

矿井弃巷地热水的成分及对热能开发的影响

赵渊博, 董青红, 郭鹏辉, 宋涛, 木哈买提·哈那提

(中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 本文针对矿井弃巷地热水热能开发工程, 从水化学成分特征、固体颗粒特征、结垢和腐蚀特性及治理措施等角度, 分析了弃巷地热水的成分及对热能开发的影响。通过分析可知弃巷水中对开发管道有结垢、腐蚀性、淤塞影响的主要成分为碳酸氢根离子、钙离子、镁离子、硫酸根离子及煤泥。本文通过探究这些物质在弃巷水循环管道中可能造成的不良影响, 制定出一系列经济、高效的解决措施, 使得弃巷水能够作为一种地热资源为人们所用。

关键词: 弃巷地热水; 热能开发; 结垢; 腐蚀; 煤泥

中图分类号: TK521

The composition of geothermal water in discarded lane and its impact on energy development

ZHAO Yuanbo, DONG Qinghong, GUO Penghui, SONG Tao, MUHAMAITI-Hanati
(School of Resource and Earth Science, China University of Mining and Technology,
Jiangsu XuZhou 221116)

Abstract: This paper based on the energy development projects of geothermal water in abandoned mine analyzes the composition of geothermal water and its impact on energy development from the chemical components of water, solid particle characteristics, scaling and corrosion characteristics, and control measures. The main components that cause scaling, corrosion, blockage are HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} through the analysis of the water. By exploring the impact caused by these substances on the water circulation pipe of lane abandoned, this paper develops a series of economic and efficient solutions, making disposable lane water be used as a geothermal resource for people to use.

Keywords: hot water in disposable lane; energy development; scaling; corrosion; slime

0 引言

地热能是一种清洁、低碳环保的能源, 世界上有将近 70 个国家赋存着可供商业性利用的地热资源, 地热资源以中低温为主, 近 10 年来地热利用的速度以每年 10% 的速度增长。作为地热资源的一种, 弃巷地热水能够带来巨大的经济与社会效益, 但是一直没有得到有效的开发与利用。在我国, 对地热的开发一直没有形成规模, 主要受到巷道地热能开发的环境效应、资金短缺、地域分布不均衡及开发技术的限制^[1]。我国中低温地热直接利用主要在地热供暖、洗浴、地源热泵和旅游度假等方面^[2]。

江苏徐州某煤矿的废弃巷道中常年充满着温度在 50℃ 左右的地下水, 作为一种地热资源, 开发并用于当地居民生活供暖将会节省大量的煤炭资源。该部分弃巷地热水具有矿井废水的诸多特征, 水压达到 8MPa, 水量充沛。但无论是直接利用还是再加热利用, 水中固体颗粒和溶解的各种离子, 都将对地热水的直接循环系统和加热系统造成结垢、淤塞、磨蚀等多种不利影响。

基金项目: 中国矿业大学 2009 年校级大学生实践创新训练计划项目支持

作者简介: 赵渊博, (1988-), 男, 本科生, 地质工程

通信联系人: 董青红, (1973-), 男, 副教授, 从事地质工程教学与煤矿工程地质、水文地质研究工作. E-mail: dongqh@126.com

本文在分析该部分弃巷地热热水的水质基础上，提出结垢、腐蚀和固体悬浮物等对循环、加热系统的影响和预处理方案。

1 弃巷地热水赋存的地质条件

中生代以来，徐州形成了一系列断陷或拗陷盆地，根据区内地质构造特点和地热显示特征，四个地热远景区分别为：丰沛隆起地热远景区、敬安拗陷马坡断块隆起地热远景区、张集断块隆起地热远景区、潘塘断陷盆地地热远景区^[3]。本文研究的某煤矿属于丰沛隆起地热远景区，如图 1，该区域内东西向和北北西向的两组断裂十分发育，热源体主要是燕山期的中、酸性侵入体，岩石体为奥陶系灰岩。

图 2 显示了该地区矿井水来源及地质环境，地层间隙中有稳定的地热水流突出。但废弃矿井中存在诸多不稳定和不安全因素，在开发利用过程中，存在的安全隐患较多，因此要通过灌浆、加固等方式封闭巷道，以防治水害，同时，为解除煤压对巷道的影响，要对废弃巷顶进行固顶，可利用钢筋混凝土嫁接加固^[4]。

