

煤炭加工与环保

## 煤矸石浸水后 pH 值测定方法及结果比较

王 萍<sup>1,2</sup>, 胡振琪<sup>1</sup>, 马保国<sup>1</sup>, 张明亮<sup>1</sup>, 王培俊<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)土地复垦与生态重建研究所, 北京 100083; 2. 加拿大麦吉尔大学 采矿系, 蒙特利尔 H3A 2A7)

**摘 要:** 煤矸石 pH 值测定结果的差异对评价煤矸石酸性和预测酸水污染带来极大不便, 目前国内并没有明确出台有关煤矸石 pH 值测定标准。鉴于此, 分析了国内外有代表性的煤矸石 pH 值测定方法, 通过分析比较得出今后国内实验室测定煤矸石 pH 值时, 需同时测定自然筛选粒径小于 1 mm 和粉碎后粒径小于 1 mm 的煤矸石 pH 值; 应在水土质量比 1:1~2.5:1, 振荡频率 120 r/min 时, 连续振荡 8 h 或静置 24 h 后使用玻璃电极或性能相当的复合电极测定其 pH 值。准确的 pH 值测定结果对进一步试验材料选择、酸碱性评价、酸性废水处理 and 有害元素析出分析有着重要意义。

**关键词:** 煤矸石; pH 值测定; 酸性废水; 土地复垦

**中图分类号:** X502 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336 (2010) 02-0108-05

### Comparison on pH Value Measuring Methods and Results of Coal Rejects After Immersion in Water

WANG Ping<sup>1,2</sup>, HU Zhen-qi<sup>1</sup>, MA Bao-guo<sup>1</sup>, ZHANG Ming-liang<sup>1</sup>, WANG Pei-jun<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Land Reclamation and Ecological Restoration, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Department of Mining, McGill University, Montreal H3A 2A7, Canada)

**Abstract:** The difference of the coal reject pH value measured results would be high inconvenient to the evaluation of the coal reject acid and the prediction of acid water pollution zone. And there was no any standard on pH value measurement of coal reject issued at home and abroad. Thus the paper analyzed the typical measuring methods of coal reject pH value at home and abroad. The analysis comparison showed when the domestic lab measured the coal reject pH value, it would be necessary to measure the coal reject pH value of the natural screened particle less than 1 mm and the rushed coal reject particle less than 1 mm. With the water and soil quality ratio of 1:1~2.5:1, a vibration frequency of 120 r/min with a continued vibration of 8 h or 24 h in static, a glass electrode or performance relative complex electrode would be applied to measure the pH value. The correct measured results of the pH value would have the great significance to the test material further selection, acid and soda evaluation, acidic waste water treatment and the harmful element analysis.

**Key words:** coal rejects; pH value measurement; acidic waste water; land reclamation

煤矸石是煤炭开采和加工过程中排放的废物, 主要有 3 种类型: 煤层开采产生的煤矸石, 由煤层中的夹矸、混入煤中的顶底板岩石如炭质泥(页)岩和黏土岩组成; 岩石巷道掘进(包括井筒掘进)产生的煤矸石, 主要由煤系地层中的岩石如砂岩、粉砂岩、泥岩、石灰岩、岩浆岩等组成; 煤炭分选时产生的煤矸石主要由煤层中的各种夹石如黏土岩、黄铁矿等组成<sup>[1]</sup>。煤矸石的化学组成也因产地、层位、成因及开采方式的不同而各异, 一般以

氧化物为主, 如 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O 等, 对 19 个国家重点煤矿的 38 个煤矸石样品的化学分析表明, 成分中 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占较大比例, 分别占 40%~65% 和 15%~35%, 此外还有常量组分 C, Si, Na, K, Ca, Mg, S, Fe 等以及少量微量元素 Pb, Be, Cu, Mn, As, Zn, Cr, Cd, Ni, Ba, Se, Hg, F 等<sup>[2]</sup>。

