

污泥和粉煤灰覆盖煤矸石山防治污染的模拟试验研究

马保国^{1,2}, 胡振琪^{2*}

(1.河北工程大学水电学院, 河北 邯郸 056021; 2.中国矿业大学(北京)土地复垦与生态重建研究所, 北京 100083)

摘要:采用3个柱淋溶模拟试验,研究污泥和粉煤灰覆盖煤矸石降低酸性排水污染的效果。试验结果表明:污泥和粉煤灰覆盖煤矸石后其淋溶液pH值由2.0升至7.5左右,Eh值分别降低到50、200 mV以下,EC值均降低到2.0 mS·cm⁻¹,重金属镉、铜、铅、镍和锌的浓度降到0.002 mg·L⁻¹以下,硫酸盐和铁的污染得到有效控制。这主要因为污泥和粉煤灰的碱性、吸附作用及其中硫酸盐还原菌的作用促进了Fe等氢氧化物沉淀和多种重金属硫化物及碳酸盐的沉淀固定,pH值呈中性或微碱性能够阻止嗜酸硫化细菌对黄铁矿的微生物催化氧化。污泥和粉煤灰覆盖煤矸石可以明显地抑制煤矸石中硫化物氧化产生的酸和重金属污染,其中污泥覆盖5 cm的修复效果更好。

关键词:煤矸石;酸矿水;市政污泥;粉煤灰;重金属污染

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)08-1553-07 doi:10.11654/jaes.2014.08.013

Simulation Experiment on Control of Coal Gangue Pollution Using Sewage-sludge and Fly Ash Covering

MA Bao-guo^{1,2}, HU Zhen-qi^{2*}

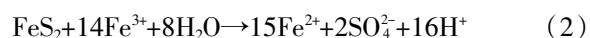
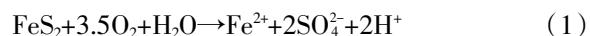
(1.College of Hydroelectricity, Hebei University of Engineering, Handan 056021, China; 2.Institute of Land Reclamation and Ecological Restoration, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Column leaching tests were conducted to explore the effects of sewage-sludge and fly ash covering on controlling acid and heavy metal contamination from coal gangues. Covering with sewage-sludge and fly ash significantly increased pH values but decreased Eh, EC, Fe and SO₄²⁻ concentrations in the drainage, thus reducing concentrations of heavy metals profoundly. Concentrations of cadmium, copper, iron, lead, nickel and zinc were all lower than 0.002 mg·L⁻¹. Additions of sewage-sludge and fly ash prevented the oxidation of sulfide in coal gangues, increased the alkalinity and adsorption, decreased the population of *Thiobacillus ferrooxidans*, thus enhancing immobilization of heavy metals via precipitation of sulfide and carbonate through biological (SRB) sulfate reduction, and reducing the oxidation process of sulfide through iron coating on the surface of sulfide. The results indicate that sewage-sludge and fly ash could effectively prevent acid-mine drainage and heavy metal contamination from coal gangues in situ treatment systems, and that covering with 5 cm thick sludge shows the greatest controlling effects.

Keywords: coal gangue; acid mine drainage; sewage sludge; fly ash; heavy metal contamination

煤炭占我国能源的74%左右^[1]。煤矸石是煤炭开采中产生的固体废弃物,目前已累计堆存50亿t以上,且每年增量约2亿t,由于其利用率仅为30%,矿区矸石大量堆积形成煤矸石山^[2]。煤矸石已成为我国目前年排放量和累计存量最大的工业固体废弃物^[3]。酸性煤矸石中普遍含有较高的硫化物及其他有害金

属元素,黄铁矿(FeS₂)等硫化物遇降水和氧气就会氧化产生酸矿水^[4-5](反应式1、2)。煤矸石山中的有毒有害金属元素就会随酸矿水溶解排出,导致矿区周围土壤和水体的污染^[6-9]。



防治酸矿水的最好方法是中和产生的硫酸、固定硫化物和抑制氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)的生长^[10-11],其关键技术是利用水和碱性覆盖材料消除氧,并阻止氧渗入硫化物^[12-13]。添加碱性材料既可以中和产生的酸,又能阻止硫铁矿的氧化^[11,14-18]。国

收稿日期:2014-01-06

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2009AA06Z320),河北省科技支撑项目(12220802D)

