

我国煤矿区矿井水水质空间分布特征及 矿井水处理技术思路

孙亚军^{1,2}, 郭娟¹, 徐智敏^{1,2}, 张莉^{1,2}, 陈歌^{1,2}, 熊小锋^{1,2}, 华景帆¹, 穆林杰¹, 吴文轩¹

(1. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116; 2. 矿山灾害防治技术基础研究国家级专业中心实验室, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 矿井水是一种重要的非常规水资源, 我国煤矿矿井涌水量巨大, 不同类型矿井水的处理是国家与煤矿企业重点关注的科学问题。基于 314 座煤矿矿井水水化学数据调研与统计分析, 阐明了矿井水水质空间分布特征及成因机制: 矿井水水质主要以高 TDS、高悬浮物、高硫酸盐、高 Na^+ 为主要特征, 酸性矿井水和重金属主要集中于云贵等部分矿区; 水质成因与煤矿区所处地域特征密切相关, 如干旱与半干旱气候条件、充水地下含水层水质、煤层硫分含量、围岩岩性、微生物作用、岩浆活动等因素等, 采矿活动对矿井水质形成及演化影响的权重较大。全国煤矿矿井水水化学类型以 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 型、 $\text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 $\text{SO}_4\text{-Na} \cdot \text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型为主。基于全国矿井水水质特征, 阐述了现有矿井水地面处理技术与瓶颈, 论述了现有井下矿井水处理工艺, 并以“阻断、减量、保护”为主要污染防控思路, 提出一种煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复技术, 通过过程减量, 实现矿井水低成本井下处理与回用。然后, 基于采空区位置选择、采空区储水空间计算、储水安全性评价、减量修复效果评价、减量过程水动力场-水化学场-微生物场演化特征和次生危害解决方案等问题构建了矿井水自然修复技术框架, 并基于煤矿实例采空区水化学组分和微生物群落结构演化规律验证了矿井水修复技术的可行性, 具有较高的推广应用价值。煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复技术的构建能够降低矿井水处理成本, 助力煤-水协调绿色开采, 实现矿井水修复与资源化利用。

关键词: 矿井水水质; 井下矿井水处理; 废弃采掘空间; 自然修复; 微生物群落结构

中图分类号: TD745 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)01-0584-16

Spatial distribution characteristics of mine water quality in coal mining areas of china and technological approaches for mine water treatment

SUN Yajun^{1,2}, GUO Juan¹, XU Zhimin^{1,2}, ZHANG Li^{1,2}, CHEN Ge^{1,2}, XIONG Xiaofeng^{1,2},
HUA Jingfan¹, MU Linjie¹, WU Wenxuan¹

(1. School of Resources and geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Fundamental Research Laboratory for Mine Water Hazards Prevention and Controlling Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Mine water is an important unconventional water resource. The water inflow of coal mines in China is huge. The treatment of different types of mine water is a key scientific issue for both the government and coal mining enter-

收稿日期: 2024-12-12 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.YG24.1547

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2019YFC1805400); 国家自然科学基金面上资助项目 (42172272); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2024-10955)

作者简介: 孙亚军 (1963—), 男, 安徽涡阳人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: syj@cumt.edu.cn

引用格式: 孙亚军, 郭娟, 徐智敏, 等. 我国煤矿区矿井水水质空间分布特征及矿井水处理技术思路[J]. 煤炭学报, 2025, 50(1): 584-599.

SUN Yajun, GUO Juan, XU Zhimin, et al. Spatial distribution characteristics of mine water quality in coal mining areas of china and technological approaches for mine water treatment[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(1): 584-599.



移动阅读

prises. Based on the investigation and statistical analysis of water chemistry data from 314 coal mines, the spatial distribution characteristics and causal mechanisms of mine water quality were elucidated. Mine water quality is mainly characterized by high TDS, high suspended solids, high sulfate, and high Na^+ , while acidic mine water and heavy metals are mainly concentrated in some mining areas such as Yunnan and Guizhou; The causes of water quality are closely related to the geographical characteristics of coal mining areas, such as arid and semi-arid climate conditions, water quality of water filled underground aquifers, sulfur content of coal seams, rock lithology, microbial activity, magmatic activity, and other factors. Mining activities have a significant impact on the formation and evolution of mine water quality. The hydrochemical types of mine water across the country are primarily $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$, $\text{SO}_4\text{-Na} \cdot \text{Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, and $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$. Based on the national mine water quality characteristic, the study discusses existing surface treatment technologies for mine water, their limitations, and current underground treatment methods. A novel mine water natural remediation technology for abandoned mining spaces is proposed, focusing on the “block, reduce, and protect” approach to pollution control. The technology aims to achieve low-cost underground treatment and reuse of mine water through process reduction. The study further constructs a technical framework based on key scientific issues, including the selection of mining void locations, calculation of storage space in the mining area, safety evaluation of water storage, and evaluation of the reduction and remediation effects. A multi-field evolution model, incorporating hydrodynamics, water chemistry, and microbial dynamics, is established to support the remediation process. The feasibility of this mine water remediation technology is verified based on chemical compositions of water and microbial community evolution in real coal mine examples. The results show that the proposed technology can effectively reduce treatment costs, promote coordinated coal-water sustainable development, and enable the remediation and resource utilization of mine water, with significant application potential.

Key words: mine water quality; underground mine water treatment; abandoned mining space; natural restoration; microbial community

0 引 言

煤炭是我国人民生活生产的主体能源,2023 年原煤产量 47.1 亿 t。但是在煤炭资源开采过程中必然产生大量矿井水,我国每开采 1 t 煤约产生 2 t 矿井水^[1],据此推算我国每年将产生至少 94.2 亿 t 矿井水。矿井水是一种重要的非常规水资源,2022 年我国地下水资源总量为 7 924.4 亿 m^3 ,我国矿井水排放量占全国地下水资源总量的 1%。在矿井水形成过程中,受水岩相互作用影响以及采掘活动影响,尤其硫化矿物氧化溶解,形成具备高悬浮物、高 TDS、高硫酸盐和特殊组分的矿井水^[2-3]。

对于矿井水污染与修复问题,国家相继颁发了一系列法规法规加强实现矿井水保护与利用。《中华人民共和国水污染防治法》是中央生态环境部监管煤矿矿井水污染与排放的主要法律依据。2024 年 2 月,国家发改委在《关于加强矿井水保护和利用的指导意见》中指出,推进矿井水源头保护、分类处理、综合利用,可采用采空区过滤、反冲洗过滤等井下处理方式,实现矿井水井下直接复用。近年来,关于矿井水污染问题与修复技术相关研究逐渐增多^[4-9],实现了从不同方面实现矿井水这一非常规水资源的综合修复与资源

化利用。但目前关于井下矿井水处理新技术相关研究较少。因此,笔者在从区域层面深入研究我国煤矿区矿井水质空间分布特征及污染特征的基础上,阐述了目前地面矿井水处理技术和井下矿井水处理技术研究进展,并提出了煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复技术思路和推广应用潜力评价。

1 矿井水数据统计

根据我国主要煤炭产区的分布特征,我国煤矿区主要有 4 种典型的水文地质结构,分别为华北型、西北型、东北型和南方型煤田^[10]。华北型煤田成煤时期主要为石炭—二叠纪^[11]和侏罗纪^[12],主产煤种主要为变质程度较高的炼焦煤、贫煤、无烟煤,陕西神府、东胜、准格尔矿区煤种为低级烟煤^[13-14]。西北型煤田成煤时期主要为侏罗纪,主产煤种主要为长焰煤、不黏结煤和弱黏结煤^[15]。东北型煤田成煤时期主要为侏罗—白垩纪和新近纪,主产煤种主要为褐煤、低级烟煤、炼焦煤等。南方型煤田不同矿区的成煤时期较为复杂多样,主要为三叠纪、新近纪等^[16]。煤炭资源的形成过程包括成煤作用、煤化作用、成岩作用、变质作用 4 个阶段,不同的形成背景导致了煤炭矿区煤质地球化学元素的千差万别,从而进一步导致了矿井水

形成过程中,由于水文地球化学背景的不同,矿井水水质具有明显的差别。

基于前期笔者团队对全国 201 座煤矿的矿井水水质统计基础上^[17],通过进一步的实地取样和文献资料检索^[18-22],调研统计了全国 314 座煤矿的矿井水水化学组成,囊括了 pH、TDS、悬浮物、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{K}^+\text{Na}^+)$ 、 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Fe})$ 、 $\rho(\text{F}^-)$ 、石油类等 12 个水化学指标。水化学指标测试参照《水和废水监测分析方法》、GB/T 11901—2006《水质悬浮物的测定 重量法》、GB/T 16488—2008《水质石油类的测定 红外光度法》等书籍与标准,pH 使用玻璃电极法测试, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 采用离子色谱法测试, HCO_3^- 采用电位滴定法测试, K^+Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe 采用电感耦合等离子体发射光谱法测试,所有水样的阴阳离子平衡误差控制在 $\pm 5\%$ 范围内。

2 矿井水水化学总体特征

2.1 矿井水水化学类型分布

全国煤矿矿井水中 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 型、 $\text{SO}_4\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型、 $\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型为主(图 1),阴离子以 SO_4^{2-} 或 HCO_3^- 为主,阳离子以 Na^+ 或 Ca^{2+} 为主,大多数矿井水中的优势阴离子为 SO_4^{2-} ,优势阳离子为 Na^+ 。

2.2 典型煤田矿井水水化学类型

Piper 三线图能够直观地展现水体的水化学类型,绘制了 4 个典型煤田矿井水水化学类型分布图(图 2)。华北型煤田矿井水阳离子主要为 Ca 型、Mg 型以及混合型,阴离子主要为硫酸盐型和重碳酸盐型,水化学类型主要为 Na-SO_4 型和 Ca-HCO_3 型。东北型煤田矿井水水化学类型主要为 Na-HCO_3 型和混合型, Na^+ 是优势阳离子, HCO_3^- 是优势阴离子。西北型煤田矿井水水化学类型主要为 Na-SO_4 型和 Ca-SO_4 型, SO_4^{2-} 和 Na^+ 是矿井水中优势阴阳离子。南方型煤田矿井水水化学类型主要为 Ca-SO_4 型, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 是矿井水中优势阴阳离子。

2.3 大型煤炭基地矿井水水化学特征

根据国务院在 2014 年发布的《能源发展战略行动计划(2014—2020)》中明确了我国的 14 个亿吨级大型煤炭基地,分别是神东、陕北、黄陇、晋北、晋中、晋东、蒙东(东北)、两淮、鲁西、河南、冀中、云贵、宁东、新疆。晋北、晋中、晋东可合称为山西基地。

绘制了 12 个亿吨级大型煤炭基地矿井水水化学类型 Piper 三线图(图 3),华北型煤田主要有河南基地、黄陇基地、冀中基地、山西基地、两淮基地、宁东基地、陕北基地、神东基地,东北型煤田为蒙东(东北)基地,西北型煤田为新疆基地,南方型煤田为云贵基地。河