2005 年, 国内各类煤矿生产煤炭 1 045 亿 t, 选煤 385 亿 t, 排放矸石量 19~20 亿 t。因而, 全国国有煤矿现有矸石山 1 500 余座, 堆积量 30 亿 t 以上(占中国工业固体废物排放总量的 40% 以上)<sup>[3]</sup>。煤矸石弃置不用, 占用大片土地, 影响生

**基金项目:** 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2006AA06Z355); 国家自然科学基金资助项目(50874112)

态环境, 矸石淋溶水将污染周围土壤和地下水, 而且煤矸石山经常发生自燃, 排放二氧化硫、氮氧化物、碳氧化物和烟尘等有害气体污染大气环境。

煤矸石的种类和排出年限不同, 以及所处地区气候条件的差异, 决定了煤矸石的酸性研究相对于传统的土壤研究更为复杂, 受测定条件的影响更大。有研究将国际标准化组织发布的 ISO 10390—2005《土壤质量——pH 的测定》的国际标准方法与国内使用的土壤 pH 测定方法进行对比, 为制定土壤 pH 值测量的国家标准提供参考<sup>[4]</sup>。鉴于此, 研究煤矸石 pH 值的测定方法, 对比不同方法中煤矸石样品制备、悬浊液制备、测定条件控制等方面的差异, 同时结合试验结果, 为煤矸石 pH 值分析方法的改进提供参考, 也为今后研究煤矸石酸性污染和探讨有害元素的释放规律提供基础。

## 1 煤矸石 pH 值测定方法比较

国内学者根据不同的应用需要对煤矸石 pH 值进行了以下研究: 通过对低硫煤矸石进行静态振荡浸溶及动态柱状淋溶试验, 得出影响煤矸石中元素溶出的关键因素是溶液的 pH 值<sup>[5]</sup>; 研究煤矸石在自然酸度和模拟酸雨下的静态及动态淋溶特征, 得出静态浸出时, 以酸雨或蒸馏水作为浸泡液, 对浸出液的 pH 值影响不大<sup>[6]</sup>; 为了以废治废, 监测不同粒径的煤矸石、粉煤灰及其不同配比的基质在长时间浸水过程中 pH 值的变化规律, 寻找适宜作物生长的粉煤灰与煤矸石的最佳配比比例<sup>[7]</sup>; 通过对煤矸石连续浸提时 pH 值和电导率的长期监测, 得出煤矸石 pH 值和电导率之间的相关性<sup>[8]</sup>; 为揭示煤矸石初期物理崩解风化过程中盐分和 pH 值的动态变化规律, 对比自然风化不同年限的煤矸石材料与人工破碎的新鲜矸石材料, 发现人工破碎新鲜煤矸石浸水 0.5, 48, 96 h 后, 同一浸泡时间 pH 值随粒径减小而降低, 同一粒径随浸泡时间的延长增大, 风化煤矸石的 pH 值大于新鲜煤矸石<sup>[9]</sup>。

在国外, 文献 [10] 提出用酸碱平衡测试来评估采煤废弃物自身的产酸能力和中和能力, 目前这种方法也被扩展到金属矿废弃物酸性评估的领域。其中, pH 值的测定能够简单快速衡量相对的产酸能力和酸碱中和能力。悬浊液 pH 值测定方法参考文献 [11] 的研究, 最终以美国弗吉尼亚州雷斯顿地质调查局实验室和加拿大不列颠哥伦比亚

省温哥华 Vizon 科技公司实验室的试验方法为准<sup>[12]</sup>。各种测定方法比较如下。

1) 文献 [5] 对低硫煤矸石淋溶特性进行了研究, 采用多点采集的方法, 将样品粉碎至 0.83 mm, 称取 100 g 置于 500 mL 聚乙烯瓶内, 加去离子水 400 mL, 旋紧盖子。在振荡器上连续振荡 8 h, 振荡频率为 120 r/min, 振荡开始 15 min 及振荡完毕, 分别用 pH 计测定浸出混合液的 pH 值。