作者简介:马保国(1967—),男,河北邯郸人,博士,教授,主要从事国土资源与环境方面研究。E-mail:mabghd@aliyun.com

*通信作者:胡振琪 E-mail:huzq@cumtb.edu.cn

内外许多学者研究碱性石灰、石灰石、苛性钠等治理酸矿水的中和方法,但容易造成二次污染而且修复投资很大^[19-20]。利用粉煤灰、红泥和黄土防治煤矸石污染的研究已有较多报道^[16-17, 21-25],生活污泥中有机质高达30%~40%,其中含有对植物和微生物生长所需的氮、磷、钾及多种微量元素,污泥并且含有丰富的碳酸钙及其有机物分解产生的HCO₃⁻,具有很强的吸附性能及中和酸的能力^[26]。Hallberg等^[10]用生活污泥防治铜矿尾矿酸矿水污染取得较好效果。关于污泥修复煤矸石山污染的研究罕见报道。本文以酸性煤矸石为例,利用市政污泥和粉煤灰覆盖减少煤矸石酸矿排水的产生,探讨固体废物市政污泥和粉煤灰原位修复煤矸石山酸矿排水污染的防治效果,为矸石山污染防治及其生态修复提出技术和理论。

1 材料与方法

1.1 试验材料

以宁夏大武口煤矿煤矸石山的样品作为试验用煤矸石,粒径<2 mm。污泥采自北京高碑店污水处理厂。粉煤灰来自煤矿附近发电厂。试验用的煤矸石、污泥和粉煤灰样品的矿物组成采用XRD(X射线衍射仪)进行分析。煤矸石、污泥和粉煤灰的特性见表1。

1.2 试验方法

试验淋溶柱用PVC材料制成,其直径为8.0 cm(内径6.6 cm),高度为50 cm,用0.5 cm厚度的板封底,底面上制作一个带开关的排水口。

试验设计对照、污泥和粉煤灰覆盖防治酸性煤矸石污染的3个淋溶柱(图1)。柱L_{fg}:2 kg煤矸石(粒度<2 mm、容重1.39 g·cm⁻³);柱L_{sg}:100 g干污泥(粒径<1 mm、容重0.51 g·cm⁻³,铺设厚度5 cm)+2 kg煤矸石;

表1 煤矸石、污泥和粉煤灰的特性

Table 1 Properties of coal gangue, sludge and fly ash

特性	煤矸石	污泥	粉煤灰
pH	2.89	7.46	9.89
粘土矿物/%	84.1	—	9.8
石英/%	9.1	6.0	10.1
斜长石/%	0.9	2.6	2.2
黄铁矿/%	5.9	—	—
石膏/%	—	1.8	—
方解石/%	—	32.4	4.7
赤铁矿/%	—	—	2.0
非晶质/%	—	57.2	71.2
TOC/%	6.62	45.6	
N/%	2.01	2.92	
P/%	0.21	0.73	
Fe/%	8.07	2.18	6.92
S/%	3.42	0.79	0.56
Cd/mg·kg ⁻¹	0.12	0.67	0.11
Cr/mg·kg ⁻¹	22.02	21.46	22.35
Cu/mg·kg ⁻¹	25.03	136.61	37.52
Ni/mg·kg ⁻¹	14.98	10.96	19.64
Pb/mg·kg ⁻¹	3.88	7.95	4.43
Zn/mg·kg ⁻¹	26.51	430.39	28.12

柱L_{fg}:100 g粉煤灰(粒径<0.3 mm、容重0.70 g·cm⁻³,铺设厚4 cm)+2 kg煤矸石。每个处理做3次重复。滤纸垫在柱底,滤纸上面铺一层细石英砂。每72 h灌100 mL去离子水1次,间隔72 h取1次淋滤液,取样后立即测定淋滤液的pH、Eh、EC和SO₄²⁻浓度。样品经微孔膜滤过后,加酸酸化,并在4℃条件下冷藏,然后分析淋滤液的重金属含量。

pH值用pHS-3C精密pH计测定;Eh值用301Pt-C型ORP电极测定;EC用DDS-11A型电导率仪测定;Fe浓度用邻啡罗啉比色法测定;溶液SO₄²⁻的浓度利用硫酸钡比浊法测定;利用ICP-AES测试全Cd、Cu、Pb、Ni和Zn等重金属离子的浓度。由于煤矸石中硫的氧化和还原受到氧化亚铁硫杆菌(*Tf.*)和硫酸盐还原菌(SRB)的影响,试验一结束马上用稀释涂布法对微生物计数,然后分析各淋溶柱矸石中氧化亚铁硫杆菌和硫酸盐还原菌的数量及影响。试验在室内持续淋溶80 d。