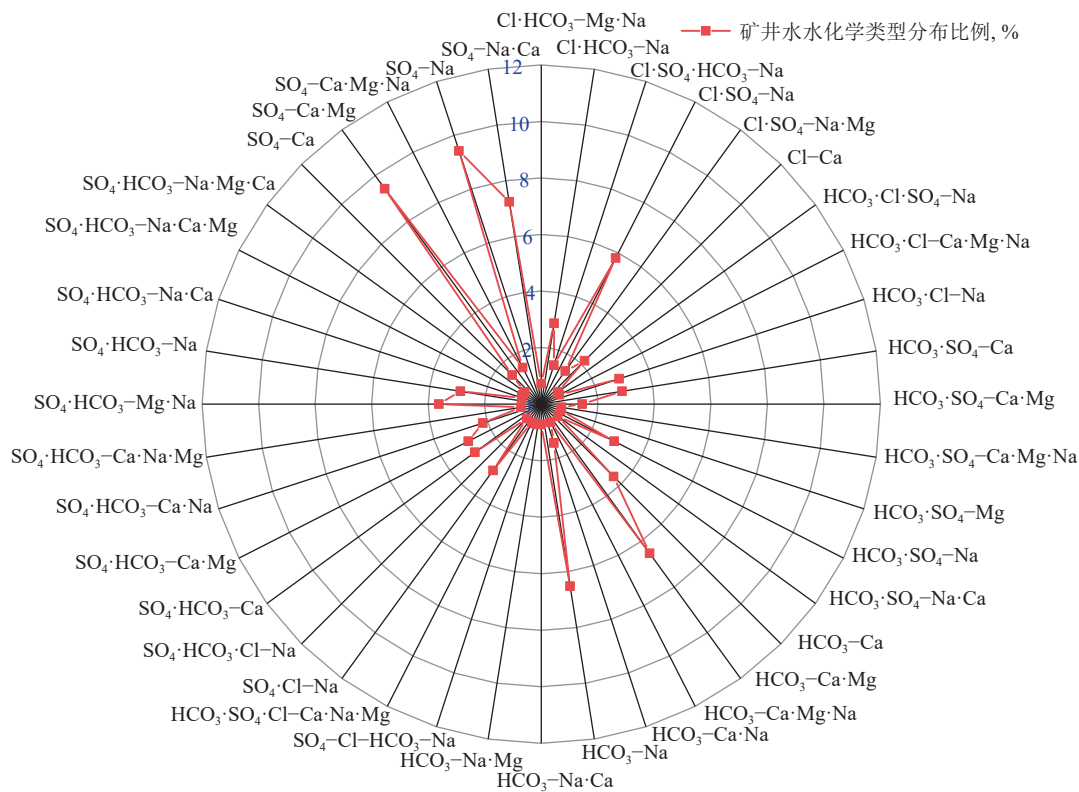


图 1 水化学类型百分比分布

Fig.1 Percentage distribution chart of hydrochemical types

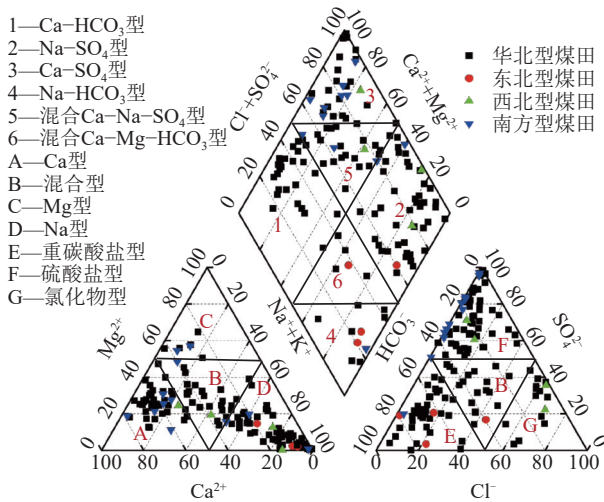


图2 典型煤田矿井水 Piper 三线图

Fig.2 Typical coalfield mine water Piper three line diagram

南基地多数矿井水水化学类型为 Ca-HCO₃ 型; 黄陵基地矿井水水化学类型为 Ca-SO₄ 型或 Na-SO₄ 型, SO₄²⁻ 为该区域矿井水中的主导阴离子; 冀中基地矿井水水化学类型为 Ca-HCO₃ 型; 山西基地矿井水有多种水化学类型, 多数为混合 Ca-Na-SO₄ 型; 两淮基地大多矿井水水化学类型为 Na-SO₄ 型; 鲁西基地矿井水水化学类型多样, 优势阴离子为 SO₄²⁻; 蒙东 (东北) 基地矿井水水化学类型为 Na-SO₄ 型或 Na-HCO₃ 型, 优势阴离子为 HCO₃⁻; 宁东基地和陕北基地矿井水水化学类型均为 Na-SO₄ 型; 神东基地矿井水水化学类型较为复杂多样, 多数矿井水累积聚集了 Na⁺; 新疆基地矿井水水化学类型主要为 Na-SO₄ 型, 少数为混合型; 云贵基地矿井水为 Ca-SO₄ 型, 优势阴离子为 SO₄²⁻, 优势阳离子为 Ca²⁺, 主要是由于云贵基地岩溶地貌发育, 灰岩中 Ca 质量分数较高。

Gibbs 模型在分析大气降水、岩石风化和蒸发结

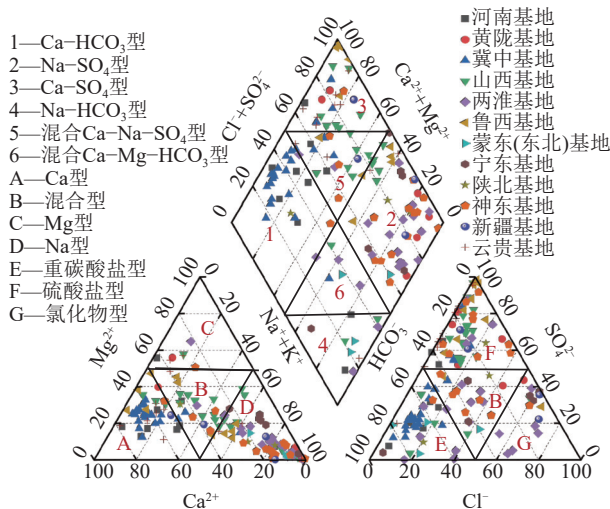


图3 大型煤炭基地矿井水 Piper 三线图

Fig.3 Large coal base mine water Piper three line diagram

晶对自然水体的影响方面的有效性已得到认可^[23], 采用 Gibbs 图可以对全国大型煤炭基地矿井水水化学组分的形成原因进行解析。如果 TDS 较高且阳离子 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或阴离子 $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 接近于 1, 表明矿井水的形成主要受蒸发浓缩作用; 如果 TDS 中等且 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 接近于 0.5, 表明矿井水的形成主要受水岩作用影响; 如果 TDS 较低且 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 接近于 1, 表明矿井水的形成主要受降雨作用影响。全国大型煤炭基地矿井水水化学组成 Gibbs 图如图 4 所示。Gibbs 图圈内矿井水的形成过程主要与水岩作用、蒸发作用等主导, 圈外矿井水的形成过程除了自然作用外, 还包含了采矿活动影响下使得矿井水水质与一般天然地下水水质不同, 矿井水中阴离子受采矿影响程度大于阳离子。大部分煤矿区矿井水的形成主要受水岩作用和蒸发-浓缩作用影响。宁东基地、山西基地、神东基地、新疆基地、陕北基地矿井水形成过程大多与蒸发-浓缩作用有关, 这些煤矿基地所处地理位置为我国西部地区, 气候较为干燥。云贵基地矿井水水化学成分受采矿活动影响较大, 主要是由于采矿带来氧气和水, 矿井水的形成过程不仅有水岩作用而且有微生物作用。

3 矿井水水质空间分布特征

全国范围内煤矿区矿井水水质差异显著, 通过绘制全国矿井水水质分布图, 可以清晰展示不同区域、不同矿井的水质, 识别出水质较差或污染较严重地区, 为后续矿井水处理技术提供科学依据。

根据煤矿点经纬度坐标和水质指标, 将数据导入 Arcgis 软件, 地理坐标系为 WGS_1984, 使用反距离权重法进行空间插值, 将插值后的水化学指标按照《地下水质量标准》GB/T 14848—2017 划分成多个不同颜色的分区, 从而能够直观地展现不同煤矿区水质分布情况。图 5 为 12 个水化学指标的煤矿矿井水水质分布, 其中一般化学指标和常规阴阳离子数据量较大, 为煤矿普遍关注的指标, 而对于矿井水中的特殊组分煤矿的关注度较低, 数据量较小。

3.1 矿井水中一般化学指标及成因机制

1) 矿井水中 pH 成因。根据 GB/T 19223—2015《煤矿矿井水分类》, 酸性矿井水是指 pH < 6 的矿井水。南方型煤田的云贵、福建部分矿区分布有酸性矿井水; 华北型煤田的鲁西和晋东部分矿区也存在有酸性矿井水 (图 5a)。鄂尔多斯矿区和两淮矿区大多为弱碱性矿井水 (8 < pH < 9)。314 座煤矿中有 46 座煤矿为

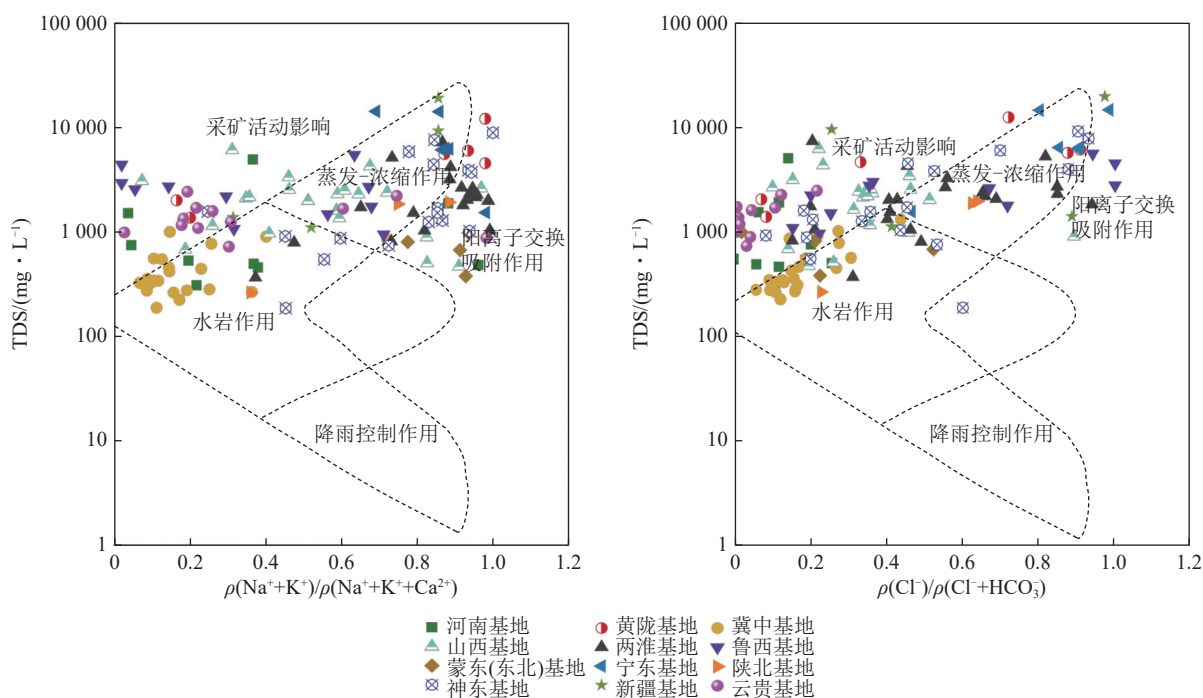


图 4 大型煤炭基地矿井水化学组分 Gibbs 图

Fig.4 Gibbs diagram of chemical composition of mine water in large coal base

酸性矿井水,占比 14.6%;约有 100 座煤矿为弱碱性矿井水,占比 31.8%。

由于部分矿区煤炭中含有较高的硫分,主要以黄铁矿形式存在,煤炭开采前处于还原环境,且不与水接触;而在煤炭开采后,矿井水通过导水通道与煤层接触,氧气进入巷道,在氧化亚铁硫杆菌等微生物氧化作用下,使得黄铁矿氧化,生成硫酸进入水中,从而导致了酸性矿井水的形成。由于酸性矿井水 pH 较低,能够溶解煤岩中 Fe、Mn、Cd 等微量元素,使得矿井水毒理性增加。酸性矿井水大多含有高质量浓度的硫酸根和铁锰等重金属元素(图 6),我国煤矿矿井水中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{Fe})$ 的极值出现在 pH=2~3。南方酸性矿井水多为溢出地表,存在造成地表水、土壤、浅层地下水的污染的风险。