2) 文献 [6] 对煤矸石酸雨淋滤特征进行了研究, 将样品粉碎筛分取 0.38 ~ 0.83 mm 粉末作为试验样, 称取矸石样品 12 g, 加入 60 mL 蒸馏水, 分别按以上方法取 6 组, 每组的浸泡时间比上一组延长 4 h, 浸泡过程中用电磁搅拌器间歇搅拌, 浸出液用慢速滤纸过滤, 取其清液用雷磁 pH S-25 酸度计测定 0 ~ 24 h 各组的 pH 值。

3) 文献 [7] 对煤矸石长期浸水后 pH 的动态变化进行了研究, 对不同粒径样品进行处理, 包括大于 2 mm, 1 ~ 2 mm 和小于 1 mm 三种粒径, 水与煤矸石质量比为 2.5 : 1, 每间隔 2 h 测定 1 次 pH 的变化, 连续浸泡 28 h。

4) 文献 [8] 对煤矸石和粉煤灰 pH 与电导率动态变化规律及其相关性进行研究, 样品分别取自矸石山 0 ~ 20 cm 表层、20 ~ 40 cm 深处和 300 cm 深处。称取过 1 mm 筛的不同风化程度的煤矸石风干样品 10 g。将其放入 60 mL 有机试剂瓶中, 分别加去离子水 25 g, 盖好瓶盖。初期 pH 值是在 180 r/min 振荡器上振荡 2 min, 静置 30 min 后测定。每次 pH 值测定后, 试剂瓶密闭保存于 27 °C 恒温箱, 每隔 2 d 于 180 r/min 振荡器振荡 2 min。

5) 文献 [9] 以平朔露天矿区为例, 对煤矸石自然风化及人工模拟风化过程中盐分及 pH 值的动态变化进行了研究, 采用矿区 17 处暴露地表自然风化 5 和 14 a 粒径为 0.1 ~ 10.0 mm 的风化煤矸石, 以及人工破碎粒径为 0.1 ~ 10.0 mm 的新鲜煤矸石为对比材料。称取煤矸石样品 10 g, 加去离子水 10 mL, 静置 30 min 后用电位法 (pHS-3C 型酸度计) 测定其 pH 值。

6) 文献 [10] 对煤矸石 pH 测定方法适用于地表覆盖层和矿区土壤的实地及实验室, 将样品研磨粉碎至小于 0.25 mm, 与去离子水混合未形成糊状再测其 pH 值。

7) 文献 [11] 对废石和尾矿区的酸碱平衡进

行测试, 矽石样品为研磨粉碎过筛后小于0.074的颗粒及自然筛选出小于0.074 mm的颗粒, 取水土质量比1:1或2:1的上清液测其pH值。

8) 文献[12]通过对废石风化、采样和分析, 采用筛选小于2 mm的矽石颗粒或粉碎样品至粒径小于0.1 mm作为测试样品, 称取20 g样品放入20 mL去离子水中, 机械搅拌5 s, 静置10 min。置入电极, 边搅动边测定, 待稳定后读数。

煤矽石的pH值测定分为2种: 一种是样品全部粉碎过筛后测定pH值; 另一种是从自然堆的矽石中筛选出所需粒径的样品测定其表面pH值。前者粗略反映了样品孔隙水pH值和反应条件, 后者对研究煤矽石堆的风化现状和排水的化学组成有着重要意义。有研究发现, 样品粉碎后测定的结果比自然筛选出粒径小于2 mm的样品的测定结果高出3%~4%<sup>[11]</sup>。

经分析影响煤矽石pH值测定的因素有7个:

①样品是否经过粉碎处理; ②测试样品的含水量; ③测试样品的粒径; ④溶剂的特性; ⑤水土质量比; ⑥样品制备的数量; ⑦颗粒表面化学反应的特性和溶液在复合电极表面扩散的速度<sup>[13]</sup>。

