的资源化利用^[8]。

(3) 煤矸石中的有害重金属元素会破坏土壤的成分,即使其含量不高或处理至符合标准要求,也会存在重金属积累的风险。

(4) 缺乏统一的质量评价标准。在重金属污染和生态风险评价中,国内外学者选择的标准值各不相同,没有统一的规范标准,评估结果差异较大^[76]。

4.1.2 技术问题

(1) 煤矸石在土壤修复改良中资源化利用途径较多,但处置技术水平利用率低,成本高,且大多停留在实验室阶段,突破性进展较慢,产业化困难。

(2) 煤矸石基质化的配比比例、破碎程度、浇水量及施肥量方面研究较少,且属于实验阶段,无法标准化,不能为其推广应用提供技术支持。此外,目前植生基质种植研究对象的种类也具有局限性。

(3) 在作为土壤肥料和有机改良剂的技术应用中,缺乏综合效果研究。除了重视对土壤结构和肥力等性质影响及重金属去除,还要关注对作物质量和产量的影响^[22]。

4.2 对策

(1) 根据区域特点,对当地煤矸石的资源属性和理化特性进行全面分析,建立地域分布规律与理化特性之间的关系。深入研究不同类型的煤矸石综合利用模式,为不同地区在利用模式的选择上提供理论依据。同时,建立健全资源化利用产品标准,并积极探索经济与环境共存的利用方式。

(2) 可采用物理分离和化学、生物处理降低或控制煤矸石重金属的释放和迁移,建立检测后续重金属浸出和累积程度的风险评估与追踪调查。

(3) 后续加强煤矸石土壤化的理论研究,重点关注煤矸石大规模消纳过程中碳减排,做到提高煤矸石资源化利用的同时助力双碳目标;加大典型煤矸石(高硫、富硒、富硅煤矸石)在土壤中的研究,提高煤矸石的高附加值利用;将研究从实验室实验向工业性试验转移,在降低成本的前提下探索在真实自然条件下的最佳效果。

5 结语(Conclusions)

(1) 煤矸石的组成对资源化利用途径的影响很重要。不同地区煤矸石的理化成分存在差异,因此对煤矸石的基础理化成分进行详细检测至关重要。

(2) 由于煤矸石与土壤的同源性,其在土壤修复改良中可直接应用,既可作为土壤表层覆盖材料,又可和土壤混合应用。在一定程度上对土壤进行了改善,但其活性低、粒径大、保水保肥差、富含重金属和有机污染物等,仍存在对土壤改良效果差及土壤中重金属积累的风险。

(3) 煤矸石的活化改性可增加其活性,进一步提高煤矸石的利用率。

(4) 改性煤矸石可作为肥料、植生基质、多孔有机改良剂应用于土壤修复中。煤矸石制肥虽然取得了重要进展,但对于原料改性方面仍不够理想,还需深入了解改性原料的理化性质,进一步掌握其与煤矸石的作用机理,进而优选原材料,研究出效果好、成本低的制肥工艺;改性煤矸石制备的植生基质理化特性和生物特性优于天然土壤,对加速煤矸石成土化具有积极作用,但后续应进一步拓宽种植试验对象的种类;同时要加大对煤矸石基多孔材料修复土壤重金属的研究。

参考文献 (References)