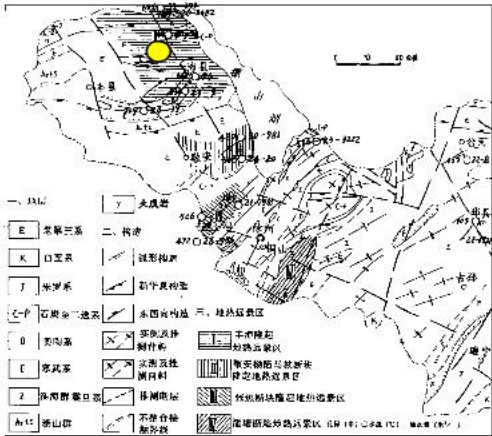


图 1 徐州地区构造体系及地热远景区分布图

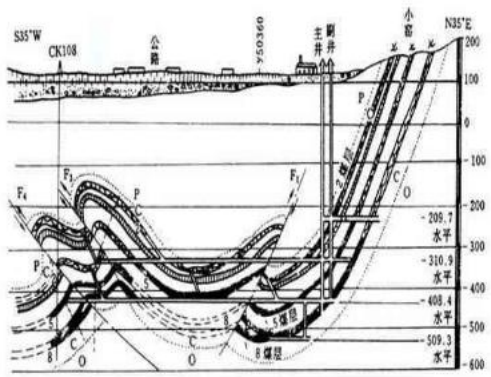


图 2 徐州某矿井水来源及其地质剖面图

2 某煤矿弃巷地热水水质分析

对某煤矿弃巷水进行现场取样与化学成分含量鉴定，得出水质如表 1。

表 1 某煤矿弃巷地热水水质分析报告

成分		质量浓度/(<i>mg/L</i>)	物质的量浓度(<i>mmol/L</i>)	占总阳离子或总阴离子的 物质的量分数/ <i>%</i>
阳离子	<i>Na</i> ⁺	676.0	$c\left(\frac{1}{2}Na^{+}\right)=29.39$	41.5
	<i>Ca</i> ²⁺	540.9	$c\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right)=27.05$	38.2
	<i>Mg</i> ²⁺	172.9	$c\left(\frac{1}{2}Mg^{2+}\right)=14.41$	20.3
	总 计	1389.8	70.85	100.0
阴离子	<i>Cl</i> ⁻	494.1	$c(Cl^{-})=14.12$	19.8
	<i>SO</i> ₄ ²⁻	2593.7	$c\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)=54.04$	75.9
	<i>HCO</i> ₃ ⁻	187.8	$c(HCO_3^{-})=3.07$	4.3
	总 计	3269.6	71.23	100.0

