

# The Experimental Research on the Comprehensive Treatment of Gangue and Acidic Pit Water with Loess as the Neutralizer

Ling Wang, Jingchu Huang, Zhe Li

Geo-Environmental Monitoring Institute of Henan Province, Zhengzhou Henan  
Email: 296115892@qq.com

Received: Jun. 9<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jun. 26<sup>th</sup>, 2017; published: Jun. 29<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

The non-harmful treatment for the recovery of gangue and acidic pit water has been the new research field for the pollution management in coal mines. The present research consists of the desalinization by means of dripping pit water through gangue and the improvement of waste water by means of reducing the acidity of gangue and mixed pit water with loess as the neutralizer.

## Keywords

Gangue, Pit Water, Loess, Pollution Management

---

# 以黄土为中和剂的煤矸石及酸性矿坑水的综合处理实验研究

王 玲, 黄景春, 李 喆

河南省地质环境监测院, 河南 郑州  
Email: 296115892@qq.com

收稿日期: 2017年6月9日; 录用日期: 2017年6月26日; 发布日期: 2017年6月29日

---

## 摘 要

对煤矸石和酸性矿坑水的治理, 无害化处理方法的研究已成为当前煤矿污染治理新的研究方向。本次研

究一是矿坑水淋洗煤矸石脱盐的问题，二是以黄土为中和剂来解决煤矸石、矿坑废水混合液酸度过高来改善废水的水质问题。

## 关键词

煤矸石, 矿坑水, 黄土, 污染治理

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

我国是产煤大国, 已探明的煤炭储量仅次于美国和俄罗斯。现阶段, 新型无污染能源还不足以满足我国加速发展的经济需要, 煤炭资源仍是经济发展的主要能源。煤炭开采中产生的矸石在露天堆放时会发生氧化等一系列化学反应, 必然会产生大量的有害有毒气体和粉尘。而排出的大多数矿坑废水都是含硫化物的酸性水并含有高浓度的 Cu、Fe、Cr、Zn、Pb 等重金属离子, 污染水源和土壤, 对周边地区的生态环境造成了极其严重的污染和破坏[1]。

众所周知, 用投放化学试剂来治理土壤和水体污染是目前最普遍的方法[2], 但新的生成物又有可能带来二次污染的问题, 因此无害化处理方法的研究已成为当前煤矿污染治理新的研究方向。目前国内外针对煤矸石的综合利用大都是加工成建筑材料加以利用或利用黄土微生物进行系统处理, 而酸性矿坑水多是投放化学试剂来改善水质[3][4]。本研究就是用酸性矿坑水淋洗煤矸石探讨其脱盐的问题, 并以黄土为中和剂(利用黄土呈碱性的特征)来解决和改善矸石和酸性矿坑水的污染问题, 提出以废治废的方案, 进而降低成本, 减少二次污染, 有别于利用黄土中微生物的降解[5]。

## 2. 靶区选择和实验方法

### 2.1. 研究靶区选择

本次以郑州大峪沟三号矿井为研究区域, 因为多年来三号矿井生产的煤矸石堆放量已达 1000 万吨以上, 矿坑废水排放量 630,720~946,080 m<sup>3</sup>, 对水体污染和土壤的污染比较严重, 因此就以次为取样地点。

### 2.2. 实验方法

水样检测方法按国家标准《地表水检测办法》GB/3838-2002 执行。

## 3. 实验研究过程、数据及结果分析

### 3.1. 数据采集及可靠性分析

本次数据采集全部来自巩义大峪沟矿山开采区, 其中黄土样品 28 组、煤矸石样品 28 组、酸性矿坑水样 24 组, 采集时间 2 天内完成。室内测试工作有河南省地质环境监测院实验测试中心全体人员 6 天内全部完成, 因此数据来源真实, 测试结果可靠性对本论文的支撑性强。

### 3.2. 煤矸石和矿坑废水作用的研究过程、数据及结果分析

为了解矸石在酸性矿坑水和自然降水作用下的析出效果, 本次在实验室做了一下几种实验。

(1) 将煤矸石风干粉碎混匀, 取混合细渣测定矸石的主要成分, 见表 1。

可以看出煤矸石碎屑混合样中含有大量的硫和铁, 其他化学成分远小于他们。

(2) 测试矿坑水的化学组分, 结果见表 2。

由测试分析结果, 可知矿坑废水的化学组分有如下特点:

(a) 总含盐量极高, 其中总固形物含量达 2401.9 mg/L, 属于咸水-微咸水类型, 水中悬浮物为 2400 mg/L, 其成分主要应为石膏及其他玻璃质物质;

(b) 阳离子中 Ca、Mg、K、Na 离子总量占阳离子总含量的 90%以上, 即大部分为碱金属和碱土金属; 阴离子中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量最高, 为 1685 mg/L, 占阴离子总含量的 95%以上, 而  $\text{HCO}_3^-$  离子仅为 3.05 mg/L。

(c) 重金属中 Zn、Mn 含量较高, 分别为 2.4 mg/L、1.8 mg/L, Cu、Pb、As、Cd、 $\text{Cr}^{6+}$  含量均小于 0.05 mg/L;

(d) 水 pH 值为 3.07, 属酸性水质。

(3) 在室内把矸石进行浸泡试验。实验分成两组进行, 一组是取矸石细渣 50 克加入 500 ml 蒸馏水, 另一组取矸石细渣 50 克加入 500 ml 矿坑水(即固液比 1:5), 搅拌均匀后静置 16 个小时, 过滤后测试, 见表 3。

**Table 1.** Chemical components in coal gangue

**表 1.** 煤矸石化学组分含量

化学组分	煤矸石(全量) mg/kg	煤矸石(有效) (mg/kg)	化学组分	煤矸石(全量) (mg/kg)	煤矸石(有效) (mg/kg)
As	11.78	0.9108	Mn	595.4	3.113
B	196.22	3.3462	Mo	4.22	0.6457
Ca	72840	1419	Na	354.2	58.025
Co	142.8	1.3717	Ni	437.2	2.9227
Cr	25.4	5.7717	P	300.2	7.4822
Cu	139.62	1.9228	Pb	301.4	4.9423
Fe	148760	4571.6	S	117820	1450.9
K	1469.8	344.52	Si	14172	3.6234
Mg	5516	136.95	Sr	1700.4	14.674
Zn	929.2	8.9617			

**Table 2.** Chemical constituents of the waste water in the pit

**表 2.** 矿坑废水的化学组分

分析项目	浓度(mg/L)	分析项目	浓度(mg/L)	分析项目	浓度(mg/L)	分析项目	浓度(mg/L)
$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	244.49	$\text{Cl}^-$	25.17	Zn	2.40	总固形物	2401.9
$\text{Ca}^{2+}$	316.43	$\text{SO}_4^{2-}$	1685.0	Cu	.05	( $\text{CaCO}_3$ ) (mg/L)	
$\text{Mg}^{2+}$	112.75	$\text{HCO}_3^-$	3.05	Pb	<0.01	总硬度	1253.5
$\text{Fe}^{3+}$	15.01	$\text{CO}_3^{2-}$	0.00	Cd	<0.01	永久硬度	1101.0
$\text{Fe}^{2+}$	<0.002	F	1.80	Hg	<0.00005	暂时硬度	152.5
				Mn	1.80	负硬度	0.0
				As	<0.001	总碱度	152.5
阳离子合计	688.68	阴离子合计	1713.22	$\text{Cr}^{6+}$	<0.001	pH 值:	3.07

**Table 3.** Test data sheet for coal gangue**表 3.** 煤矸石浸泡实验数据表

分析项目	煤矸石 + 蒸馏水	煤矸石 + 矿坑水	分析项目	煤矸石 + 蒸馏水	煤矸石 + 矿坑水
	浓度(mg/L)	浓度(mg/L)		浓度(mg/L)	浓度(mg/L)
K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	19.32	49.77	Cd	<0.01	<0.01
Ca <sup>2+</sup>	586.37	1093.38	Hg	0.00015	<0.0001
Mg <sup>2+</sup>	15.19	144.34	Mn	0.72	2.08
Fe <sup>3+</sup>	0.02	5.40	As	0.002	<0.001
Fe <sup>2+</sup>	<0.002	0.08	Cr <sup>6+</sup>	<0.001	<0.001
Cl <sup>-</sup>	1.77	13.47	Pb	<0.01	<0.01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1496.61	3365.94	总硬度	1525.5	3322.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.10	0.00	永久硬度	1520.5	3322.0
F <sup>-</sup>	0.78	1.60	矿化度	2126.16	4711.59
Zn	0.40	2.42	pH 值	4.3	4.80
Cu	0.02	0.08			