## 2 风化矽石和研磨后矽石pH值测定

总结国内外对煤矽石pH值的测定方法, 设计试验对以上方法进行比较, 为今后测定煤矽石pH值提供简捷快速的方法。

### 2.1 风化矽石表面pH值测定

取2个不同地区的煤矽石A和B进行筛选分级, 取小于1, 1~3, 3~20 mm及3类颗粒混合的原状样品各10 g, 每一级样品浸泡在10, 25和50 mL去离子水中, 密封后在振荡器上连续振荡8 h, 振荡频率为120 r/min。分别在振荡0.5和8 h及停止振荡后静置13, 24, 37, 48 h后分别测定其pH值。

通过比较两地区各阶段煤矽石不同粒级颗粒表面pH值的平均变化幅度, 可以看出振荡8 h后, pH值变化趋于缓和; 通过比较8, 24, 48 h的测定结果, 可以用振荡8 h后的pH值作为最终结果(表1)。表2列出了8 h后2种矽石的各个粒级在不同水土比情况下的pH值, 发现除原状样品的pH值在水土比变化时有显著差异外, 其他粒级的pH值受水土比影响较小。

表1 风化矽石各阶段pH值变化情况

变化阶段/h	变化幅度/%	变化阶段/h	变化幅度/%
0.5~8	5.77	0.5~24	6.59
8~13	1.41	0.5~48	5.32
13~24	2.04	8~24	2.67
24~37	1.78	8~48	2.89
37~48	1.86	24~48	2.31

表2 振荡8 h后煤矽石A和B的pH值测定结果

粒级	煤矽石A与水质比			煤矽石B与水质比		
	1:1	2.5:1	5:1	1:1	2.5:1	5:1
<1 mm	5.29	5.19	5.33	3.67	3.69	3.94
1~3 mm	4.82	4.87	5.01	3.44	3.28	3.19
3~20 mm	4.62	4.68	4.82	3.04	3.41	3.34
原状	5.58	4.62	5.05	3.95	5.12	4.06

### 2.2 研磨后矽石pH值测定

取新鲜矽石样品, 风干后碾磨粉碎至粒径2~20, <2, <1, <0.5, <0.149 mm, 各称量5 g作为测试样品, 将每一粒级样品浸泡在5, 15, 25 mL去离子水中, 密封后在振荡器上连续振荡8 h, 振荡频率为120 r/min, 分别在振荡0.25和4 h及停止振荡后静置24, 34, 48, 58, 76, 96 h后测定其pH值。同时设对照条件试验一组, 不进行振荡, 称量5 g粒径小于1 mm的样品, 将其置于25 mL去离子水中, 搅拌5 min后进行静置, 待0.25, 6, 12, 24, 34, 48, 58, 76, 96 h后分别测定其pH值。

将不同处理条件下pH值测定结果的变化幅度取平均值来分析各个阶段的变化规律, 从表3中可以看出, 经过振荡处理的样品, pH值在8 h后基本稳定下来, 而静置处理的样品在24 h后pH变化趋于稳定。图1a给出了小于1, <0.5, <0.149 mm三种小粒径颗粒在水土比为1:1时的pH值变化结果。通过进一步分析, 小于1 mm粒径的测定结果在0.25 h处与其他2种颗粒粒径测定结果相差最大, 差异为3.22%。但总体看来, 3种粒径的pH值测定结果近乎一致。在图1b中, 发现不同的水土比对粒径小于1 mm样品的pH值影响甚微, 24 h后静置处理的pH值也与振荡处理的结果重叠在一起。图1c给出了小于2 mm样品pH值显著不同于小于1 mm样品静置处理的结果, 造成这种现象的原因可能是大粒径样品内部风化程度低、元素