其中,表中数据是忽略时间因素的影响某时间段内各成分含量的算术平均值。根据各成分的含量,绘制出不同时间段内的变化曲线,如图3。

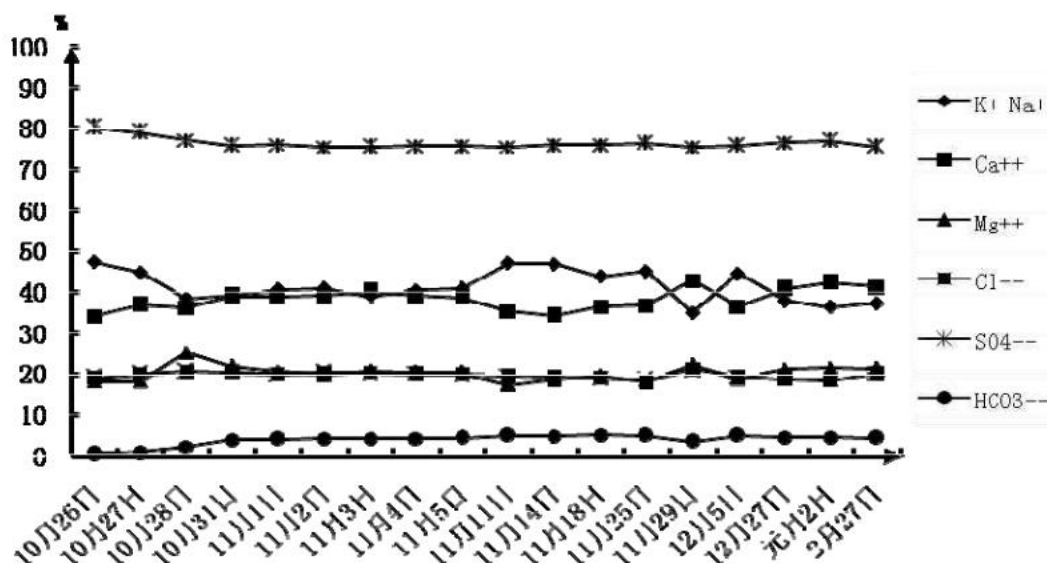


图3 某煤矿弃巷水各物质毫克当量百分数随时间的变化规律

Fig.3 Water Lane abandoned the percentage of each substance meq variation with time

图中曲线变化趋势表明每种成分的含量接近一个平均值, SO_4^{2-} 的含量最高。

根据水样现场测定结果与地下水分类标准,本处弃巷水的水化学成分特征为:pH值6.9,属弱酸性水;总矿化度5.0g/L,为咸水;水温50℃,属中低温地热水;水样处赋存在奥灰岩中,含有大量的硫酸根离子。

3 弃巷水腐蚀和结垢分析

3.1 腐蚀分析

通过水质分析,该弃巷水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量都较高,而这两种物质也是造成水体腐蚀性的重要成分。下面我们通过该弃巷水的拉申指数分析腐蚀趋势:

拉申指数是氯离子和硫酸根离子之和相对重碳酸根离子的比率,即:

$$LI = \frac{[Cl] + [SO_4]}{AIK} \quad (1)$$

式中, $[Cl]$ 为氯化物或卤化物浓度,以等当量的 $CaCO_3$ (mg/L) 表示; $[SO_4]$ 为硫酸盐浓度,以等当量的 $CaCO_3$ (mg/L) 表示; AIK 为总碱度,即重碳酸根 HCO_3^- 浓度,以等当量的 $CaCO_3$ (mg/L) 表示。

上述 $[Cl]$ 、 $[SO_4]$ 、AIK 也可均以相应的该离子的毫克当量数表示。为计算方便,可按下述各式计算(1)式中的各项:

$$[Cl] = 0.028 \times [Cl^-] (mg/L);$$

$$[SO_4] = 0.0208 \times [SO_4^{2-}] (mg/L);$$

$$AIK = [HCO_3^-] = 0.0164 \times HCO_3^-(mg/L)$$

85 将上述水质分析结果代入上式得:

$$LI = \frac{[Cl^-] + [SO_4]}{AIK} = \frac{0.028 \times 494.1 + 0.0208 \times 2593.7}{0.0164 \times 187.8} = 22.0$$

根据腐蚀性水的判断标准, 当 $LI > 3$ 时即为强腐蚀性水, 所以该弃巷水为强腐蚀性水, 在循环过程中应着重考虑水对管道的腐蚀影响, 并采取防腐蚀措施。

3.2 结垢分析

90 3.2.1 碳酸钙结垢趋势分析

结垢是热能开发过程中的主要影响因素。当弃巷地热水从储存层向地面运移或管道输送的时候, 由于温度和压力的变化, 其中溶解的固体物质和易沉淀的化学成分达到饱和度时就会沉淀析出, 沉积在管线或井管上形成垢层。

另外, 根据以往的研究成果: 当地热水中 Cl^- 占总阴离子物质的量分数小于 25% 时, 可采用式 (2) 雷诺兹指数对结垢程度进行判断。弃巷水中 Cl^- 的物质的量分数为 19.8%, 小于 25%, 应采用雷诺兹指数进行判断。

雷诺兹指数表达式为:

$$R.I = 2pH_s - pH_A \quad (2)$$

式中: pH_s 为计算出的 pH 值; pH_A 为实测的 pH 值。 pH_s 的计算式为:

$$100 \quad pH_s = -\log[Ca^{2+}] - \log[ALK] + K_c \quad (3)$$

式中: $[Ca^{2+}]$ 为水体中钙离子的物质的量浓度, mol/L ; $[ALK] = [HCO_3^-]$ 为水体中 HCO_3^- 离子的物质的量浓度, mol/L ; K_c 为包括与温度有关的平衡常数和活度系数的复杂常数。结合矿井水实际, 经查表得 $K_c = 1.85$