- [1] WANG S B, WANG X. Potentially useful elements (Al, Fe, Ga, Ge, U) in coal gangue: A case study in Weibei coal mining area, Shaanxi Province, northwestern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 11893-11904.
- [2] 冯来宏,陈良发,李义朝,等.双碳背景下我国煤矸石资源化利用现状与进展[J].*矿产综合利用*,2024,52(1):380-390.
FENG L H, CHEN L F, LI Y C, et al. Status and progress of coal gangue resource utilization under dual carbon background in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024, 52(1): 380-390(in Chinese).
- [3] LI C, ZHENG L G, JIANG C L, et al. Characteristics of leaching of heavy metals from low-sulfur coal gangue under different conditions[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2021, 8(4): 780-789.
- [4] YANG L, SONG J F, BAI X, et al. Leaching behavior and potential environmental effects of trace elements in coal gangue of an open-cast coal mine area, Inner Mongolia, China[J]. *Minerals*, 2016, 6(2): 50.
- [5] JIA R L, LIU Z L, SUNG L L, et al. Effects of coal gangue hill on heavy metal pollution characteristics and soil enzyme activities in farmland soils[J]. *Fresenius Environ Bull*, 2020, 29(11): 9972-9980.
- [6] ZHANG Y R, GUI H R, HUANG Y H, et al. Characteristics of soil heavy metal contents and its source analysis in affected areas of luning coal mine in Huabei Coalfield[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2021, 30(2): 1465-1476.
- [7] 何丽莉.煤矸石制备复合絮凝剂聚合氯化铝铁钙(PAFCC)的研究[D].沈阳:东北大学,2014.
HE L L. Study on the synthesis of a new complex coagulant poly aluminum ferric calcium chloride with gangue[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014 (in Chinese).
- [8] 常纪文,杜根杰,杜建磊,等.我国煤矸石综合利用的现状、问题与建议[J].*中国环保产业*,2022(8):13-17.
CHANG J W, DU G J, DU J L, et al. Current situation of the comprehensive utilization of coal gangue in China and the related problems and recommendations[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2022(8): 13-17 (in Chinese).
- [9] 刘祥宏.煤矸石土壤化消纳利用研究综述[J].*科学技术与工程*,2023,23(4):1345-1356.
LIU X H. Review of coal gangue consumption and utilization in soil[J]. *Science Technology and Engineering*, 2023, 23(4): 1345-1356 (in Chinese).
- [10] 张华林,滕泽栋,江晓亮,等.废弃煤矸石资源化利用研究进展[J].*环境化学*,2024,43(6):1778-1791.
ZHANG H L, TENG Z D, JIANG X L, et al. Research progress on resource utilization of waste coal gangue[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(6): 1778-1791 (in Chinese).