2 结果与讨论

2.1 淋溶液中pH、Eh、EC的变化

在图2中,处理L_g的淋溶液呈强酸性,pH值为

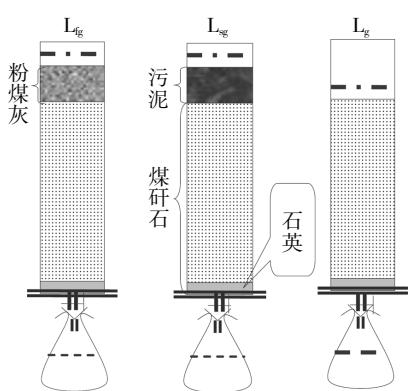


图1 污泥和粉煤灰防治煤矸石污染的柱淋溶试验图

Figure 1 Diagram of leaching tests on control of pollution from coal gangues covered with sewage sludge and fly ash

1.36~3.3,Eh 值为 220~586 mV。可以看出柱 L_g 煤矸石中黄铁矿遇水和氧气后,氧化产生酸矿水。在强酸性的环境下,煤矸石中的大量金属离子溶解迁移,淋溶液的 EC 值从 3.8 mS·cm⁻¹ 迅速升高到 14.0 mS·cm⁻¹。表明柱 L_g 的淋溶液酸性很强、矿化度较高。覆盖污泥和粉煤灰的 L_{sg} 和 L_{fsg} 的淋溶液在试验初期的 pH 值(2.0~3.3)较低,EC 值为 5.0~6.0 mS·cm⁻¹,试验前煤矸石已部分氧化;随着污泥和粉煤灰碱性物质的淋溶,L_{sg} 和 L_{fsg} 的淋溶液 pH 迅速上升到 7.5 左右。处理 L_{sg} 和 L_{fsg} 的 Eh 值与 L_g 相比较明显下降,分别降到 50、200 mV 以下(由于淋出的溶液接触到空气后会氧化,测定值要高于实际数值),L_{sg} 柱中由于有机物氧化分

解耗氧,煤矸石处于较低 Eh 值的还原环境,能更好地阻止硫铁矿进一步氧化产酸。L_{sg} 和 L_{fsg} 淋溶液的 EC 值都降到 2.0 mS·cm⁻¹。

从 pH、Eh 和 EC 值的变化看出,覆盖污泥和粉煤灰可以有效修复煤矸石的酸矿排水污染。

2.2 淋溶液中 SO₄²⁻ 和 Fe 离子的变化

图 3 表明,在试验初期 L_g 的淋溶液 SO₄²⁻ 和 Fe 离子浓度较低。SO₄²⁻ 浓度在 3~249.6~4~188.1 mg·L⁻¹,而后迅速升高到 26~570.6 mg·L⁻¹;Fe 离子浓度开始在 1~596.3~1~822.3 mg·L⁻¹,然后迅速增加到 22~190.1 mg·L⁻¹。这是由于已氧化的煤矸石中 SO₄²⁻ 和 Fe 离子在试验初期快速淋移到淋溶液中,当化学氧化和微生物