释放慢，因此今后研究粉碎煤矸石 pH 值时，建议 粉碎至粒径小于 1 mm。

表 3 不同粉碎时间及不同静置时间时矸石 pH 值变化幅度

不同粉碎时间/h								不同静置时间/h							
0.25~4	4~8	8~24	24~34	34~48	48~58	58~76	76~96	0.25~6	6~12	12~24	24~34	34~48	48~58	58~76	76~96
5.23%	3.11%	1.57%	1.01%	0.84%	0.95%	1.74%	3.40%	3.98%	5.51%	4.19%	1.08%	1.25%	1.02%	0.61%	3.52%

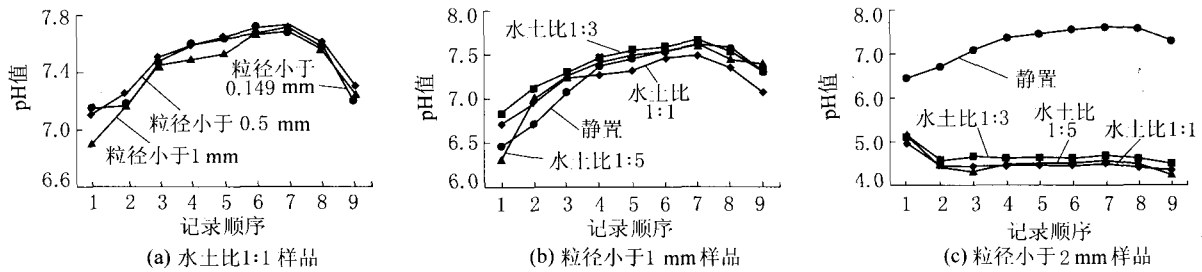


图 1 4 种小粒径颗粒 pH 值比较分析

### 2.3 结果分析

为了对煤矸石山进行生态治理，首先要进行生态立地条件分析，其中，pH 值的测定最为基础，它能够协助评估煤矸石山风化程度、植被生长母质的适宜程度以及长期堆放过程中是否有酸性废水排出的风险。通过以上分析，现将今后实验室 pH 测定过程中的粒径选择、测定方法的基本要求总结如下：①煤矸石 pH 值测定应包括自然分选的和全部研磨后的样品；②自然分选和研磨过筛的颗粒粒径应包括小于 1，1~2 和大于 2 mm 三类；③水土比为 1:1~2.5:1；④pH 的测定可在振荡频率为 120 r/min 且连续振荡 8 h 后，或者静置 24 h 后测定；⑤使用玻璃电极或性能相当的复合电极。在此，需要注意以下 3 点。

1) 文中测试取样结果仅代表所取样品的 pH 值变化规律，并不能代表整座煤矸石山的风化程度和酸碱平衡能力。要获取整座煤矸石山的 pH 值，首先需根据要求和煤矸石山的实地条件采集到能够反映整座煤矸石山 pH 值的试验样品。若进行煤矸石山实地 pH 值测定，实地的测定方法与实验室方法并不相同，其结果也不能与实验室的测定结果直接进行衡量比较。因为实验室内测定过程简便，至少应对自然分选和研磨过筛后粒径小于 1 mm 的样品进行 pH 值测定。

2) 本研究中测定的是处理后煤矸石悬浊液的 pH 值，煤矸石与去离子水混合后，达到反应平衡状态时，静置测定和边搅拌边测定的 pH 结果没有

明显差异，但边搅拌边测定可以尽快让显示值稳定，从而减少读数误差。

3) 煤矸石 pH 值虽作为反应煤矸石酸碱特性的重要指标之一，但是 pH 值分析结果呈酸性并不能完全定论煤矸石将造成酸水污染，还需要考虑样品中硫含量、样品的中和潜力、矿物组成和外部条件。中和潜力是反应煤矸石自身中和酸能力的指标，从文献 [14] 中可知，煤矸石自身潜在的中和比率在 1~4 时，难以确定煤矸石将造成酸水污染。这时，pH 值测试作为静态酸碱平衡测试的方法之一，已经不足以协助得出准确的结果，因此应当结合动态浸提结果得出最后的结论。