2) 矿井水中溶解性总固体(TDS)成因。根据 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》,将 TDS 超出 III 类水标准的矿井水定义为高 TDS 矿井水。314 座煤矿中有 204 座煤矿为高 TDS 矿井水,占比 65%,常规离子超标现象较为严重,在矿井水处理过程中脱盐工艺为深度处理必要过程。高 TDS 矿井水在全国煤矿区中分布较广,主要分布于新疆、云贵、两淮、鄂尔多斯和神东等部分矿区,新疆部分矿区矿井水中 TDS 甚至达到 20 000 mg/L(图 5b)。以上这些矿区多为我国亿吨级大型煤炭基地,占据全国煤炭产量的 85% 以上,也多数呈现出高涌水量特征,大量高 TDS 矿井水的处理将会成为煤矿生产成本的一大支出,大型煤炭

基地高 TDS 矿井水的处理与资源化利用将为未来研究的重要方向。

由于我国西北地区为干旱半干旱气候,降水少,地下含水层中的蒸发作用强烈,地下水径流速度缓慢使得矿物溶解作用更加充分,从而形成高矿化度的地下水。同时,从全国地下水矿化度分布来看,新疆和青海地下水中矿化度最高,其次为淮河流域、内蒙古、陕北等(图 4)^[24],地下水中盐分分布与矿井水中 TDS 分布基本一致。但矿井水中的 TDS 比地下水的高出 2~3 g/L,说明在华北型煤田和西北型煤田高 TDS 矿井水形成过程中,矿井开采前地下水动力场不受扰动影响,含水介质及围岩基本不参与矿井水水质形成;开采阶段地下水动力场发生重要改变,产生不同含水层之间的水-水混合作用以及短时间的岩-水作用,矿井水形成过程中水流流经导裂带使得新物源加入;在矿井闭坑或采空区关闭后,采空区内水位逐渐升高直至充满整个采空区,水岩作用更加充分,各种生化作用时间较长,最易产生污染。随着我国华北型煤矿区开采深度逐渐增加,含水层的 TDS 与深度成正比,开采深度增加还会引起水压升高和矿井涌水量的增加等问题,从而形成大量高 TDS 矿井水。由于南方地下水水动力条件较好,地下水在含水层的滞留时间短,补给水量充沛,使得南方型煤田范围内地下水盐分含量普遍较低,说明南方高 TDS 矿井水的形成主要是由于微生物活动作用与水-煤(岩)作用,使得矿井水中 TDS 增加,尤其是硫酸根的增加,原生含水层对于

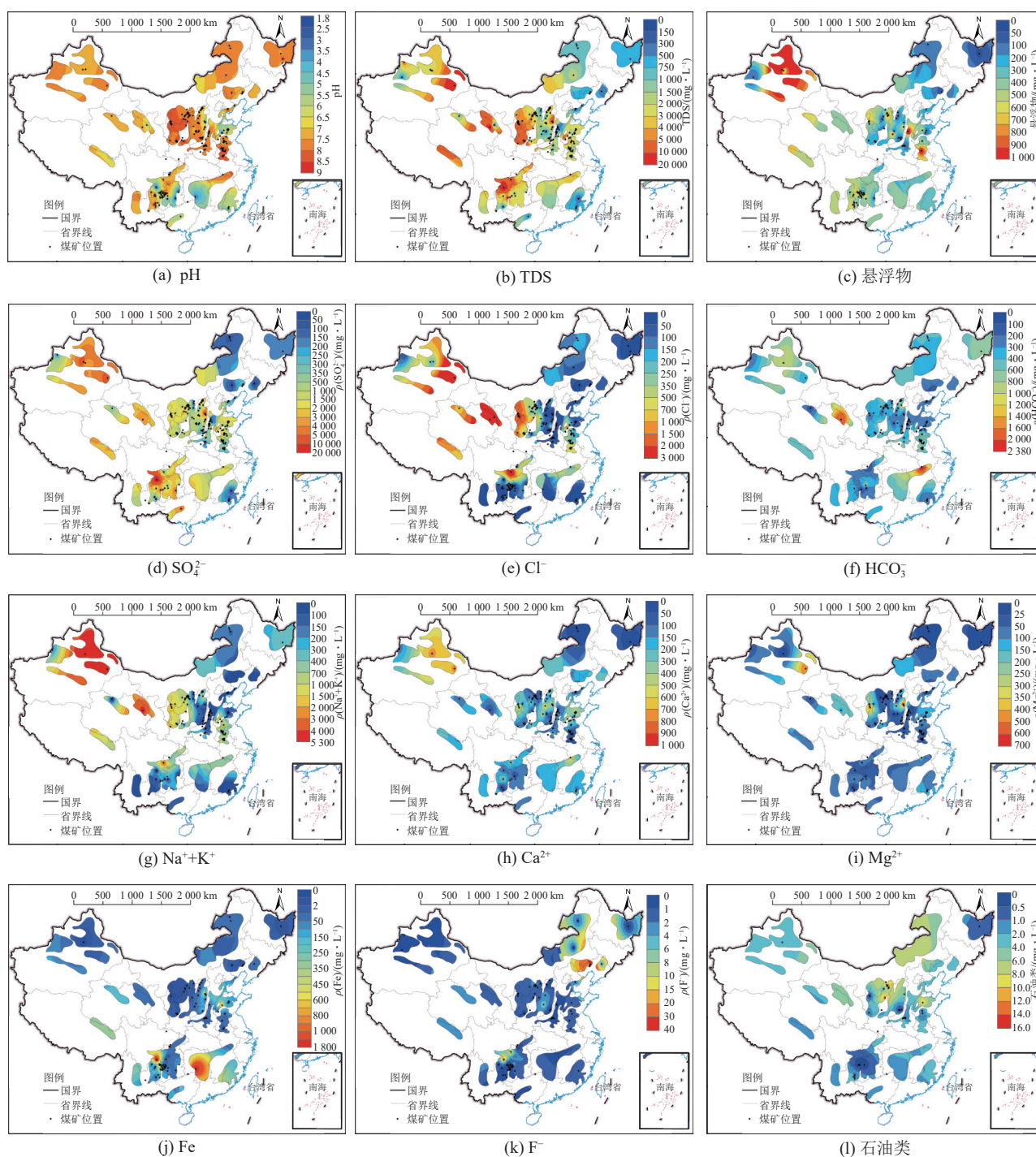


图5 全国300余座煤矿矿井水水质分布

Fig.5 Distribution map of mine water quality in over 300 coal mines nationwide

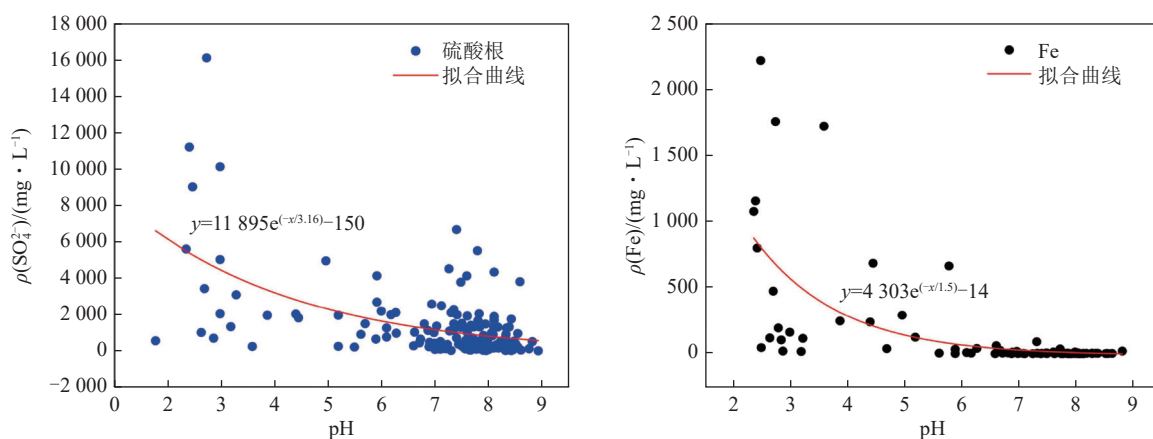
TDS的贡献较小。

3) 矿井水中悬浮物(SS)成因。依据 GB/T 19223—2015《煤矿矿井水分类》,高悬浮物矿井水是指悬浮物大于 500 mg/L 的矿井水,中悬浮物矿井水是指悬浮物质量浓度 50~500 mg/L 的矿井水。全国煤矿区矿井水中悬浮物质量浓度普遍较高,314 座煤矿中有 84 座煤矿为高悬浮物矿井水,占比 27%;有 185 座煤矿为中悬浮物矿井水,占比 58.8%。高悬浮物矿

井水主要分布在新疆矿区、云贵矿区、鄂尔多斯矿区和两淮矿区(图 5c),部分矿区矿井水中悬浮物质量浓度高于 1 000 mg/L。中悬浮物矿井水普遍分布在华北型煤田矿区。高悬浮物矿井水中主要是煤粉和岩粉,来源于煤矿井下机械生产作业过程中的粉尘。

3.2 矿井水中常规离子及成因机制

1) 矿井水中 SO_4^{2-} 成因。地球圈最丰富的硫形态为硫酸盐,硫在+6价氧化态非常稳定,地下水中硫酸

图 6 矿井水中 pH 与 SO_4^{2-} 质量浓度、Fe 质量浓度相关性Fig.6 The correlation between pH and SO_4^{2-} content, Fe content in mine water

盐的来源主要包括矿物溶解、大气沉积和其他人为来源。硫酸盐虽毒性不大,但会引起腹泻、脱水,若被人体摄入,会使得血液中高铁血红蛋白和磺胺红蛋白水平发生变化^[25]。依据 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》III 类水标准以及张海涛等^[26]关于高硫酸盐矿井水的描述,高硫酸盐矿井水是指 SO_4^{2-} 质量浓度大于 250 mg/L 的矿井水。全国煤矿矿井水普遍为高硫酸盐矿井水,314 座煤矿约有 210 座煤矿为高硫酸盐矿井水,占比 67%,甚至个别煤矿矿井水中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 达到 5 000 mg/L 以上。高硫酸盐矿井水主要分布于西北、南方云贵、鲁西、山西、鄂尔多斯、徐州等矿区(图 5d)。