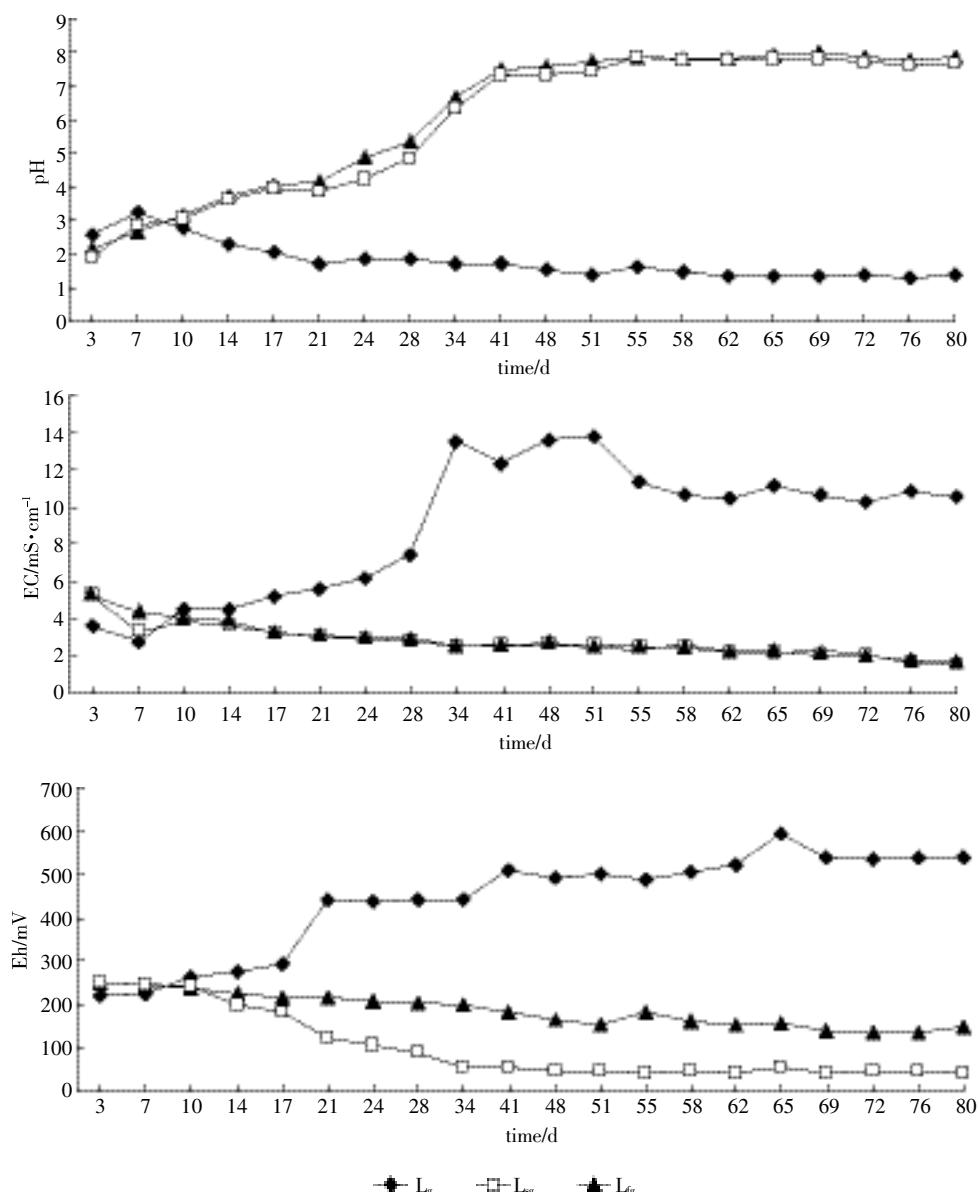
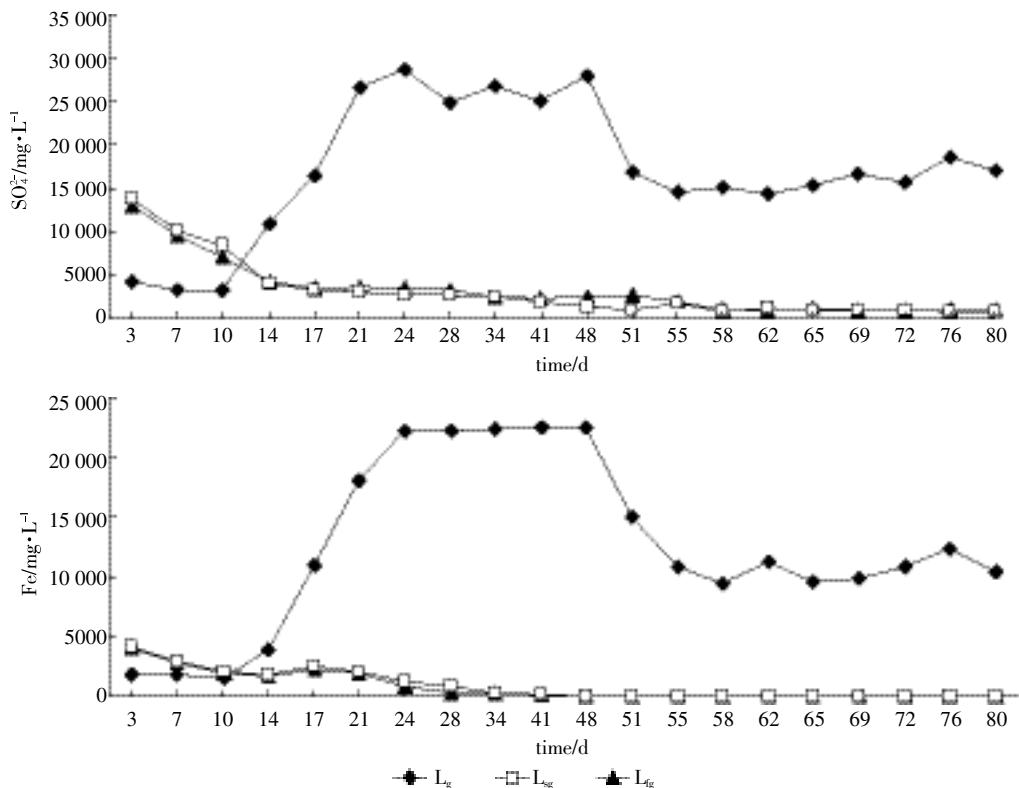