- [11] 徐培杰,朱毅菲,曹永丹,等.煤矸石资源高值化利用研究进展[J].*环境工程学报*,2023,17(10):3137-3147.
XU P J, ZHU Y F, CAO Y D, et al. Research progress of high-value utilization of coal gangue resources[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(10): 3137-3147 (in Chinese).
- [12] 张博超,童辉,龙雪颖,等.煤矸石固废高值化利用研究现状与进展[J/OL].[2023-05-25].洁净煤技术,2023: 1-15.
ZHANG B C, TONG H, LONG X Y, et al. Research status and progress of high-value utilization of coal gangue solid waste[J/OL]. [2023-05-25]. Clean Coal Technology, 2023: 1-15.
- [13] 李贞,王俊章,申丽明,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.
LI Z, WANG J Z, SHEN L M, et al. Influence of the physical and chemical composition of coal gangue on its resource utilization[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(6): 34-44 (in Chinese).
- [14] 白国良,刘瀚卿,刘辉,等.煤矸石理化特性与煤矸石混凝土力学性能研究[J].*建筑结构学报*,2023,44(10):243-254.
BAI G L, LIU H Q, LIU H, et al. Study on physicochemical properties of coal gangue and mechanical properties of coal gangue concrete[J]. *Journal of Building Structures*, 2023, 44(10): 243-254 (in Chinese).
- [15] 曾鹏,谢海云,晋艳玲,等.我国煤矸石的特性及其提取氧化铝研究进展[J].*矿产保护与利用*,2022,42(6):21-29.
ZENG P, XIE H Y, JIN Y L, et al. A review on characteristics and alumina extraction of coal gangue in China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(6): 21-29 (in Chinese).
- [16] 李振,雪佳,朱张磊,等.煤矸石综合利用研究进展[J].*矿产保护与利用*,2021,41(6):165-178.
LI Z, XUE J, ZHU Z L, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gangue[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(6): 165-178 (in Chinese).
- [17] 程俊伟,黄明琴,赵君.煤矸石酸浸制备水玻璃工艺中参数条件对SiO₂溶出率影响研究[J].*环保科技*,2021,27(6):1-5.
CHENG J W, HUANG M Q, ZHAO J. Study on the influence of parameters for preparing sodium silicate on the dissolution rate of SiO₂ from coal gangue acid slag[J]. *Environmental Protection and Technology*, 2021, 27(6): 1-5 (in Chinese).
- [18] 孟凡勇,高庆宇,于汝缓,等.煤矸石合成SiC的研究[J].*煤炭加工与综合利用*,2004(2):43-45.
MENG F Y, GAO Q Y, YU R S, et al. Research on synthesis of SiC from coal refuse[J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2004(2): 43-45 (in Chinese).
- [19] 任冬冬,任晓玲,宋如愿,等.煤矸石制农肥可行性分析[J].*西部探矿工程*,2021,33(1):86-87,91.
REN D D, REN X L, SONG R Y, et al. Feasibility analysis of making agricultural fertilizer from coal gangue[J]. *West-China Exploration Engineering*, 2021, 33(1): 86-87,91 (in Chinese).