新疆矿区和云贵矿区矿井水中的 SO_4^{2-} 质量浓度显著比其他地区高。新疆地区强烈的蒸发溶滤作用和较差的水动力条件使得矿井水中的盐分逐渐积累,使得新疆地区矿井水中 SO_4^{2-} 质量浓度非常高。根据艾雨露等^[27],云贵矿区煤炭资源发育于海侵海退的地质背景下,导致云贵矿区大多数为中硫(2%)~高硫煤(3%)。煤矿开采后,在化学氧化作用或硫氧化菌(SOB)作用下,固态的 S^{2-} 被氧化为液态的 SO_4^{2-} ,同时煤中含有的重金属元素也进入矿井水中(图 6)。

矿井水中的 SO_4^{2-} 质量浓度多少不仅与煤矿区所处的自然地理环境有关,与煤中含硫量也具有一定的关系。陕北、鄂尔多斯、新疆等地区地下水中 SO_4^{2-} 质量浓度相较于矿井水较低^[28-30],说明高硫酸盐矿井水形成过程中除了原生含水层的继承性外,矿井水与导裂带中岩石的接触对于硫酸盐的贡献作用更大。新疆矿区含煤地层中广泛分布着弱胶结砂岩,弱胶结砂岩胶结程度差、强度低、遇水易泥化水解^[31],可能与矿井水中 SO_4^{2-} 来源有关。鄂尔多斯矿区煤中全硫质量分数介于 0.5%~1%^[32],且多以黄铁矿硫为主,部分矿区甚至全硫质量分数达到 2.68%^[14];宁东矿区煤中

全硫质量分数约 1.25%,其中硫化铁硫占比 0.61%;这些矿区高硫酸盐矿井水与黄铁矿 SOB 氧化有关。鲁西和山西部分矿区煤中全硫质量分数和黄铁矿硫质量分数较高,山西大同煤田全硫质量分数在 0.35%~8.15%^[33],山西阳泉山底河流域煤层全硫质量分数为 16% 左右^[34];鲁西汶宁煤田太原组煤层中全硫质量分数达 2.79% 左右^[35],部分矿区含有酸性矿井水,pH 较低的情况下能够加快煤中黄铁矿的氧化速率。

我国鲁西地区分布有铁矿、金矿,这些金属矿的形成与沂沭断裂带及邻区晚中生代构造—岩浆活动有关^[36],煤中黄铁矿的来源可能与岩浆活动有关;同理,我国金属矿多分布于南方地区,云贵矿区位于喜马拉雅山构造剪切带的控制范围内,构造作用活跃,早新生代时期印度板块、欧亚板块的汇聚、碰撞导致了青藏高原及其边缘新生代岩浆岩的广泛发育^[37],同时,云贵地区的煤层大多也形成于新生代时期,因此云贵地区煤中黄铁矿的来源与岩浆活动有密切关系。

2) 矿井水中 Cl^- 成因。根据 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》,水中 Cl^- 质量浓度超过 250 mg/L 即为超出 III 类水标准。全国矿井水 Cl^- 质量浓度均较低,I 类水占比 38.7%,II 类水占比 27.5%,III 类水占比 13%,314 座煤矿中有 248 座煤矿矿井水中 Cl^- 优于 III 类水标准。重庆部分矿区、宁东矿区、青海部分矿区 and 新疆部分矿区中 $\rho(\text{Cl}^-)$ 较高(图 5e)。由于南方岩溶系统发育强烈,地下水中多以 Cl^- 为优势阴离子,部分矿井水继承了原生地质背景含水层的水质,加之矿井水与导裂带的水岩作用,使得矿井水中 Cl^- 增加。西北煤矿区矿井水中 Cl^- 质量浓度较高多是由于继承了部分矿井充水水源中的成分,并与构造裂隙围岩发生了一定的水岩作用。

3) 矿井水中 HCO_3^- 成因。全国煤矿区矿井水

HCO_3^- 质量浓度大部分分布在 200~400 mg/L, 占比 51.97%, 只有极个别煤矿较高 (图 5f)。碳酸氢根的来源多与方解石等碳酸盐类矿物, 如方解石、白云石等矿物, 形成机制主要是矿物溶解作用, 溶解平衡常数主要与地层温度相关。

4) 矿井水中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 成因。矿井水中优势阳离子多为 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 。鄂尔多斯和黄陇矿区 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 质量浓度较高, 西北部分矿区甚至大于 3 000 mg/L (图 5g)。我国西部矿区富含 Na^+ 与该地区自然地理条件相关性较大, 矿井充水含水层中盐分就相对较高, 在煤炭采掘过程中会形成导水裂隙带, 原属于隔水层的干燥岩石与地下水充分接触, 发生充分的矿物溶解、离子交换等作用, 钠钾长石和钠钾蒙脱石等含钠钾矿物发生水解, 从而形成富含 Na^+ 的矿井水。矿井水中 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 与 TDS 成正比 (图 7), 很多煤矿矿井水中 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 高还可能是由于高 TDS 情况下, Ca、Mg 等离子由于溶解度比 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 低很多, 已从矿井水中通过沉淀析出, 从而体现出矿井水中 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 很高的特征。

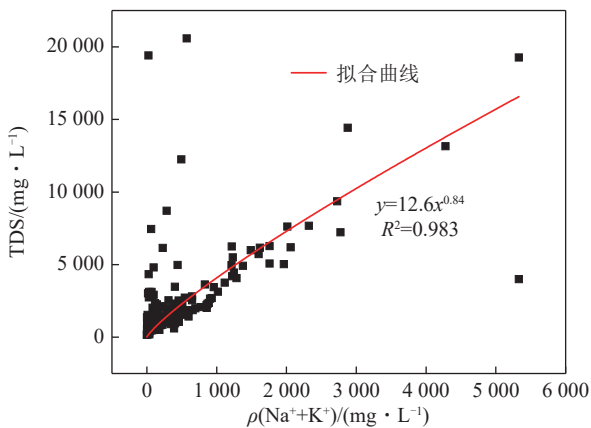


图7 矿井水中 $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 与 TDS 相关性

Fig.7 Correlation between $\rho(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ and TDS in mine water

5) 矿井水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 成因。我国煤矿矿井水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度都较低, 70% 的煤矿矿井水 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 小于 200 mg/L, Ca^{2+} 质量浓度较高的主要为新疆矿区以及华北型煤田部分矿区 (图 5h); 80% 的煤矿矿井水中 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 小于 100 mg/L, 质量浓度较高的主要为新疆、宁东以及晋东等部分矿区 (图 5i)。钙镁离子的来源多与灰岩地层有关, 以及煤中大多含有方解石, 在矿井水形成过程中通入水解作用进入水中。

3.3 矿井水中特殊组分分布及成因机制

1) 矿井水中 Fe 成因。矿井水中 Fe 质量浓度高的矿区主要分布于南方型煤田以及华北型煤田的鲁西矿区、晋东矿区 (图 5j), 同时也是这些矿区富含酸性矿井水和高硫酸盐矿井水, 说明矿井水中 pH、 SO_4^{2-} 、

Fe 的产生来源为同一作用机制 (图 6)。南方型煤田某些煤矿矿井水中 Fe 质量浓度甚至达到 1 000 mg/L 以上, 南方矿区矿井水的重金属尤其严重, 水体颜色多呈现为褐黄色, pH 低, 能够直接导致植物的死亡, 排出地表后可能会下渗至浅层地下水, 影响当地居民的用水安全。

2) 矿井水中 F^- 成因。全国煤矿矿井水中的 F^- 质量浓度普遍较低 (图 5k)。某些煤矿地层中氟化物 (如磷灰石、水晶石、萤石等) 含量较高, 且水岩作用充分, 使得部分矿井水中 F^- 质量浓度超标。314 座煤矿仅有 31 座煤矿矿井水中 F^- 质量浓度超出 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》III 类水标准, 主要为神东矿区、山西部分矿区、沈阳部分矿区。沈阳部分煤矿出现高氟矿井水, 主要是由于充水地下含水层的继承性, 沈阳部分地区含有高氟地下水^[24], 使得矿井水中氟离子增加。神东矿区和山西部分矿区同样也含有高氟矿井水^[38-39], 使得该地区矿井水中氟离子超标。

3) 矿井水中石油类成因。在煤炭开采过程中, 由于采煤机、掘进机、运输设备等煤炭综采设备需大量使用乳化液和油脂进行液压传动和机械部件润滑和冷却, 生产活动过程在部分乳化液和油脂会滴落至煤中。由于矿井水与煤发生水岩作用, 油的亲水性较大, 使得油类进行矿井水中。314 座煤矿中有 33 座煤矿石油类质量浓度超出 GB/T 3838—2002《地表水环境质量标准》III 类标准。晋蒙接壤区煤矿矿井水中石油类质量浓度较高, 鲁西部分矿区石油类也较高 (图 5l)。蒙陕接壤区为我国煤炭产量较高的地区, 矿井涌水量较高, 如哈拉沟煤矿、母杜柴登煤矿、石拉乌素煤矿、红柳林煤矿等矿井涌水量均大于 1 000 m³/h。矿井涌水量高才会使得矿井水与滴落在巷道中的油脂等充分接触, 从而增加矿井水中石油类质量浓度, 对于涌水量较低的煤矿, 由于矿井水与煤岩接触的面积较小, 因此矿井排水所携带的石油类质量浓度也较少。

3.4 全国 12 个亿吨级大型煤炭基地矿井水水质特征

我国 12 个亿吨级大型煤炭基地矿井水水质特征组分特征与矿井水类型见表 1, 酸性矿井水、高 Fe 矿井水分布区域相同, 绝大多数均为高 TDS 矿井水, 高 SO_4^{2-} 矿井水分布广泛。

4 矿井水处理技术

4.1 矿井水地面处理技术

4.1.1 矿井水地面处理工艺

在矿井水处理方面, 国外主要分为主动处理和被动处理, 多是针对酸性矿井水的处理, 被动处理成本较低。我国绝大多数矿井水处理以建设矿井水处理

表 1 我国大型煤炭基地矿井水特征污染组分

Table 1 Characteristics and pollution components of mine water in large coal bases in China

矿井水类型	大型煤炭基地
高TDS矿井水	神东基地, 陕北基地, 黄陇基地, 两淮基地, 鲁西基地, 河南基地, 云贵基地, 宁东基地, 新疆基地, 东北部分矿区
酸性矿井水	云贵基地, 山西部分矿区, 鲁西部分矿区
高悬浮物矿井水	神东基地, 两淮基地, 冀中基地, 云贵基地, 新疆基地
高SO ₄ ²⁻ 矿井水	神东基地, 陕北基地, 黄陇基地, 山西基地, 两淮基地, 鲁西基地, 云贵基地, 宁东基地, 新疆基地
高Na ⁺ 矿井水	神东基地, 陕北基地, 黄陇基地, 两淮基地, 宁东基地, 新疆基地
高F ⁻ 矿井水	神东基地, 山西部分矿区, 东北部分矿区
高Fe矿井水	云贵基地, 山西部分矿区, 鲁西部分矿区