上述实验取得了如下几点结论:

(a) 两种浸泡液的 pH 值接近, 都高于矿坑水, 第一组浸泡液的 pH 低于第二组浸泡液, 原因可能是条件不同造成的。

矿坑水在井下流动的过程中部分游离态的硫酸与遇到的岩石尤其是碳酸盐反应而消耗掉, 但生成的二氧化碳有部分溶于水中, 形成碳酸盐, 一些金属离子水解也会产生一定的酸度, 所以取回来的矿坑水中的酸度是由游离态的硫酸、碳酸和金属的硫酸盐水解形成的酸度三部分组成。一般 pH 值较低。相反, 浸泡试验是在敞开条件中进行的, 矿坑水中残留的硫酸会与矸石中的碳酸钙反应, 且生成的二氧化碳也全部逸出到空气中, 致使矸石浸泡液的 pH 值略大于蒸馏水浸泡液, 高于矿坑水原液。

(b) 矿坑水浸泡液与蒸馏水浸泡液相比, 几种常量离子的浓度变化较大。矿坑水浸泡液一般大于蒸馏水几倍, 甚至几十倍。这说明在露天环境中矿坑水具有更强的溶解能力, 使用矿坑水淋洗煤矸石脱盐效果要远远超过自然降水。

(4) 矿坑水浸泡液与矿坑原水相比较, 实验数据见表 4。

由此得出, 矿坑水加煤矸石浸泡后, 钾、钠、铁、氯等离子浓度大幅减少, 而钙、镁、硫酸根、锌、铜、锰的离子浓度有不同程度的提高, 其中钙和硫酸根浓度增高了一倍多。分析原因主要是煤矸石中含有粘土矿物质, 对一些离子具有较强的吸附作用, 起到固定、截留的效果, 排放后对下游的污染有一定程度的减轻; 再者由于矿坑水 pH 值较低, 碳酸钙和游离态的硫, 均以钙离子和硫酸根的形式存在于水中, 这些组分的快速脱出, 更有利于废水废石的集中处理。

### 3.3. 黄土、矿坑废水、矸石的综合实验研究过程、数据及结果

在酸性水中加入碱性物质, 是可以提高水的 pH 值, 一般处理酸性矿坑水的做法是人工加入化学试剂进行中和[6], 这虽然能有效降低水的酸度, 但新物质的生成也会造成第二次污染, 在此, 我们选用 pH 值较高的黄土作为掺和物, 来探讨矸石矿坑混合液酸度过高的问题。

黄土的矿物成分有碎屑矿物、粘土矿物及自生矿物组成, 物理性质表现为疏松、大孔隙和裂隙, 极易渗水。由于颗粒较小, 比表面积大, 具有很强的化学和物理吸附能力, 对一些重金属有很强的吸附固

定的作用。而黄土中大量的碳酸盐也能中和废水中的酸，起到提高酸度的作用[7]。

考虑到三者之间是一个比较复杂的物理化学过程，我们做了专门的对比实验。

(1) 黄土对混合液中的化学成分的影响。测试黄土中可溶盐及重金属的含量，按上面同样方法比例测试黄土的可溶盐及重金属(结果见表 5)。

由表 5 得知，黄土浸泡液 pH 值达到 7.75，能起到提高矸石矿坑水混合液 pH 值的作用，其中重金属的含量大部分低于检出限，对矸石矿坑水混合液不会产生不利的影响；而矿化度仅为 569.06 mg/L，仍属良好的淡水。

(2) 研究煤矸石、黄土、矿坑原水三者混合的实验。

**Table 4.** The comparison of the water immersion fluid in the pit and the original water chemical composition of mine pit  
**表 4.** 矿坑水浸泡液与矿坑原水化学组分比较