图 2 不同处理淋溶液的 pH、EC 和 Eh 变化

Figure 2 Variation of pH, EC and Eh in column leaching tests under different treatments

图3 不同处理淋溶液的 SO_4^{2-} 、Fe 离子浓度的变化Figure 3 Variation of SO_4^{2-} and Fe ion concentrations in leaching tests under different treatments

的催化氧化共同作用于黄铁矿时，高浓度的 Fe 离子和 SO_4^{2-} 滤液快速产生，其浓度随之大幅升高。图 3 表明，柱 L_g 淋溶液 Fe 离子浓度的变化有明显特点：在试验初期前 10 d 黄铁矿只发生化学氧化，反应速率低，产生的 SO_4^{2-} 和 Fe 离子较少；从第 12 d 后淋溶液的 pH 值降到 2.5，催化氧化黄铁矿的嗜酸 *Tf* 硫氧化细菌迅速增多，并迅速提高氧化反应速率，同时氧化物 Fe^{3+} 增加也加速了化学氧化，从而促使 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度大幅度上升。这与 Kleimann 等^[27]的研究是一致的。

与柱 L_g 相比，柱 L_{sg} 和 L_{fg} 的淋溶液 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度显著下降并已处于较低水平。 L_{sg} 和 L_{fg} 在前 14 d 的淋溶液 SO_4^{2-} 浓度分别下降到 3 762.76、3 512.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，随后维持较低值。 L_{sg} 和 L_{fg} 在前 28 d Fe 离子浓度分别从 4 107.5、4 011.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 350、380 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，第 28 d 后已降到较低的水平。

分析淋溶液的 pH、Eh、EC、 SO_4^{2-} 和 Fe 离子浓度变化，处于强氧化环境的无覆盖物淋溶柱中的煤矸石，在充足氧气和水，尤其是嗜酸 *Tf* 细菌的催化作用下，会发生加速氧化反应，产生含高浓度铁离子和硫酸盐的酸矿水。而覆盖污泥和粉煤灰后，煤矸石上覆盖的

污泥氧化分解后产生的 HCO_3^- 和粉煤灰淋溶液中高浓度的 OH^- 都能够中和其中的酸，提高柱中煤矸石的 pH 值。高 pH 值环境能有效降低嗜酸硫化物氧化菌的活性，煤矸石的酸矿排水可得到有效控制。污泥和粉煤灰提高了淋溶液 pH 值，促使铁沉淀物生成，同时产生的微碱性和厌氧的还原环境也增强了硫酸盐还原菌的生长和活性，淋溶液中 SO_4^{2-} 和 Fe 离子的浓度因硫酸盐还原作用而降低，生成碳酸盐和硫化物沉淀固定。在硫化物的外表有铁沉淀包被物质的生成，阻止氧化物与黄铁矿接触，使黄铁矿的氧化受到抑制^[27]。

2.3 淋溶液中重金属离子浓度的变化

在较低 pH 值的酸性条件下重金属更易溶解迁移，所以柱 L_g 的淋溶液中 Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn 等重金属离子浓度很高，而在柱 L_{sg} 和 L_{fg} 的淋溶液中的重金属离子浓度明显降低(图 4)。 L_g 的淋溶液中 Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn 离子浓度变化范围分别为 0.02~0.14、3.20~18.26、0.63~1.65、5.77~9.59 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 1.87~24.88 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而 L_{sg} 和 L_{fg} 的淋溶液 Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn 离子浓度分别由 0.153、0.135 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、3.61、3.09 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、1.54、1.61 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、16.89、18.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 31.35、33.87 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速降到仪器监测限(0.002 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)以