- [20] TONG W, YING W, JUN W. Research on potential fertilization of coal gangue in the Weibei Coalfield, China[J]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 2008, 82(3): 717-721.
- [21] 宋慧平, 安全, 申午艳, 等. 固废基土壤调理剂的制备及其矿区生态修复效果 [J]. *环境工程*, 2022, 40(12): 187-195,230.
SONG H P, AN Q, SHEN W Y, et al. Preparation of solid waste-based soil conditioners and their ecological remediation effects on the mining area[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(12): 187-195,230 (in Chinese).
- [22] 任晓玲, 周蕙昕, 高明, 等. 煤矸石肥料的研究进展 [J]. *中国煤炭*, 2021, 47(1): 103-109.
REN X L, ZHOU H X, GAO M, et al. Research progress of coal gangue fertilizer[J]. *China Coal*, 2021, 47(1): 103-109 (in Chinese).
- [23] 王万军, 赵彦巧. 青峰煤矸石矿物学特征及分子筛制备研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2006(6): 18-23.
WANG W J, ZHAO Y Q. Preparation study of molecular sieve from coal gangue in Qingfeng[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2006(6): 18-23 (in Chinese).
- [24] XIE M Z, LIU F Q, ZHAO H L, et al. Mineral phase transformation in coal gangue by high temperature calcination and high-efficiency separation of alumina and silica minerals[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2281-2288.
- [25] 袁帅. 煤矸石悬浮煅烧活化制备煅烧高岭土基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
YUAN S. Basic research on suspension calcination activation of coal gangue for preparation of calcined kaolin[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019 (in Chinese).
- [26] 李远. 煤矸石资源化利用途径分析 [J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(9): 68-70.
LI Y. Analysis of resource utilization ways of coal gangue[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2023, 41(9): 68-70 (in Chinese).
- [27] 贾敏. 煤矸石综合利用研究进展 [J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4): 46-52.
JIA M. The current situation research on comprehensive utilization of coal gangue[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4): 46-52 (in Chinese).
- [28] 杜恒. 煤矸石处置与综合利用研究 [J]. *能源与环保*, 2022, 44(3): 139-145.
DU H. Research on coal gangue disposal and comprehensive utilization[J]. *China Energy and Environmental Protection*, 2022, 44(3): 139-145 (in Chinese).
- [29] 杜鼇哲, 柳一灵, 沈伟, 等. 山西省部分地区煤矸石基础理化性质研究 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 2023(4): 80-83.
DU Y Z, LIU Y L, SHEN W, et al. The basic physical and chemical properties of coal gangue in some typical areas of Shanxi Province[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2023(4): 80-83 (in Chinese).
- [30] 蔡峰, 刘泽功, 林柏泉, 等. 淮南矿区煤矸石中微量元素的研究 [J]. *煤炭学报*, 2008, 33(8): 892-897.
CAI F, LIU Z G, LIN B Q, et al. Study on trace elements in gangue in Huainan mining area[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(8): 892-897 (in Chinese).
- [31] 王国平, 孙传敏. 浅论煤矸石资源化及其分类 [J]. *煤炭经济研究*, 2004, 24(5): 19-20.
WANG G P, SUN C M. Discussion on resource utilization and classification of coal gangue[J]. *Coal Economic Research*, 2004, 24(5): 19-20 (in Chinese).
- [32] 张健, 李有光, 钱觉时. 自燃煤矸石作水泥混合材的试验研究 [J]. *粉煤灰综合利用*, 2010, 23(1): 26-28.
ZHANG J, LI Y G, QIAN J S. Experimental study on self-combusted gangue used as cement admixture[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2010, 23(1): 26-28 (in Chinese).
- [33] 王嘉怡, 郝立波, 赵新运, 等. 基于土壤化学成分的基岩岩石类型识别 [J]. *物探与化探*, 2018, 42(6): 1180-1185.
WANG J Y, HAO L B, ZHAO X Y, et al. The identification of bedrock types based on soil chemical composition[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2018, 42(6): 1180-1185 (in Chinese).
- [34] LI J Y, WANG J M. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 117946.
- [35] 张庆玲. 利用煤矸石研制有机矿物肥料的尝试 [J]. *煤矿环境保护*, 1996, 10(1): 24-26.
ZHANG Q L. An attempt to develop organic mineral fertilizer from coal gangue[J]. *Energy Environmental Protection*, 1996, 10(1): 24-26 (in Chinese).
- [36] HAN X N, DONG Y, GENG Y Q, et al. Influence of coal gangue mulching with various thicknesses and particle sizes on soil water characteristics[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 15368.
- [37] ZHANG K, XU L J, HUANG G D, et al. Coupled variations of soil temperature and moisture in reclaimed fields filled with coal gangue of different grain size distributions[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(4): 2248-2259.
- [38] BLAGODATSKAYA E, KUZYAKOV Y. Active microorganisms in soil: Critical review of estimation criteria and approaches[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 67: 192-211.
- [39] 秦琪焜, 方健梅, 王根柱, 等. 煤矸石与城市污泥混合制备植生基质的试验研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(7): 304-314.
QIN Q K, FANG J M, WANG G Z, et al. Experimental study of planting substrate mixed with coal gangue and municipal sludge[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(7): 304-314 (in Chinese).