### 3 结 语

煤矸石 pH 值的测定不同于传统土壤 pH 值测定方法。一般来说，煤矸石中固结成岩部分的测定方法不同于松散未发生固化部分的测定方法，但由于国内煤矸石排放的实际情况，各类岩石材料混合堆放，所以今后实验室测定煤矸石 pH 值时，应同时测定自然筛选粒径小于 1 mm 和粉碎后粒径小于 1 mm 的煤矸石 pH 值。建议在水土质量比 1:1~2.5:1；振荡频率为 120 r/min 且连续振荡 8 h 后，或者静置 24 h 后使用玻璃电极或性能相当的复合电极测定其 pH 值。

#### 参考文献：

[1] 王翠珍. 新汶矿区煤矸石及粉煤灰理化性质及综合利用研

- 究 [D]. 山东: 山东科技大学, 2006.
- [2] 蒋文琼. 绿化造林改善矸石山生态环境效应的研究: 以兴隆矿和济三矿为例 [D]. 北京: 北京林业大学, 2004.
- [3] 百度百科. 煤矸石 [EB/OL]. (2006-05-02) [2009-03-04]. <http://baike.baidu.com/view/89400.htm>.
- [4] 李强, 文唤成, 胡彩荣. 土壤 pH 值的测定国际国内方法差异研究 [J]. 土壤, 2007, 39 (3): 488-491.
- [5] 陈炎, 黄鸿恩, 李尉卿, 等. 低硫煤矸石淋溶特性研究 [J]. 重庆环境科学, 1988, 10 (5): 15-20.
- [6] 徐龙君, 刘成伦, 潘宏清. 煤矸石酸雨淋滤特征的研究 [J]. 四川环境, 2000, 19 (3): 34-37.
- [7] 毕银丽, 胡振琪, 刘杰, 等. 粉煤灰和煤矸石长期浸水后 pH 的动态变化 [J]. 能源环境保护, 2003, 17 (3): 20-25.
- [8] 毕银丽, 吴福勇. 煤矸石和粉煤灰 pH 与电导率动态变化规律及其相关性研究 [J]. 环境污染与防治, 2004, 26 (5): 384-386.
- [9] 秦俊梅, 白中科, 马祥爱, 等. 煤矸石自然风化及人工模拟风化过程中盐分及 pH 值的动态变化: 以平朔露天矿区为例 [J]. 土壤通报, 2007, 38 (4): 649-652.
- [10] White III W W, Lapakko K A, Cox R L. Static-test Methods Most Commonly Used to Predict Acid-mine Drainage: Practical Guidelines for Use and Interpretation [C] //The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues, Reviews of Economic Geology 6A, USA Society of Economic Geologists, Inc, 1999.
- [11] Price W A, John Kwong Y T. Waste Rock Weathering, Sampling and Analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment Database [C] //Proceedings from the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, B C: ICARD, 1997.
- [12] Piatak N M, Seal II R R, Hammarstrom J M, et al. Geochemical Characterization of Mine Waste, Mine Drainage, and Stream Sediments at the Pike Hill Copper Mine Superfund Site, Orange County [M]. Vermont: US Department of the Interior US Geological Survey, 2006.
- [13] Price W A. Draft Guidelines and Recommended Methods for the Prediction of Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Minesites in British Columbia [R]. British Columbia: British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division, Smithers, BC, 1997.
- [14] US Environmental Protection Agency. Appendix C: Characterization of Ore, Waste Rock and Tailings [S].

---

作者简介: 王萍 (1983-), 女, 山东寿光人, 博士研究生, 主要从事矿区环境污染治理及相关土地复垦方面的研究。联系人: 胡振琪, Tel: 010-62339045, E-mail: huzq@cumb.edu.cn

---

收稿日期: 2009-10-07; 责任编辑: 代艳玲