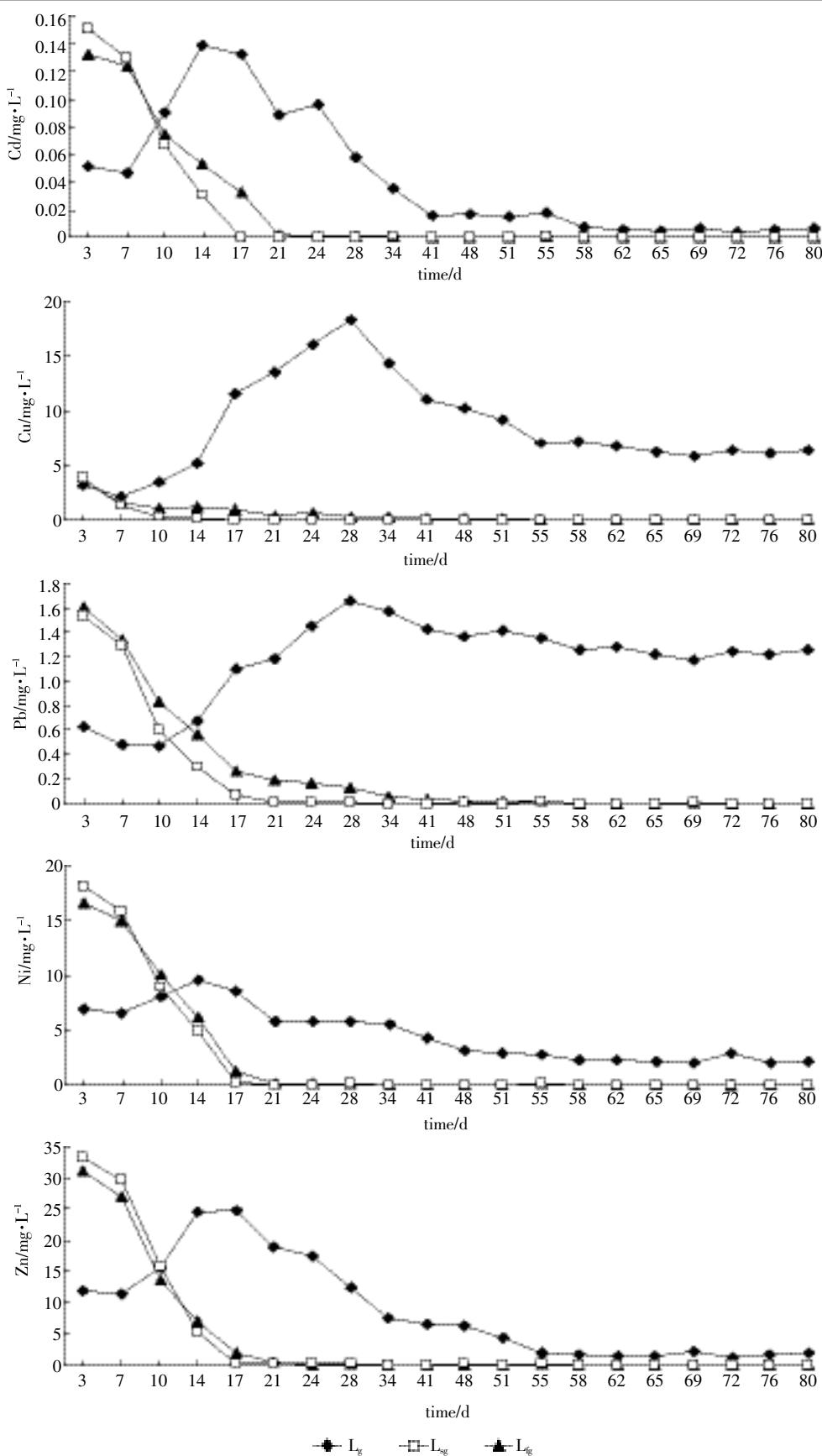


图4 不同处理淋溶液的Cd、Cu、Pb、Zn和Ni浓度的变化

Figure 4 Variation of Cd, Cu, Pb, Zn and Ni concentrations in leachates under different treatments

下。 L_{sg} 的淋溶液中重金属离子浓度降低速度更快,比 L_{fg} 提前3~15 d降到较低的浓度水平。图4显示,污泥和粉煤灰覆盖的淋溶液pH值提高了,重金属离子的溶解迁移被控制。同时在中性或微碱性的缺氧条件下,抑制 Tf .菌活性,增强了SRB活性,有益于形成金属硫化物和碳酸盐沉淀,生成的铁沉淀通过吸附作用和共沉淀作用固定了Cd、Cu、Pb、Ni和Zn重金属。因此,污泥和粉煤灰覆盖可以有效修复煤矸石的重金属污染。由于处理 L_{sg} 的污泥淋溶液含丰富的有机质及其耗氧分解产生的 HCO_3^- ,为SRB提供更多更好的营养和还原环境,硫化物和碳酸盐沉淀作用更为强烈,其淋溶液的重金属浓度比 L_{fg} 降低更明显。