- [40] ZHAO G W, WU T, REN G Z, et al. Reusing waste coal gangue to improve the dispersivity and mechanical properties of dispersive soil[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 404: 136993.
- [41] 武海霞, 李先耀, 冀雅珍, 等. 煤矸石粒径与矸土比对土壤理化特性及小白菜萌发的影响 [J]. *北方园艺*, 2023(11): 1-8.
WU H X, LI X Y, JI Y Z, et al. Effects of different gangue particle size and gangue ratio on soil physicochemical characteristics and sprouting of pakchoi[J]. *Northern Horticulture*, 2023(11): 1-8 (in Chinese).
- [42] 南益聪, 杨永刚, 王泽青, 等. 煤矸石对矿区土壤特性与植物生长的影响 [J]. *应用生态学报*, 2023, 34(5): 1253-1262.
NAN Y C, YANG Y G, WANG Z Q, et al. Effects of coal gangue on soil property and plant growth in mining area[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2023, 34(5): 1253-1262 (in Chinese).
- [43] SUN Y Q, XIAO K, WANG X D, et al. Evaluating the distribution and potential ecological risks of heavy metal in coal gangue[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(15): 18604-18615.
- [44] 徐振鹏, 袁珂月, 钱雅慧, 等. 典型煤矿区土壤中多环芳烃类化合物的污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(7): 3582-3591.
XU Z P, YUAN K Y, QIAN Y H, et al. Contamination characteristics of polycyclic aromatic compounds in soils of typical coal mining areas[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(7): 3582-3591 (in Chinese).
- [45] ZHANG C S. Pozzolanic activity of burned coal gangue and its effects on structure of cement mortar[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2006, 21(4): 150-153.
- [46] ZHOU B B, SHAO M A, WEN M X, et al. Effects of coal gangue content on water movement and solute transport in a China Loess Plateau soil[J]. *Clean-soil Air Water*, 2010, 38(11): 1031-1038.
- [47] HAN R C, GUO X N, GUAN J F, et al. Activation mechanism of coal gangue and its impact on the properties of geopolymers: A review[J]. *Polymers*, 2022, 14(18): 3861.
- [48] 张华林, 赵梦飞, 江晓亮, 等. 煤矸石改性方法及其资源环境利用研究进展 [J]. *化学学报*, 2024, 82(5): 527-540.
ZHANG H L, ZHAO M F, JIANG X L, et al. Research progress of coal gangue modification method and its resource and environment utilisation[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2024, 82(5): 527-540 (in Chinese).
- [49] YE T T, MIN X Y, JIANG X Z, et al. Adsorption and desorption of coal gangue toward available phosphorus through calcium-modification with different pH[J]. *Minerals*, 2022, 12(7): 801.
- [50] PENG L G, WANG R, CHENG H Q, et al. Investigation on the adsorption performance of modified coal gangues to p-hydroxybenzenesulfonic acid[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2023, 40(7): 1767-1774.
- [51] ZHANG X, LI M, SU Y G, et al. A novel and green strategy for efficient removing Cr(VI) by modified kaolinite-rich coal gangue[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 211: 106208.
- [52] ZHAO Y B, YANG C Q, CHENG S L, et al. Performance and hydration mechanism of modified tabia with composite-activated coal gangue[J]. *Crystals*, 2022, 12(2): 150.
- [53] GUAN X, CHEN J X, ZHU M Y, et al. Performance of microwave-activated coal gangue powder as auxiliary cementitious material[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2799-2811.
- [54] LIU C X, MA S H, WANG X H, et al. Biodegradation of organic compounds in the coal gangue by *Bacillus* sp. into humic acid[J]. *Biodegradation*, 2023, 34(2): 125-138.
- [55] ZHAO B H, ZHU Y H, WANG C. Degradation of humic acid via peroxymonosulfate activation by FeCo₂O₄ nanoparticles supported on modified coal gangue[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110736.
- [56] 李思雯. 改性煤矸石在矿区复垦林地土壤改良中的试验研究 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2022.
LI S W. Study on soil improvement of reclaimed forest land in mining area by modified coal gangue[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2022 (in Chinese).
- [57] GE Q L, TIAN Q, WANG S F, et al. Synergistic effects of phosphoric acid modified hydrochar and coal gangue-based zeolite on bioavailability and accumulation of cadmium and lead in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 46: 150-160.
- [58] 盛定红, 张景宁, 李小军, 等. 煤矸石肥料的制备及应用研究 [J]. *应用化工*, 2023, 52(3): 960-963,967.
SHENG D H, ZHANG J N, LI X J, et al. Study on preparation and application of coal gangue fertilizer[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(3): 960-963,967 (in Chinese).
- [59] MOTESHAREZADEH B, AHMADIYAN E, ALI ALIKHANI H, et al. The use of coal gangue as a cultivation bed conditioner in forage maize inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2017, 48(11): 1266-1279.
- [60] ZHU X B, GONG W H, LI W, et al. Reclamation of waste coal gangue activated by *Stenotrophomonas maltophilia* for mine soil improvement: Solubilizing behavior of bacteria on nutrient elements[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115865.
- [61] 鲁福庆, 王兴明, 储昭霞, 等. 蚯蚓对不同厚度复垦土壤中重金属生物有效性的影响 [J]. *生态学杂志*, 2022, 41(1): 124-131.
LU F Q, WANG X M, CHU Z X, et al. Effects of earthworm on bioavailability of heavy metals in reclaimed soils with different thickness[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2022, 41(1): 124-131 (in Chinese).