站为主。根据不同类型的矿井水,具有不同的处理技术,从而能够实现高效处理与利用。

1) 高悬浮物矿井水处理。矿井水中的悬浮物以煤粉为主,密度低,矿井水中悬浮物的电动电位为-30.15~19.14 mV^[40],煤表面的基团—COOH 中的 H 容易失去使得煤粒带负电,使得矿井水中悬浮物表现为胶体微粒的状态,难以自由沉降。随着煤种变质程度的升高,表面极性官能团数量逐渐减少,湿润接触角逐渐变大,湿润性逐渐变差,从而越难与混凝剂产生亲和能力,形成的矾花松散,矿井水处理难度增加。聚合氯化铝 (PAC) 是全国各地许多煤矿处理矿井水最常使用的一种混凝剂^[41],聚丙烯酰胺 (PAM) 是处理高悬浮物矿井水最常使用的一种助凝剂,常与 PAC 搭配使用。高悬浮物矿井水混凝技术方法主要有常规处理方法、超磁分离技术 (添加磁种)、高密度沉降技术 (添加高密度介质) 等,混凝后通过迷宫式斜板沉淀池^[42]、高效澄清池^[43]、高效旋流净化器等沉淀,实现固液分离。

在新型矿井水处理工艺中,重砂加载混凝沉淀工艺能够增加絮凝核的体积和质量,能够促进高密度絮凝体的形成,从而提升高悬浮物矿井水的处理效率。矿井水处理常用絮凝剂除了 PAC 外,还包括聚合硫酸铁 (PFS),有机絮凝剂和生物絮凝剂目前尚在试验研究中。陶瓷膜在实现去除矿井水中悬浮物的同时,还能够去除阴阳离子,具有占地面积小、出水水质好的优点,但投资成本较大。

2) 高矿化度矿井水处理。高矿化度矿井水处理的核心步骤为脱盐工艺,主要是去除硫酸盐、钠离子、氯化物等离子成分。煤矿通常采用超滤 (UF)-反渗透 (RO) 工艺处理高矿化度矿井水,在这之前需要先进行预处理去除矿井水中的悬浮物和钙镁离子,防止结垢,进水悬浮物质量浓度需小于 50 mg/L。高矿化度矿井水深度蒸发结晶处理工艺主要采用电渗析、纳滤、蒸汽压缩机、结晶技术等。脱盐工艺是高矿化度

矿井水处理过程中耗费成本最大的部分。高矿化度矿井水处理新技术还包括太阳能膜蒸馏和地热能膜蒸馏技术^[44]。矿井水中硫酸盐含量很高,在进行反渗透过滤除盐过程中,容易形成硫酸钙,在反渗透过程中必须添加阻垢剂防止结垢,但容易造成二次污染。在进行矿井水处理时,需根据不同 TDS、不同酸碱度等指标分级分质处理。

冷冻工艺是一种新型高矿化度矿井水处理技术,通过冷冻过程从水晶体中排出溶解的盐分,冷冻工艺是一种非常高的分离因子、由于熔融潜热低而具有高效、通用性、无添加剂以及核心技术容易获得的技术^[45]。冷冻工艺主要是通过使用制冷剂在表面刮板换热器中产生冰浆,然后在混合过滤器模块通过浮力实现冰的分离 (图 8),通过控制制冷剂的蒸发温度,消除溢流,可以提高过滤性能。冷冻工艺目前还在试验研究中,现场示范面临的障碍主要是难以控制结晶过程以实现高冰产量和纯度。

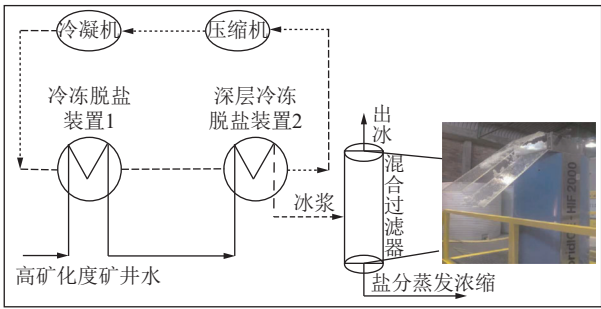


图 8 冷冻脱盐工艺技术流程^[46]

Fig.8 Technical process flow of freezing desalination^[46]

3) 酸性矿井水 (AMD) 处理。酸性矿山排水 (AMD) 已成为一个全球性问题,AMD 中高质量浓度的溶解性重金属、极酸性 pH 和大量硫酸盐对环境和生物体造成严重威胁。AMD 处理主要包括主动处理和被动处理两种,大多为地面处理。常用主动处理方法是中和和沉淀法,通过添加石灰,升高 pH,使得水中溶解性重金属氧化为金属氢氧化物,同时SO₄²⁻还能与

Ca^{2+} 生成沉淀。在加石灰前,还可以先往水中充入 CO_2 ,使得 Fe^{2+} 沉淀为 Fe^{3+} 氢氧化物,降低添加石灰的量。中和法二次污染严重,反应产物 CaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与过剩的石灰石容易混杂在一起,处理困难,还可用轻烧镁粉做中和剂,中和效果较好。对于高硫酸盐的AMD,还可添加重晶石,生成 BaSO_4 沉淀,去除硫酸根,将 SO_4^{2-} 还原为单质硫。壳聚糖改性多壁碳纳米管复合材料^[47]能够去除水中 Cr^{6+} 。生物硫化物技术^[48]能够将金属回收,利用硫化氢将AMD中的金属沉淀为硫化物,然后进行过滤将金属与溶液分离。

AMD的主动处理技术还包括生物修复技术,需要持续的资源投入,工艺设计和控制流程简单,营运成本低,硫酸根和重金属去除率高,具有很好的应用前景。利用硫酸盐还原菌(SRB)能够去除硫酸盐和溶解性重金属,SRB能够利用氢、甲酸盐、乙酸盐、乳酸盐、甲醇、乙醇、甘油乙醛、氨基酸、甲基化合物、芳香族和饱和烃等充当碳源和能源。为了降低成本,还可利用干草、木屑、粪便、污泥、堆肥、生物炭、马铃薯片、稻壳等低成本材料充当碳源。还可采用铁氧化细菌和锰氧化细菌去除高铁高锰矿井水。微藻-生物膜也能去除硫酸根。AMD的被动处理工艺主要采用天然材料或者简单人工构筑物进行处理,成本较低。人工湿地为常见AMD被动处理工艺,通过湿地植物和细菌的共同作用,实现AMD的处理,但处理速度较慢。

4) 特殊组分污染矿井水处理

煤矿矿井水污染的特征组分主要包括Fe、Mn、石油类、氟离子等。对于重金属污染矿井水,常采用微生物(硫酸盐还原菌)反应器法去除重金属和硫酸盐,还有研究用滤料吸附法和氧化还原法去除矿井水中的铁锰。主要是通过控制矿井水中的氧化还原条件,使得水中离子态的铁锰氧化为固态,从而从水中沉淀下来。含氟矿井水常用处理方法有沉淀法、离子交换、膜法以及吸附法,沉淀法主要用于处理高质量浓度含氟矿井水,离子交换法适用于低质量浓度含氟矿井水,但阴离子交换树脂价格昂贵,不适用于煤矿矿井水处理。吸附法较为节约成本,主要采用的吸附剂有活性炭、骨炭、石墨、沸石、黏土和羟基磷灰石等^[49]。

4.1.2 矿井水处理技术瓶颈

虽然目前国内外学者对于高悬浮物矿井水、高矿化度矿井水、酸性矿井水以及特殊组分污染矿井水处理技术方法已取得了很大的进展和突破,不同程度地降低了矿井水处理成本。但矿井水处理技术还存在着一些关键科学和技术问题需要解决:

1) 矿井水质形成的理论机制尚不能体现多因素多场复杂机制的全耦合量化描述。矿井水水质形成受多因素(地质背景、采矿活动等)与多场(水动力场、水化学场、微生物场)耦合作用的动态影响,现有理论机制多局限于单因素与单场作用,未能全面刻画其复杂的非线性机制与量化关系,亟需构建多场全耦合模型以实现系统性解析与预测。

2) 基于物理、化学和微生物等多种作用的矿井水处理技术已趋近于极限,难以突破。随着矿井水处理技术的不断发展,现有方法的处理效果逐渐趋于极限,难以应对日益复杂的矿井水质和大规模应用需求。

3) 基于地面水处理工艺的矿井水处理成本居高不下。地面矿井水处理工艺通常依赖大规模设备和化学药剂,矿井水提升至地面消耗很大能量,导致了高昂的建设成本和运营成本,使得矿井水处理成本居高不下,因此,亟需发展高效、低成本的井下处理技术,以降低矿井水处理的经济负担。

4) 闭坑矿井水的自然净化处理和低程度人工干预预处理工艺需要深入研究。闭坑矿井水自然净化处理过程依赖于水文地质条件、化学反应和生物降解等因素,低程度人工干预预处理工艺需解决如何有效激发自然净化潜力与减少外部干预的矛盾。

4.2 矿井水井下处理技术

由于矿井水中富含悬浮物和盐分,使得矿井水从井下提升至地面时容易堵塞管道和结垢,酸性矿井水由于pH较低还会腐蚀管道,排水管道需要经常更换和维修。随着煤炭资源开采深度逐渐加大,矿井水提升至地面所需的能耗也随之增加。由于矿井水中的盐分含量高,进行膜分离工艺的时候容易堵塞甚至破坏渗透膜,造成处理成本的增加。而且矿井水地面处理还会占用较大场地,基建费用和运行成本较大。我国煤炭资源开采战略逐渐向西部转移,西部多为高寒地区,一年接近50%的时间气温低于 0°C ,对于矿井水处理设备、处理效率、出水水质都会造成很大的影响。而井下几乎常年保持恒温,如果能够将矿井水在井下处理后直接在井下回用,或是再提升至地面进行深度水处理,能够减少一定的水处理成本。

由于矿井水悬浮物含量高,部分煤矿会将地面矿井水处理站沉淀-过滤工艺搬至井下,去除矿井水中的悬浮物后再排至井上进行深度脱盐处理或是直接在井下用作防尘用水等。灵新煤矿将地面(直滤+反渗透)“双膜法”集成工艺搬至井下,分柔性陶瓷直滤膜撬装设备处理单元和反渗透膜撬装设备处理单元两部分,高矿化度矿井水经直滤设备过滤去除悬浮物后,经反渗透设备进一步浓缩产生纯水,浓水排至浓

盐水库封存, 产水供至产品水池复用^[50]。矿井水深部转移存储回灌技术能够将高矿化度矿井水资源转移存储至不受开采影响的其他含水层, 从而能够降低矿井水处理成本, 保护矿井水资源, 在井下实现矿井水的处理与利用。PRB 防渗墙技术在国外应用较广, 能够在井下构建起防渗墙, 从而实现井下酸性矿井水的处理, 我国 PRB 起步较晚, 目前仍处于试验研究阶段, 主要针对含重金属和悬浮物的矿井水, 也能够用于处理高硫酸盐矿井水^[51-53]。矿井水井下处理技术还包括气浮法, 能够去除矿井水中的悬浮物和石油烃类有机物。井下电渗析技术能够有效去除矿井水中的盐分和重金属离子。