2.4 不同处理对煤矸石中微生物的影响

污泥和粉煤灰都是固体废弃物,都具有碱性物质和胶体物质,具有较强的中和潜力和吸附作用,污泥又是高营养有机物,分解时又消耗大量的氧。添加污泥和粉煤灰后,降水时中性或微碱性缺氧环境不利于 Tf .的繁殖生长并降低其活性,而提高了硫酸盐还原菌(SRB)的活性。试验结束时,对照处理 L_g 中 Tf .的数量为 2.5×10^7 个·mL⁻¹,而在污泥 L_{sg} 和粉煤灰 L_{fg} 柱中 Tf .的数量分别为<100、100个·mL⁻¹。这种缺氧环境有益于SRB的生长,对照处理 L_g 中SRB的数量为<100个·mL⁻¹,而在粉煤灰和污泥处理 L_{fg} 和 L_{sg} 中数量分别为 3.5×10^3 、 5.6×10^5 个·mL⁻¹。污泥和粉煤灰覆盖能够有效抑制 Tf .细菌催化氧化硫化物,宜于SRB还原硫酸盐的硫化物沉淀作用,其中污泥覆盖为硫酸盐还原菌创造的高营养还原环境更有益于SRB的生长。

3 结论

酸性煤矸石中黄铁矿遇水和氧,在 Tf .菌的作用下,易氧化产生酸矿水。污泥和粉煤灰覆盖煤矸石不仅能降低淋滤液酸性,而且控制了重金属淋溶迁移。污泥在修复煤矸石的污染中效果更好,并宜于煤矸石山生态重建。

(1)煤矸石露天堆放可以产生酸和重金属污染。柱 L_g 淋溶液的pH=1.36~3.3,酸性较强,EC、Eh、 SO_4^{2-} 和重金属离子浓度都很高,形成的酸矿排水会对矿区周围的水土环境造成污染。

(2)污泥和粉煤灰覆盖修复煤矸石污染的方法可行。污泥和粉煤灰覆盖的煤矸石淋溶液pH值呈现中性或微碱性,能够控制煤矸石酸矿排水的产生,在微碱性条件下,煤矸石中嗜酸 Tf .菌不能生长,同时提高了SRB的活性,有效控制了煤矸石中黄铁矿氧化。 SO_4^{2-}

浓度、EC和Eh值也显著降低,有效控制了重金属Fe、Cd、Cu、Pb、Ni和Zn的迁移污染,污泥对重金属固定显示出更好的效果。

(3)污泥和粉煤灰覆盖都能够有效防治煤矸石酸性与重金属污染,实现以废治废的目的,其中以污泥覆盖煤矸石的修复效果更好。污泥覆盖可以为植物提供丰富的营养物质,该方法可为煤矸石山生态重建奠定良好的基础。

参考文献:

- [1] 陈辉, 宁曙光. 煤矸石山中硫的存在形态及自然条件下的转化途径[J]. 山东煤炭科技, 2001(3):18~19.
CHEN Hui, NING Shu-guang. Sulfur form and transformation route under spontaneous combustion in coal waste pile[J]. Shandong Coal Science & Technology, 2001(3):18~19.
- [2] 胡振琪, 杨秀红, 鲍艳, 等. 论矿区生态环境修复[J]. 科技导报, 2005, 23(1):38~41.
HU Zhen-qi, YANG Xiu-hong, BAO Yan, et al. Discussion on the eco-environment remediation of mining area[J]. Science & Technology Review, 2005, 23(1):38~41.
- [3] 贾希荣, 李林涛, 宁建宏, 等. 煤矿区可持续发展中的环境问题与对策[J]. 煤田地质与勘探, 2001, 29(1):39~42.
JIA Xi-rong, LI Lin-tao, NING Jian-hong, et al. Environmental problems and countermeasure on sustainable development in coal mining area[J]. Coal Geology Exploration, 2001, 29(1):39~41.
- [4] Tremblay R L. Controlling acid mine drainage using an organic cover: The case of the East Sullivan Mine, Abitibi, Quebec, In Proc.[C]//International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and in the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Pittsburgh, PA, 1994:122~127.
- [5] Wildeman T, Brodie G, Gusek J. Wetland design for mining operations [M]. Canada: BiTech Publishers Ltd., 1993.
- [6] 胡振琪, 马保国, 张明亮, 等. 高效硫酸盐还原菌对煤矸石硫污染的修复作用[J]. 煤炭学报, 2009, 34(3):400~404.
HU Zhen-qi, MA Bao-guo, ZHANG Ming-liang, et al. Bioremediation of sulfuric contamination from coal wastes by sulfate-reducing bacteria [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(3):400~404.
- [7] 王心义, 杨建, 郭慧霞. 矿区煤矸石山堆放引起的土壤重金属污染研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(6):808~812.
WANG Xin-yi, YANG Jian, GUO Hui-xia. Study on heavy metals in soil contaminated by coal waste rock pile[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(6):808~812.
- [8] 崔龙鹏, 白建峰, 史永红, 等. 采矿活动对矿区土壤中重金属污染研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(6):896~904.
CUI Long-peng, BAI Jian-feng, SHI Yong-hong, et al. Study on soil heavy metals pollution from mining activity[J]. Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(6):896~904.
- [9] 张锂, 韩国才, 陈慧, 等. 黄土高原煤矿区煤矸石中重金属对土壤污染的研究[J]. 煤炭学报, 2008, 33(10):1141~1146.