- [62] 季慧慧, 黄明丽, 何键, 等. 粉煤灰对土壤性质改善及肥力提升的作用研究进展 [J]. *土壤*, 2017, 49(4): 665-669.
JI H H, HUANG M L, HE J, et al. Effects of flyash on promoting soil properties and fertility: A review[J]. *Soils*, 2017, 49(4): 665-669 (in Chinese).
- [63] 范秋运, 张超英, 耿玉清, 等. 添加粉煤灰对煤矸石基质性质和植物生长的影响 [J]. *中国水土保持科学(中英文)*, 2022, 20(5): 85-92.
FAN Q Y, ZHANG C Y, GENG Y Q, et al. Effects of fly ash application on the properties of coal gangue matrix and plant growth[J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2022, 20(5): 85-92 (in Chinese).
- [64] 王菲, 杨国录, 刘林双, 等. 城市污泥资源化利用现状及发展探讨 [J]. *南水北调与水利科技*, 2013, 11(2): 99-103.
WANG F, YANG G L, LIU L S, et al. Research on development and utilization of municipal sewage sludge[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2013, 11(2): 99-103 (in Chinese).
- [65] BROWN S L, HENRY C L, CHANEY R, et al. Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining areas[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 203-215.
- [66] BENDFELDT E S, BURGER J A, DANIELS W L. Quality of amended mine soils after sixteen years[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(6): 1736-1744.
- [67] 柯凯恩, 董晓芸, 周金星, 等. 煤矸石生态基质的制备配方及其肥力特征研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2021(4): 308-317.
KE K E, DONG X Y, ZHOU J X, et al. Evaluation of the formula for coal gangue ecological substrate and its fertility indexes[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2021(4): 308-317 (in Chinese).
- [68] 马保国, 胡振琪. 污泥和粉煤灰覆盖煤矸石山防治污染的模拟试验研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(8): 1553-1559.
MA B G, HU Z Q. Simulation experiment on control of coal gangue pollution using sewage-sludge and fly ash covering[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8): 1553-1559 (in Chinese).
- [69] DU T, WANG D M, BAI Y J, et al. Optimizing the formulation of coal gangue planting substrate using wastes: The sustainability of coal mine ecological restoration[J]. *Ecological Engineering*, 2020, 143: 105669.
- [70] 王勇, 李富程, 汪璇, 等. 聚丙烯酰胺对紫色土坡地耕作位移及土壤结构的影响 [J]. *水土保持学报*, 2017, 31(4): 51-56.
WANG Y, LI F C, WANG X, et al. Impacts of polyacrylamide (PAM) on tillage translocation and soil structural stability on purple soil slope[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31(4): 51-56 (in Chinese).
- [71] 李娜, 耿玉清, 赵新宇, 等. 生物炭和PAM混施影响煤矸石基质水分的入渗和蒸发 [J]. *水土保持学报*, 2020, 34(2): 290-295.
LI N, GENG Y Q, ZHAO X Y, et al. Mixed application of biochar and PAM influences water infiltration and evaporation of coal gangue matrix[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, 34(2): 290-295 (in Chinese).
- [72] LONG J, ZHANG S X, LUO K L. Selenium in Chinese coal gangue: Distribution, availability, and recommendations[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 149: 140-150.
- [73] 刘信平, 吴少尉, 张驰. 富硒煤矸石活化技术及煤矸石硒肥高效利用研究 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2020, 26(8): 1526-1535.
LIU X P, WU S W, ZHANG C. Activation of Se-enriched coal gangue and the efficient use of coal gangue Se fertilizer[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2020, 26(8): 1526-1535 (in Chinese).
- [74] LV B, ZHAO Z Y, DENG X W, et al. Sustainable and clean utilization of coal gangue: Activation and preparation of silicon fertilizer[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, 24(4): 1579-1590.
- [75] 周惠民, 何丽斯, 李畅, 等. 花卉无土栽培泥炭基质的替代研究 [J]. *江苏林业科技*, 2019, 46(3): 45-48.
ZHOU H M, HE L S, LI C, et al. Alternative research of peat growing medium in flower soilless culture[J]. *Journal of Jiangsu Forestry Science & Technology*, 2019, 46(3): 45-48 (in Chinese).
- [76] 武海霞, 郭爱科, 陶涛, 等. 煤矸石栽培基质在农业中资源化利用研究现状 [J]. *北方园艺*, 2021(23): 134-141.
WU H X, GUO A K, TAO T, et al. Research status of resource utilization of coal gangue cultivation matrix in agriculture[J]. *Northern Horticulture*, 2021(23): 134-141 (in Chinese).
- [77] 吴莎. 煤矸石基质土壤水分特性及生态效应试验研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2014.
WU S. Study on water characteristics and ecological effects of gangue matrix soil[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2014 (in Chinese).
- [78] 何俊瑜, 任艳芳, 温祥珍, 等. 煤矸石为基质的育苗试验 [J]. *山西农业大学学报(自然科学版)*, 2004, 24(1): 56-59.
HE J Y, REN Y F, WEN X Z, et al. Study on the gangue as a seedling substrate[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University*, 2004, 24(1): 56-59 (in Chinese).
- [79] 邵玉飞, 马建, 陈欣. 利用煤矸石制作水稻育苗基质的研究 [J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34(6): 555-561.
SHAO Y F, MA J, CHEN X. Rice seedling substrate produced by coal gangue[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(6): 555-561 (in Chinese).
- [80] 卢雨霞, 朱健, 曾维, 毛文件, 郑汝意, 王维维, 范菲菲. 不同改良方式协同黑麦草对煤矸石堆场生态修复效果 [J]. *草业科学*, 2024, 41(9): 1991-2002.
LU Y X, ZHU J, ZENG W, et al. Study on the effect of different improvement methods synergizing ryegrass on ecological restoration