5 矿井水自然修复技术框架构建

5.1 可行性分析

矿井水井下处理技术还可以利用采空区的自然净化作用, 降低矿井水中的悬浮物浓度和钙镁离子。采空区自净技术由神华集团有限责任公司^[54]率先提出, 而后顾大钊院士团队提出利用地下水库进行矿井水储存和处理的理论框架和技术体系^[55-56], 并在神东矿区进行了示范应用, 累计建成了 32 座地下水库。由于破碎岩体表面的多孔隙效应, 采空区内充填的煤和矸石能够吸收矿井水中的悬浮固体和煤渣等, 实现矿井水的沉淀过滤。煤和矸石中含有大量的黏土矿物, 吸附在黏土矿物表面的碱金属离子可以通过离子交换与矿井水中的钙镁离子发生反应, 从而降低矿井水的硬度和盐度。采空区自净技术能够去除矿井水中悬浮物、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、石油类等组分^[57-58]。笔者团队研究发现, 煤矿矿井水水质形成与演化过程中, 微生物驱动作用是重要的影响因素^[59-61]。

煤矿废弃采掘空间停采或者闭坑后, 封闭采空区水位逐渐上升, 废弃采掘空间逐渐从氧化环境转变为还原环境, 硫酸盐还原菌 (SRB) 质量浓度逐渐增加, SRB 以硫酸盐为电子受体, 有机碳源为电子供体, 实现矿井水中硫酸根含量的降低。利用生物修复技术, 在降低矿井水中悬浮物质量浓度的同时, 还能够降低矿井水中硫酸盐。因为很多煤矿涌水量大, 在地面处理成本高, 部分煤矿将地面矿井水处理设备搬至井下, 但由于井下阴冷潮湿的环境会影响机械设备的性能; 将处理设备搬至井下还需对设备进行改造以保证井下空间能够容纳设备。针对井下矿井水处理所面临的问题, 目前缺少绿色环保可持续低成本的方法, 高效节能地实现矿井水的处理与资源化利用。

5.2 技术思路

针对煤矿区保水采煤和矿井水污染, 以矿井水的

“阻断、减量、保护”为主要防控思路^[17], 为解决高矿化度、高悬浮物、高硫酸盐 (三高) 矿井水处理所面临的诸多问题, 如“提升至地面能耗大且堵塞管道”、“高盐高浊矿井水损坏矿井水处理设备”“地面矿井水成本过高”等, 提出将“三高”矿井水进行煤矿废弃采掘空间自然修复技术以实现矿井水的“过程减量”, 从采空区位置选择、采空区储水空间计算、储水安全性评价、减量修复效果评价、减量过程水动力场-水化学场-微生物场 (多场) 演化特征和次生危害解决方案等关键科学问题进行研究, 煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复技术理论与技术思路框架如图 9 所示。

5.3 技术难题

煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复技术需解决三大技术难题, 才能够保障在煤矿采空区进行工程示范, 分别是储水安全性评价、减量过程多场耦合演化特征、次生危害解决方案等。解决上述三大技术难题, 该技术将能够在关闭或废弃矿井实施, 大大减少矿井水处理成本, 并实现了井下空间的充分利用。

1) 储水安全性评价。煤矿废弃采掘空间储水对于矿井水害防治具有很大的威胁, 需做好安全保障工作。防隔水煤柱在长期浸泡条件下, 会发生“软化”现象从而导致煤柱失稳, 在进行采空区储水前, 需通过试验和数值模拟结合手段模拟煤柱长期浸水条件下稳定性变化特征, 从而得到煤柱留设长度方案。由于该技术需要将采空区围成一个密闭空间, 需在采空区四周布设挡水防渗墙体, 挡水防渗墙体抗水压强需至少大于 1 MPa, 并布置水压传感器, 随时监测压力变化, 预防灾害发生。在采空区巷口还需每隔 10 m 各设 1 层防水闸墙, 完全保障安全性。

2) 减量过程多场耦合演化特征。矿井水流经废弃采掘空间中的煤和矸石时, 由于岩性的不同, 所产生的化学反应和生物作用也较为不同。由于不断有不同浓度矿井水进出煤矿废弃采掘空间, 矿井水中所携带的溶质含量也较为不同, 矿井水流速度控制了溶质运移的方向和速度, 矿井水与垮落煤岩产生的化学反应控制了溶质的产生与被吸附作用, 垮落煤岩中携带的土著微生物控制了溶质的降解作用, 采空区中的水动力场-水化学场-微生物场三场相互耦合, 从而实现了矿井水中污染物的减量。阐明减量过程多场耦合演化特征将能够控制矿井水自然修复的效果。

3) 次生危害解决方案。由于在硫酸盐还原菌还原 SO_4^{2-} 过程中, 会生成 H_2S 气体, 从而逸散在空气中, 根据《煤矿安全规程》(2016) 第一百三十五条规定, 井下 H_2S 体积分数不得超过 0.000 66%。由于已将采空区封闭, 采空区内产生的 H_2S 很难逸散至巷道中, 并

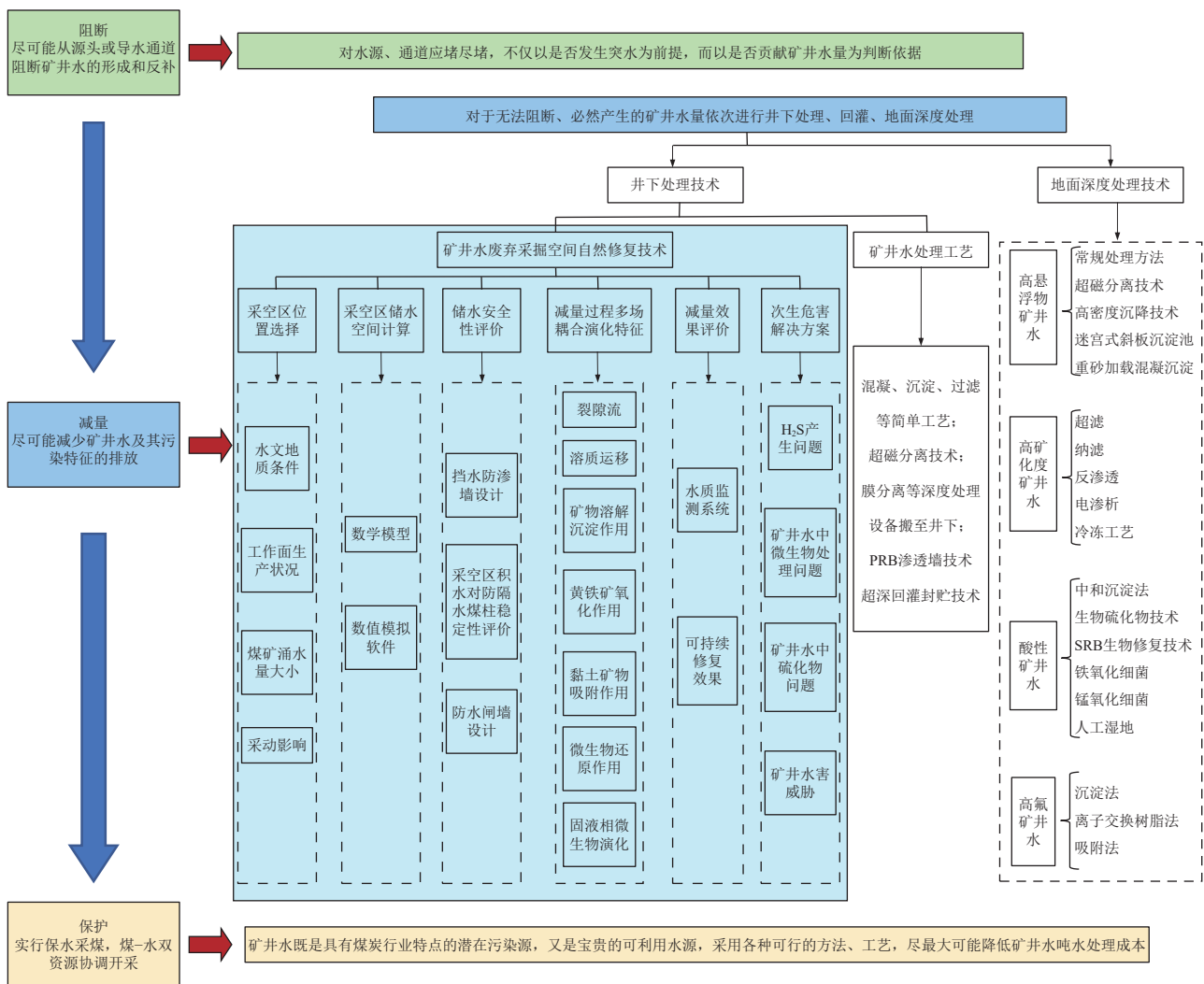


图9 煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复技术理论与技术思路框架

Fig.9 Theoretical and technical framework for natural remediation of mine water in abandoned mining spaces of coal mines

在采空区中设置通风管道, 将 H_2S 引至弱碱性 NaOH 溶液中溶解, 实现有害气体的去除。水中 SO_4^{2-} 被还原后, 除了生成硫化氢, 还会生成溶解性硫化物存在于水中, 溶解性硫化物极不稳定, 在矿井水排出后可以通过曝气方式将溶解性硫化物转变成硫化氢, 从水中去除。

虽然矿井水中的微生物对于去除矿井水中的 SO_4^{2-} 具有很大的效果, 但是待矿井水排出后微生物存在的问题需进行解决, 否则将会对于矿井水深度处理装置造成损坏。首先将微生物沉淀下来, 对于不能沉淀的使用混凝剂, 使得微生物与混凝剂结合形成胶体, 然后通过简单的过滤装置去除微生物。

5.4 修复效果影响因素

硫酸盐还原菌是一种严格厌氧菌, 通过异化或同化作用两种途径进行硫酸盐还原代谢, 生长限制因素主要为氧气和碳源。由于硫酸盐还原菌无法产生能够分解代谢氧气的酶, 从而使得氧气以 H_2O_2 的形式

存在于细胞中, 从而使得细菌死亡。采空区中硫酸盐还原菌碳源来自于采空区中垮落煤岩中, 垮落煤岩中多为大分子有机物, 有细菌能够将大分子有机物分解为小分子有机物, 从而能够供给硫酸盐还原菌生长。在煤矿正常生产作业中, 为了防止瓦斯体积分数过高, 井下会布置大型制氮设备, 若将制氮设备的氮气排入采空区, 将能够实现采空区厌氧环境的维持。笔者团队已申请并授权发明专利一项“一种基于注氮工艺的高硫酸盐矿井水井下原位预处理方法”^[62], 注氮注至矿井污水溶解氧质量浓度 $< 0.5 \text{ mg/L}$ 及煤矿采空区氧气体积分数 $< 5\%$, 能够实现矿井水中污染物减量效果增加。

5.5 推广应用潜力评价

以鄂尔多斯某煤矿为例, 如图 10 所示, 为 2021-09-11 采空区井下排水水仓取样和 2023-11-23 同一采空区井下排水水仓取样采空水前后水质对比, 矿井水中 TDS 含量从 $3\,073 \text{ mg/L}$ 降低至 $2\,441 \text{ mg/L}$,

SO_4^{2-} 质量浓度从 1 789 mg/L 降低至 1 152 mg/L。从微生物群落组成结构分析(图 11), 门水平上脱硫杆菌门(*Desulfobacterota*) 丰度显著升高, 属水平上脱硫弧菌(*Desulfurivibrio*)、热硫杆菌(*norank_f_norank_o_norank_c_Thermodesulfovibrionia*) 相丰度显著增加, 与硫酸根的降低趋势一致。根据上述分析结果证明, 煤矿采空区能够在微生物驱动下实现高盐矿井水的