- ZHANG Li, HAN Guo-cai, CHEN Hui, et al. Study on heavy metal contaminants in soil from coal mining spoil in the Loess plateau[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(10):1141–1146.
- [10] Hallberg R O, Granhagen J R, Liljemark A. A fly ash/biosludge dry cover for the mitigation of AMD at the falun mine[J]. *Chemie der Erde*, 2005, 65(Suppl1): 43–63.
- [11] Doye I, Duchesne J. Column leaching test to evaluate the use of alkaline industrial wastes to neutralize acid mine tailings[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2005, 131(8):1221–1229.
- [12] Belzile N, Maki S, Chen Y, et al. Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment[J]. *Sci Total Environ*, 1997, 196:177–186.
- [13] Bussiere B, Benzaazous M, Aubeertion M. A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage[J]. *Environmental Geology*, 2004, 45(5):609–622.
- [14] Doye I, Duchesne J. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: Laboratory investigation using batch-leaching tests [J]. *Appl Geochem*, 2003, 18(8):1197–1213.
- [15] Misra M, Yang K, Mehta R K. Application of fly ash in the agglomeration of reactive mine tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 51(1):181–192.
- [16] 胡振琪, 张明亮, 马保国, 等. 粉煤灰防治煤矸石酸性与重金属复合污染[J]. 煤炭学报, 2009, 34(1):79–83.
HU Zhen-qi, ZHANG Ming-liang, MA Bao-guo, et al. Fly ash for control pollution of acid and heavy metals from coal refuse[J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(1):79–83.
- [17] 张明亮. 粉煤灰对煤矸石酸性重金属淋滤液的修复作用[J]. 煤炭学报, 2011, 36(4):654–658.
ZHANG Ming-liang. Utilization of fly ash for remediation of heavy metals from acid coal waste leachate[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(4):654–658.
- [18] Achour B, Abdessadek C, Gerard B. Laboratory investigation of the control of acid mine drainage using alkaline paper mill waste[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 111(1):57–73.
- [19] Mylona E, Xenidis A, Paspaliaris I. Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(10):1161–1175.
- [20] Santomartino S, Webb J A. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(11):2344–2361.
- [21] Ríos C A, Williams C D, Roberts C L. Removal of heavy metals from acid mine drainage(AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 156(1–3): 23–35.
- [22] Perez-Lope R, Nieto J M, Almodo'var G R. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid minedrainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(8):1637–1646.
- [23] Ma B G, Wang H Y, Gao R, et al. Effect of loess for preventing contamination of acid mine drainage from coal waste [J]. *Journal of Coal Science & Engineering (China)*, 2012, 18(3):302–306.
- [24] Behrooz M, Borden R C. Waste glycerol addition to reduce AMD production in unsaturated mine tailings[J]. *Mine Water Environ*, 2012, 31(3):161–171
- [25] Prasad B, Sangita K, Tewary B K. Reducing the hardness of mine water using transformed fly ash[J]. *Mine Water Environ*, 2011, 30(1):61–66.
- [26] 李季, 吴为中. 国内外污水处理厂污泥产生、处理及处置分析[C]//深圳: 污泥处理处置技术与装备国际研讨会议文集, 2003:1–1.
LI Ji, WU Wei-zhong. Investigation on the production and disposal of sewage sludge from sewage treatment works at home and abroad [C]// Shenzhen: Sludge Treatment and Disposal Technology and Equipment International Symposium, 2003:1–1.
- [27] Kleinmann R L P, CrerarD A, Pacell R R. Biochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation[J]. *Minerals Engineering*, 1981, 33:300–306.