分析项目	矿坑原水	矿坑水浸泡液
	浓度(mg/L)	浓度(mg/L)
K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	244.49	49.77
Ca <sup>2+</sup>	316.43	1093.38
Mg <sup>2+</sup>	112.75	144.34
Fe	15.01	5.48
Cl <sup>-</sup>	25.17	13.47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1685.0	3365.94
Zn	2.40	2.42
Cu	0.05	0.08
Cd	<0.01	<0.01
Hg	<0.0001	<0.0001
Mn	1.80	2.08
As	<0.001	<0.001
Cr <sup>6+</sup>	<0.001	<0.001
Pb	<0.01	<0.01

**Table 5.** The result of the experiment of soaking water in the loess and distilled water  
**表 5.** 黄土-蒸馏水浸泡实验结果

分析项目	浓度(mg/L)	分析项目	浓度(mg/L)	分析项目	浓度(mg/L)	分析项目	浓度(mg/L)
K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	151.34	Cl <sup>-</sup>	94.65	Zn	<0.01	矿化度	569.06
Ca <sup>2+</sup>	34.07	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250.72	Cu	<0.01	(CaCO <sub>3</sub> ) (mg/L)	
Mg <sup>2+</sup>	3.64	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	31.12	Pb	<0.01	总硬度	100.0
Fe <sup>3+</sup>	0.02	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.00	Cd	<0.01	永久硬度	74.5
Fe <sup>2+</sup>	<0.002	F <sup>-</sup>	3.50	Hg	<0.00005	暂时硬度	25.5
				Mn	<0.01	负硬度	0.0
				As	0.003	总碱度	25.5
阳离子合计	189.07	阴离子合计	379.99	Cr <sup>6+</sup>	<0.001	pH 值:	7.75

实验中固液比仍按以上比例即按 1:5 配置, 煤矸石和黄土总量按 500 g, 矿坑原水 2500 mL, 分为四组, 即黄土和矸石重量比分别为 1:1、1:5、1:10、1:100。每组又分 6 个实验阶段, 浸泡时间分别按 0.5、1、3、8、10、24 小时, 单独过滤取样分析。

由以下各组分不同浸泡时间的对比曲线可以看出, 反映初期各离子的浓度出现先降后升的震荡现象, 反应 10 个小时后, 离子浓度差别缩小, 24 小时后水样中各离子的浓度大小已成有序排列。这种现象表明, 开始时由于实验条件有限, 所取矸石中含各种岩屑的成分也不均匀, 岩性成分也不会完全一致, 并且矸石中可析出的成分、数量和所需的时间都会有所不同。但随着时间的延长, 震荡现象明显减小, 最后反经趋于平稳, 得出 24 小时后的结果能够作为这几种物质混合反应的最终结果。

具体各离子变化情况由以下坐标曲线显示:

#### 1、 $K^+$ 、 $Na^+$ 浓度的变化

由图 1 中可以看出,三者混合液的  $K^+ + Na^+$ 浓度最高为在 64.86~92.0 mg/L 之间, 明显低于矿坑原水的浓度(49.77 mg/L), 但高于矸石矿坑水混合液的 49.77 mg/L。且黄土的比例越高,  $K^+ + Na^+$ 浓度增加越多, 说明三者之间发生了离子交换作用。

#### 2、 $Ca^{2+}$ 浓度的变化

图 2 可知三者混合液中  $Ca^{2+}$ 浓度为 201.60 mg/L~664.13 mg/L, 虽然高于矿坑原水(原水 316.43 mg/L)的浓度近两倍, 但却远低于矸石矿坑水混合液(混合液 1093.38 mg/L)的浓度。出现这一现象的原因是黄土中含有大量碳酸钙, 遇到酸性的废水发生了化学反应。

#### 3、 $Mg^{2+}$ 和 $SO_4^{2-}$ 浓度的变化

由图 3 看出, 混合液的  $Mg^{2+}$ 浓度(为 113.97 mg/L~98.78 mg/L)与矿坑原水的(原水 112.75 mg/L)差别不大, 稍有降低, 但均低于矸石矿坑水的  $Mg^{2+}$ 浓度, 并且黄土加入的比例不同, 镁离子的浓度也不相同, 黄土加入比例越高  $Mg^{2+}$ 浓度越低。图 4 可知,  $SO_4^{2-}$ 浓度为 1994.21 mg/L~2144.06 mg/L, 与矿坑原水(200~400 mg/L)相比提高了, 但远低于矸石矿坑水(3365.94 mg/L)混合液的浓度。说明黄土有吸附镁离子和硫酸根的作用。