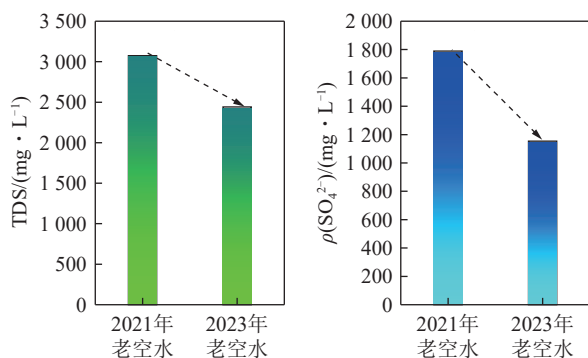


图 10 2021 年老空水和 2023 年老空水水质前后对比

Fig.10 Comparison of water quality before and after 2021 goaf water and 2023 goaf water

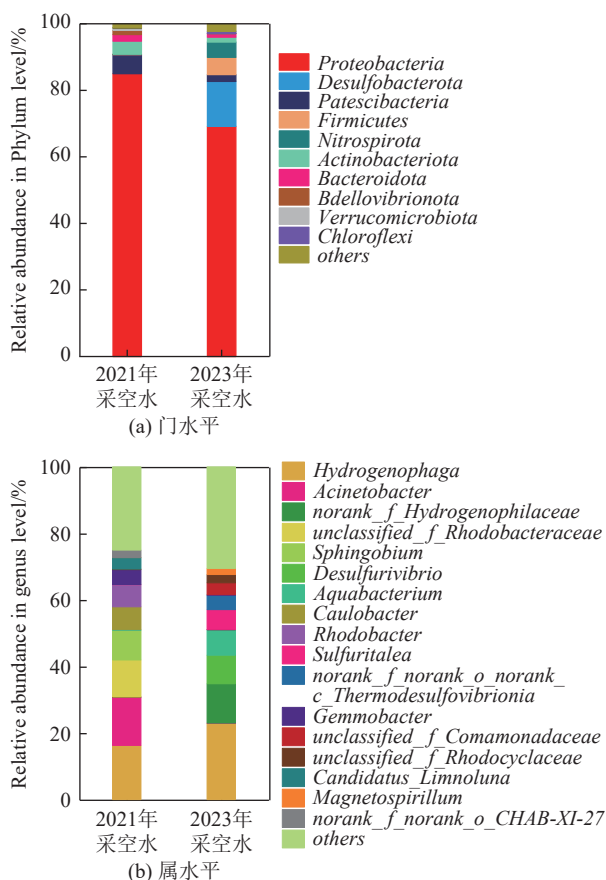


图 11 2021 年老空水和 2023 年老空水门水平和属水平微生物物种组成

Fig.11 Microbial species composition at phylum level and genus level of 2021 and 2023 goaf water

自然修复, 煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复是可行的, 相比于提升至地面处理, 该技术能够实现井下矿井水资源的处理与资源化利用。

6 结 论

1) 调研统计了全国 314 座煤矿矿井水水化学组成, 构建了 pH、TDS、悬浮物、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{K}^+\text{Na}^+)$ 、 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Fe})$ 、 $\rho(\text{F}^-)$ 、石油类等 12 个水化学指标的煤矿矿井水水质分布图, 阐述了矿井水水质空间分布特征。全国煤矿矿井水呈弱酸弱碱性的占比接近 50%, 高 TDS 矿井水占比 65%, 中高悬浮物矿井水占比 85%, 高硫酸盐矿井水占比 67%。南方煤矿区硫酸盐和 Fe 严重超标, 多为酸性矿井水。新疆矿区矿井水呈现出高盐高油特征。华北型煤田煤矿区矿井水多为高盐, 富含 SO_4^{2-} 、 Na^+ , 鲁西和山西部分矿区含有酸性矿井水。东北型煤田煤矿区矿井水水质相对较好。全国煤矿矿井水水化学类型以 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 型、 $\text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型、 $\text{SO}_4\text{-Na} \cdot \text{Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型和 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型为主。

2) 概述了不同类型矿井水所对应的地面处理工艺, 阐述了矿井水地面处理存在堵塞管道、提升至地面能耗大、成本高等技术瓶颈, 论述了现有矿井水井下处理技术内容。

3) 基于“阻断、减量、保护”的矿井水污染防控思路, 提出了一种煤矿废弃采掘空间矿井水自然修复技术, 进行了废弃采空区处理矿井水的可行性分析, 并围绕储水安全性评价、减量效果评价、次生危害解决方案等关键科学问题进行了技术框架与思路构建, 阐明了氧气和碳源是修复效果的重要影响因素, 并以鄂尔多斯某煤矿采空水为例, 从水化学和微生物角度证明了该技术的推广应用潜力。

4) 未来矿井水处理应聚焦于成本低、效率高、环境适应性强的井下处理工艺。通过加强水质生物修复过程中氧气和碳源的研究, 激发原生地质背景的自然净化作用, 推动微生物原位修复技术的推广应用。

参考文献(References):

- [1] 顾大钊, 李井峰, 曹志国, 等. 我国煤矿矿井水保护利用发展战略与工程科技[J]. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3079–3089.
GU Dazhao, LI Jingfeng, CAO Zhiguo, et al. Technology and engineering development strategy of water protection and utilization of coal mine in China[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(10): 3079–3089.
- [2] 孙亚军, 陈歌, 徐智敏, 等. 我国煤矿区水环境现状及矿井水处理利用研究进展[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 304–316.
SUN Yajun, CHEN Ge, XU Zhimin, et al. Research progress of wa-

- ter environment, treatment and utilization in coal mining areas of China[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 304–316.
- [3] RAMBABU K, BANAT F, PHAM Q M, et al. Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current outlook[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2020, 2: 100024.
- [4] 郭强, 宋喜东, 虎晓龙, 等. 高矿化度矿井水井下深度处理与浓盐水封存技术研究[J]. *煤炭工程*, 2020, 52(12): 16–19.
- GUO Qiang, SONG Xidong, HU Xiaolong, et al. Treatment of high salinity mine water and storage of concentrated brine[J]. *Coal Engineering*, 2020, 52(12): 16–19.
- [5] 葛光荣, 吴一平, 张全. 高矿化度矿井水纳滤膜适度脱盐技术研究[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(3): 208–214.
- GE Guangrong, WU Yiping, ZHANG Quan. Research on technology and process for moderate desalination of high-salinity mine water by nanofiltration[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(3): 208–214.
- [6] 顾大钊, 李庭, 李井峰, 等. 我国煤矿矿井水处理技术现状与展望[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(1): 11–18.
- GU Dazhao, LI Ting, LI Jingfeng, et al. Current status and prospects of coal mine water treatment technology in China[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 11–18.
- [7] 陈苏社. 神东矿区井下采空区水库水资源循环利用关键技术研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2016.
- CHEN Sushe. Research on the key technology of water resources recycling utilization in the underground goaf reservoir in Shendong mining area[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2016.
- [8] 荆波湧, 史元腾, 陈哲. 膜分离技术在高盐矿井水深度处理中的应用[J]. *煤炭工程*, 2019, 51(6): 47–51.
- JING Boyong, SHI Yuanteng, CHEN Zhe. Application of membrane separation technology in advanced treatment of high salt mine water[J]. *Coal Engineering*, 2019, 51(6): 47–51.
- [9] 余小林, 王沙沙, 章玥, 等. 矿井闭坑后地下水污染机理及防治综述[J]. *科技创新与应用*, 2022, 12(35): 137–140, 144.
- YU Xiaolin, WANG Shasha, ZHANG Yue, et al. A review on the mechanism of groundwater pollution and prevention after mine closure[J]. *Technology Innovation and Application*, 2022, 12(35): 137–140, 144.
- [10] 孙亚军, 张莉, 徐智敏, 等. 煤矿区矿井水水质形成与演化的多场作用机制及研究进展[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1): 423–437.
- SUN Yajun, ZHANG Li, XU Zhimin, et al. Multi-field action mechanism and research progress of coal mine water quality formation and evolution[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(1): 423–437.
- [11] 林中月. 华北赋煤区煤田构造与构造控煤作用研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2012.
- LIN Zhongyue. Coalfield structural and tectonic coal controlling of north China coal-hosting area[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2012.
- [12] 宁树正. 中国赋煤构造单元与控煤特征[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2013.
- NING Shuzheng. The coal occurrence tectonic units and coal controlling characteristics in China[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2013.
- [13] 杜磊, 王磊, 郭庆. 成煤沼泽环境约束下的陕北低阶煤氢氧元素特征[J]. *石化技术*, 2024, 31(9): 20–22.
- DU Lei, WANG Lei, GUO Qing. The characteristic of hydrogen and oxygen in low-rank coal in northern Shaanxi constrained by coal-forming environment[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2024, 31(9): 20–22.
- [14] 冯岩, 刘志明, 冯慧. 内蒙古上海庙矿区某井田煤质特征及煤化工利用方向[J]. *化工矿产地质*, 2024, 46(3): 216–223.
- FENG Yan, LIU Zhiming, FENG Hui. Coal characteristics and coal chemical utilization direction of a well field in Shanghaimiao mining area, Inner Mongolia[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2024, 46(3): 216–223.
- [15] 马小丽, 盛佳祥, 李卓艺. 新疆库车市阿艾煤矿区明矾沟华地一井煤质特征浅析[J]. *西部探矿工程*, 2024, 36(9): 109–112.
- MA Xiaoli, SHENG Jiaxiang, LI Zhuoyi. A preliminary analysis of coal quality characteristics in the Ming'an Gully Huadi No. 1 well of the A'ai coal mine area in Kuqa City, Xinjiang[J]. *West-China Exploration Engineering*, 2024, 36(9): 109–112.
- [16] 邹银洪, 丁允龙, 刘静, 等. 六盘水煤田阿戛矿区煤层地球化学特征及成煤环境[J]. *中国煤炭地质*, 2024, 36(5): 21–28.
- ZOU Yinhong, DING Yunlong, LIU Jing, et al. Geochemical characteristics and coal-forming environment of coal seams in the agaming area of the Liupanshui Coalfield[J]. *Coal Geology of China*, 2024, 36(5): 21–28.
- [17] 孙亚军, 徐智敏, 李鑫, 等. 我国煤矿区矿井水污染问题及防控技术体系构建[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(5): 1–16.
- SUN Yajun, XU Zhimin, LI Xin, et al. Mine water drainage pollution in China's coal mining areas and the construction of prevention and control technical system[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(5): 1–16.
- [18] 李学先. 酸性矿山废水影响下喀斯特流域水文地球化学特征及演化规律研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- LI Xuexian. Study on hydrogeochemical characteristics and evolution rules of Karst basin under the effects of acid mine waste water[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [19] 李竞赢, 刘启蒙, 杨明慧. 矿井水水化学特征及资源化利用研究: 以张集煤矿为例[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(4): 254–263.
- LI Jingying, LIU Qimeng, YANG Minghui. Study on chemical characteristics and resource utilization of mine water: Taking Zhangji Coal Mine as an example[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(4): 254–263.
- [20] 方志远. 万利一矿采空区垮裂煤岩对地下水库储水净化机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- FANG Zhiyuan. Research on mechanism of purifying underground reservoir water storage by collapsed coal rock in goaf of Wanli No. 1 coal mine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [21] 郭洋楠, 杨俊哲, 张政, 等. 神东矿区矿井水的氢氧同位素特征及高氟矿井水形成的水-岩作用机制[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(S2): 948–959.
- GUO Yangnan, YANG Junzhe, ZHANG Zheng, et al. Hydrogen and oxygen isotope characteristics of mine water in Shendong mine