of coal gangue dumps[J]. *Pratacultural Science*, 2024, 41(9): 1991- 2002 (in Chinese).

- [81] LIU T, CHEN Z S, LI Z X, et al. Preparation of magnetic hydrochar derived from iron-rich *Phytolacca acinosa* Roxb. for Cd removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 145159.
- [82] DU Q, ZHANG S S, SONG J P, et al. Activation of porous magnetized biochar by artificial humic acid for effective removal of lead ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122115.
- [83] ZOWADA R, FOUDAZI R. Porous hydrogels embedded with hydrated ferric oxide nanoparticles for arsenate removal[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(5): 1006-1014.
- [84] GENESIO L, MIGLIETTA F, BARONTI S, et al. Biochar increases vineyard productivity without affecting grape quality: Results from a four years field experiment in Tuscany[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 201: 20-25.
- [85] LI H, ZHENG F, WANG J, et al. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124513.
- [86] ZHAO H H, LI P Y, HE X D. Remediation of cadmium contaminated soil by modified gangue material: Characterization, performance and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2022, 290: 133347.
- [87] ZHAO R H, WANG B, ZHANG X Y, et al. Insights into Cr(VI) removal mechanism in water by facile one-step pyrolysis prepared coal gangue-biochar composite[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134334.
- [88] CHEN M, ZHOU Y Z, SUN Y, et al. Coal gangue-based magnetic porous material for simultaneous remediation of arsenic and cadmium in contaminated soils: Performance and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139380.
- [89] 苏迪. 煤矸石基人造土壤制备工艺及性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2021.
SU D. Study on preparation technology and properties of artificial soil based on coal gangue[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2021 (in Chinese).