#### 4、pH 值的变化

三者混合液的 pH 值在 4.35 和 6.90 之间(见图 5), 比矿坑原水的 3.07 有明显的提高。但与矸石矿坑水混合液相比, 要看黄土掺和的比例, 黄土比例越高 pH 值变化越明显。看图可知, 当黄土与矸石掺合

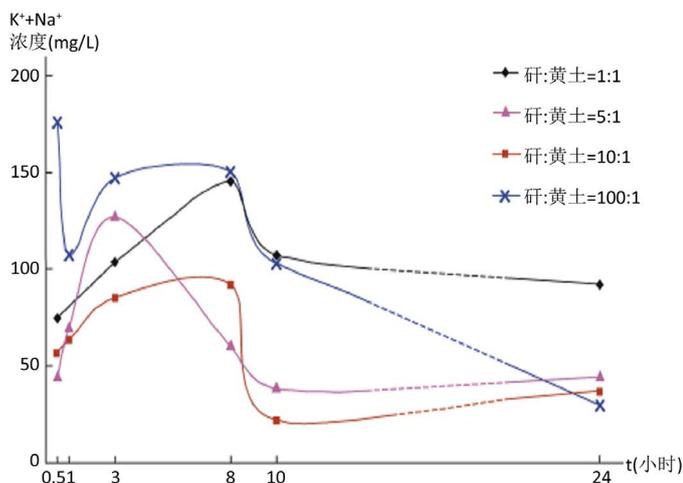


Figure 1.  $K^+ + Na^+$  concentration over time

图 1.  $K^+ + Na^+$ 浓度随时间变化曲线

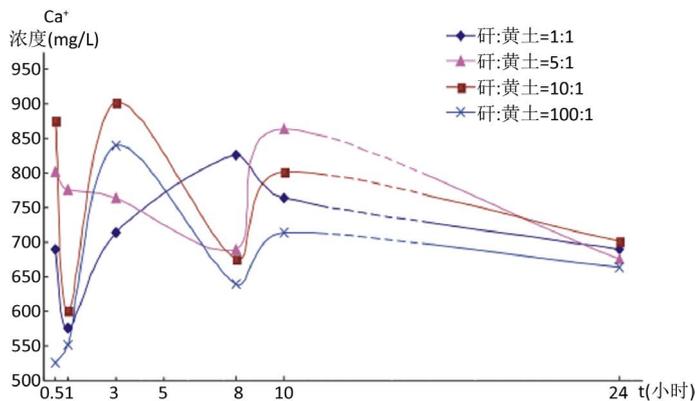


Figure 2. Ca<sup>2+</sup> concentration varies over time  
图 2. Ca<sup>2+</sup>浓度随时间变化曲线

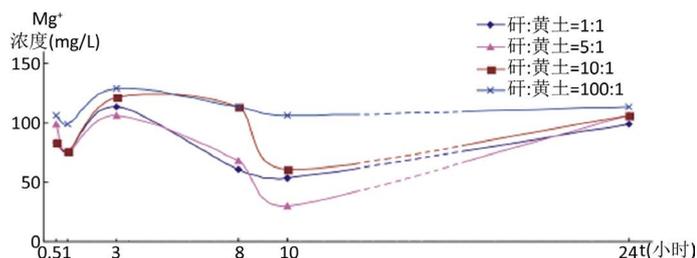


Figure 3. The Mg<sup>2+</sup> concentration varies over time  
图 3. Mg<sup>2+</sup>浓度随时间变化曲线