- area and water-rock reactions mechanism of the formation of high-fluoride mine water[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S2): 948–959.
- [22] LI X D, CAI J Y, CHEN D, et al. Characteristics of water contamination in abandoned coal mines: A case study on Yudong River area, Kaili, Guizhou Province, China[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2021, 8(6): 1491–1503.
- [23] MARANDI A, SHAND P. Groundwater chemistry and the Gibbs diagram[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 97: 209–212.
- [24] HAO A B, ZHANG Y L, ZHANG E Y, et al. Review: Groundwater resources and related environmental issues in China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26(5): 1325–1337.
- [25] CHENG L L, JIANG C L, LI C, et al. Tracing sulfate source and transformation in the groundwater of the Linhuan coal mining area, Huaibei Coalfield, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(21): 14434.
- [26] 张海涛, 许光泉, 陈晓晴, 等. 我国闭坑煤矿矿井水水质演化研究进展与展望[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(9): 3944–3959.
- ZHANG Haitao, XU Guangquan, CHEN Xiaoqing, et al. Research progress and prospects on the water quality evolution of closed coal mine water in China[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(9): 3944–3959.
- [27] 艾雨露, 陈宏坪, 陈梦舫, 等. 全球主要产煤国煤矿 AMD 污染特征与治理技术[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(12): 4521–4535.
- AI Yulu, CHEN Hongping, CHEN Mengfang, et al. Characteristics and treatment technologies for acid mine drainage from abandoned coal mines in major coal-producing countries[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(12): 4521–4535.
- [28] TANG R C, DONG S N, ZHANG M F, et al. Hydrochemical characteristics and water quality of shallow groundwater in desert area of Kunyu city, southern margin of Tarim basin, China[J]. *Water*, 2023, 15(8): 1563.
- [29] WEI X, ZHOU J L, NAI W H, et al. Chemical characteristics and sources of groundwater sulfate in the Kashgar Delta, Xinjiang[J]. *Huan Jing Ke Xue*, 2019, 40(8): 3550–3558.
- [30] YANG Y C, SHEN Z L, WEN D G, et al. Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in SO_4^{2-} in groundwater from the Ordos Cretaceous groundwater basin and geological implications[J]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 2010, 84(2): 432–440.
- [31] 刘钦. 哈密矿区侏罗系弱胶结砂岩结构及渗流模型研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- LIU Qin. Study on the structure and seepage model of Jurassic weak cemented sandstone in Hami mining area[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [32] 杜芳鹏. 鄂尔多斯盆地延安组煤岩学及煤元素地球化学特征[D]. 西安: 西北大学, 2019.
- DU Fangpeng. Petrological and element geochemical characteristics of the Yan'an coals in Ordos basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2019.
- [33] 马萌芽. 黄铁矿在煤堆放存储、浮选以及热解过程中的相变特征[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- MA Mengya. Transformation characteristics of pyrite during coal accumulation, flotation and pyrolysis[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [34] 刘强. 阳泉市山底河流域酸性老窑水形成机制及其影响研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- LIU Qiang. Study on formation mechanism and influence of acid water in the old goaf in Shandi river basin of Yangquan city[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [35] 赵仁乐. 基于煤岩煤质特征的成煤环境分析: 以鲁西汶宁煤田新驿煤矿为例[J]. *中国煤炭地质*, 2017, 29(6): 14–19.
- ZHAO Renle. Coal-forming environment analysis based on coal lithotype and coal quality features A case study of Xinyi coalmine in wenning coalfield, western Shandong[J]. *Coal Geology of China*, 2017, 29(6): 14–19.
- [36] 石文杰. 山东沂沭断裂带及邻区晚中生代构造—岩浆活动与金成矿作用[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014.
- SHI Wenjie. The late mesozoic tectonic-magmatic evolution process in the Yishu fault zone and adjacent regions, Shandong province: Implication for gold mineralization[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2014.
- [37] 邓晓东. 云贵高原及邻区次生氧化锰矿晚新生代大规模成矿作用及其构造和古气候意义[D]. 武汉: 中国地质大学, 2012.
- DENG Xiaodong. Late cenozoic supergene enrichment of manganese oxide deposits throughout the Yunnan-Guizhou plateau and adjacent area: implications of the plateau uplift and paleoclimatic conditions[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2012.
- [38] HAO C M, WANG Y T, HE K K, et al. Seasonal distribution of deep groundwater fluoride, geochemical factors and ecological risk for irrigation in the Shendong mining area, China[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, 10: 1024797.
- [39] LI C C, GAO X B, WANG Y X. Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng basin, northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 508: 155–165.
- [40] 何绪文, 李福勤. 煤矿矿井水处理新技术及发展趋势[J]. *煤炭科学技术*, 2010, 38(11): 17–22, 52.
- HE Xuwen, LI Fuqin. New technology and development tendency of mine water treatment[J]. *Coal Science and Technology*, 2010, 38(11): 17–22, 52.
- [41] 程志伟, 王碧清, 田江鱼. 高悬浮物矿井水处理技术研究与应用[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(S1): 278–282.
- CHENG Zhiwei, WANG Biqing, TIAN Jiangyu. Research and application of high suspended solids mine water treatment technology[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(S1): 278–282.
- [42] 郭德, 张秀梅, 吴大为. 高悬浮物矿井水处理工艺设计[J]. *给水排水*, 2003, 39(6): 48–50, 0.
- GUO De, ZHANG Xiumei, WU Dawei. Process design on treatment of mine pit water with high SS content[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2003, 39(6): 48–50, 0.
- [43] 谭金生, 黄昌凤, 郭中权. 高悬浮物高矿化度矿井水处理工艺及工程实践[J]. *能源环境保护*, 2013, 27(3): 30–32, 42.
- TAN Jinsheng, HUANG Changfeng, GUO Zhongquan. Treatment process and engineering practice for mine drainage water with high suspended solids and high salinity[J]. *Energy Environmental Protection*, 2013, 27(3): 30–32, 42.
- [44] 卞伟, 李井峰, 顾大钊, 等. 西部矿区高矿化度矿井水膜蒸馏处理

- 技术[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(3): 295–300.
- BIAN Wei, LI Jingfeng, GU Dazhao, et al. Technology of membrane distillation treatment for highly-mineralized mine water in western mining area[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(3): 295–300.
- [45] ADENIYI A, MBAYA R K K, ONYANGO M S, et al. Efficient suspension freeze desalination of mine wastewaters to separate clean water and salts[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, 14(4): 449–454.
- [46] ADENIYI A, MAREE J P, MBAYA R K, et al. HybridICE® filter: Ice separation in freeze desalination of mine waste waters[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(9): 1820–1827.
- [47] HUANG Y M, LEE X Q, MACAZO F C, et al. Fast and efficient removal of chromium (VI) anionic species by a reusable chitosan-modified multi-walled carbon nanotube composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 259–267.
- [48] MATEBESE F, MOSAI A K, TUTU H, et al. Mining wastewater treatment technologies and resource recovery techniques: A review[J]. *Heliyon*, 2024, 10(3): e24730.
- [49] 唐佳伟, 张锁, 刘兆峰, 等. 吸附法去除矿井水中 F⁻ 研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 269–283.
- TANG Jiawei, ZHANG Suo, LIU Zhaofeng, et al. Research progress in the removal of fluoride ions from mine water by adsorption method[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 269–283.
- [50] 虎晓龙, 李小龙, 武书泉, 等. 双膜法集成工艺在井下高矿化度矿井水处理中的应用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2021(1): 89–91, 95, 5.
- HU Xiaolong, LI Xiaolong, WU Shuquan, et al. The application of dealing with double membrane integration process under the salinity mines and wells[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2021(1): 89–91, 95, 5.
- [51] 蔡昌凤, 孙敬, 罗飞翔, 等. 基于不同形式 MFC 的 PRB 对 AMD 处理效果影响[J]. 煤炭学报, 2016, 41(5): 1301–1308.
- CAI Changfeng, SUN Jing, LUO Feixiang, et al. Effects of treatment efficiency of AMD through the PRB based on different structure of MFC[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(5): 1301–1308.
- [52] 郑强. 黄土-钢渣型 PRB 治理酸性老窑水的机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- ZHENG Qiang. The study on mechanism of treating of acidic mine drainage using PRB with Loess-Steel Slag[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [53] 张尚国. 固定化硫酸盐还原菌修复煤矿区潜水污染的试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- ZHANG Shangguo. Remediation of phreatic water pollution in coal mining area by immobilized sulfate reducing bacteria[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [54] 张喜武, 王安, 寇平, 等. 煤矿井下采空区水的净化方法: CN1221479C[P]. 2005-10-05.
- [55] 顾大钊. 煤矿地下水库理论框架和技术体系[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 239–246.
- GU Dazhao. Theory framework and technological system of coal mine underground reservoir[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2): 239–246.
- [56] 顾大钊, 曹志国, 李井峰, 等. 煤矿地下水库技术原创试验平台体系研制及应用[J]. 煤炭学报, 2024, 49(1): 100–113.
- GU Dazhao, CAO Zhiguo, LI Jingfeng, et al. Original experimental platform system and application of underground coal mine reservoirs[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(1): 100–113.
- [57] 房满义, 李雪妍, 张根, 等. 煤矿地下水库水岩作用机理研究: 以大柳塔煤矿为例[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(11): 236–242.
- FANG Manyi, LI Xueyan, ZHANG Gen, et al. Research on water-rock interaction mechanism in coal mine underground reservoir: Taking Daliuta Coal Mine as an example[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(11): 236–242.
- [58] 蒋斌斌, 李井峰, 吴敏, 等. 吴敏[J]. 矿业科学学报, 2023, 8(2): 137–145.
- JIANG Binbin, LI Jingfeng, WU Min, et al. Review on the purification mechanism of mine water by coal mine underground reservoir [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2023, 8(2): 137–145.
- [59] 孙亚军, 熊小锋, 陈歌, 等. 煤矿矿井水水质形成及演化的水动力场-水化学场-微生物场耦合作用与数值模拟[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 941–957.
- SUN Yajun, XIONG Xiaofeng, CHEN Ge, et al. Numerical modeling of coupled hydrodynamic-chemical-biodegradation processes in coal mine water quality formation and evolution[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 941–957.
- [60] 张莉, 徐智敏, 孙亚军, 等. 煤矿矿井水水质形成及演化的水化学-微生物场作用及数学模型构建[J]. 中国矿业大学学报, 2024, 53(5): 943–959.
- ZHANG Li, XU Zhimin, SUN Yajun, et al. Hydrochemical-microbial field interaction and mathematical model construction of the water quality formation and evolution in coal mine[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2024, 53(5): 943–959.
- [61] 高雅婷. 新巨龙煤矿矿井水水质形成与演化的微生物驱动机制[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- GAO Yating. Microbial driving mechanism of mine water quality formation and evolution in Xinjulong coal mine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [62] 郭娟, 孙亚军, 徐智敏, 等. 一种基于注氮工艺的高硫酸盐矿井水井下原位预处理方法: CN118084209A[P]. 2024-05-28.