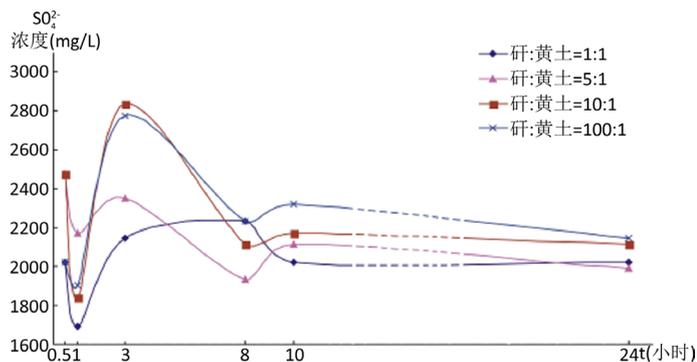


Figure 4. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration changes over time  
图 4. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度随时间变化曲线

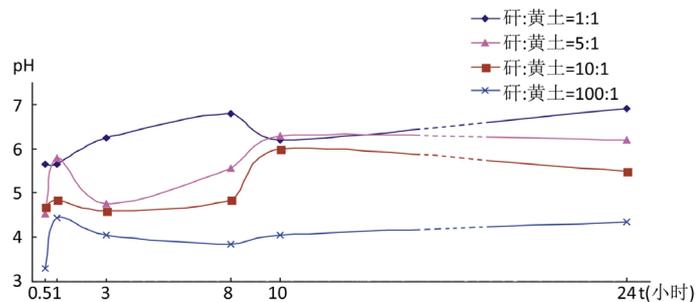


Figure 5. pH concentration varies over time  
图 5. pH 值浓度随时间变化曲线

比达 1:1 时, pH 值增高最多。若两者掺合比低于 100:1 时, pH 值的变化不大。

同时三者混合液中铁离子的浓度也远低于矿坑原水和矸石矿坑水混合液, 且黄土加入越多铁离子的含量降低的越明显: 不过加入黄土后水中氟离子的浓度比矿坑原水和矸石矿坑水混合液的浓度略有升高, 说明黄土中的氟有析出现象。

#### 4. 结论

1、本次研究我们用大量的实验可以得到如下几个结论, 一是利用矸石的吸附、固定功能来减少矿坑废水中的部分化学组分特别是有毒的重金属离子的自然排放, 阻滞其在大自然中的迁移; 二是用酸性矿坑水处理煤矸石, 使常规盐分快速脱出, 加快矸石的贫化速度, 这对于解决矸石堆长期、持续污染的难题十分有利; 三是有利于废石废水的集中治理, 可减少占地, 降低成本。

2、实验表明, 用黄土为中和剂来提高酸性矿坑水和矸石混合液的 pH 值是可行的, 这种天然物质能起到改善废水水质的良好作用, 还能防止二次污染, 实现达标排放, 同时, 综合一体化的处理可发挥矸石、黄土对某些离子的吸附功能, 提高截留、固定效果, 达到无害化治理污染的目的。

本研究虽然在实验和理论上是可行的, 但如何科学合理地选择煤矸石、矿坑原水和黄土三者的比例, 用最少量的黄土处理最多量的煤矸石和矿坑水, 并使处理后的水既能达到国家规定的排放标准, 又能节约处理成本, 是值得我们更深一步研究的问题。

#### 参考文献 (References)

- [1] 陈胜华, 胡振琪, 陈星彤, 等. 煤矸石山酸化的内外因分析及防治[J]. 煤炭科学技术, 2007, 24(2): 90-96.
- [2] 王钧扬. 矿山废水的治理与利用[J]. 中国资源综合利用, 2000(3): 4-7.
- [3] 蒋文, 丁希楼. 石灰石流化床反应器处理矿山酸性废水[J]. 金属矿山, 1999(10): 45-47.
- [4] 丁建础, 姚孺. 利用钡渣处理煤矿酸性废水的实验研究[J]. 矿业安全与环保, 2005(3): 15-17.
- [5] 冯全洲, 徐恒力. 典型煤矿山环境保护与综合治理技术方法研究[J]. 河南省地质环境监测院, 2008.
- [6] 黄万抚, 王淑君. 硫化沉淀法处理矿山酸性废水研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(8): 60-63.
- [7] 刘志勇, 陈建中. 酸性矿山废水的处理研究[J]. 云南环境科学, 2004, 23(增刊): 152-156.

#### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [me@hanspub.org](mailto:me@hanspub.org)