根据雷诺兹指数值可以定性地估计水中的结垢趋势:

105 $R.I < 4.0$, 非常严重结垢;
 $4.0 < R.I < 5.0$, 严重结垢;
 $5.0 < R.I < 6.0$, 中等结垢;
 $6.0 < R.I < 7.0$, 轻微结垢;
 $R.I > 7.0$, 不结垢。

110 将水质分析结果代入 (2) 式得 $pH_s = 5.93$, 实测 pH 值为 6.9, 带入雷诺兹指数表达式 (1) 得 $R.I = 4.96$ 。根据上述的标准判断, 某煤矿弃巷地热水属于严重结垢型弃巷水, 主要结垢物为 $CaCO_3$ [6-7]。

3.2.2 硫酸钙结垢趋势判断

115 该弃巷水的硫酸钙垢生成趋势可由石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 的相对饱和度 (R.S.) 定性估算。石膏的相对饱和度计算公式为:

$$R.S. = 10^{[\log(ppmCa) + \log(ppmSO_4) - \log K_{石膏}]} \quad (4)$$

根据低温地热水中 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的溶解度积图表, 结合该弃巷水实际情况, 可得:
 $\log K_{石膏} = 5.88$. 将水质分析结果代入上式得:

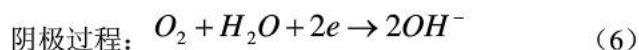
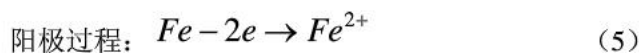
$$R.S. = 10^{[\log(540.9) + \log(2593.7) - 5.88]} = 1.85$$

120 当石膏的 $R.S. > 1$ 时, 表示过饱和, 有可能结垢。所以, 可以判断该弃巷水在循环过程中可能形成硫酸钙垢层, 应采取相应的措施防治^[5]。

4 弃巷水处理措施

4.1 防腐蚀措施

125 循环管道大多采用碳钢, 而当矿化度较高的弃巷地热水在碳钢管道中循环时, 由于温度压强的变化, 会在管道壁形成垢层或对管道造成腐蚀。碳钢的腐蚀机理为:



130 而 Cl^- 的存在会促进腐蚀的进行。由此可以看出, 在弃巷水循环过程中, 应尽量保持密封状态, 不让氧气(空气)进入, 或在系统中加入除氧剂, 然后再把碳钢管作为管道的材料以达到防腐蚀的目的。

对于区域性的地热利用系统, 如果管道比较多, 则可以选择此种方法作为防腐的方案。在处理过程中, 加入一定量的除氧剂以减缓腐蚀, 当处理后的 pH 值达到 8 或更高, 则可利用碳钢管作为换热设备。杂质 O_2 可能引起碳钢管局部腐蚀, 因此尽量减少 O_2 进入系统, 不使用放空的罐, 或循环罐中放有除氧剂, 而且对罐外要加以防护, 防治弃巷水的腐蚀。

135 主要的除氧剂品种有亚硫酸钠、水合肼、碳酰肼、吗啉、二乙基羟胺(DEHA)等。水合肼是很好的除氧剂, 但是由于其致癌性, 使用量正在下降。DEHA 是可以作为水合肼的替代品, 其毒性小, 两者成本差不多。

在井口设置氮气保护装置, 让氮气中满整个地热水之上的设备中, 也是一种防腐的有效途径。

140 这种方案需保持系统的密封性, 如果能够减少氧气的进入, 就可以降低除氧剂的使用量。

4.2 垢层的处理措施

由以上分析已知, 水样是严重结垢型水, 主要结构物为 $CaCO_3$, 因此, 针对 $CaCO_3$ 提出以下三种解决方案:

1) 载体法除垢

145 载体法除垢是在地热利用设备之前安装一个除垢的装置, 里面装有诱垢载体, 用于提供低的析晶自由能表面, 使垢层结在除垢装置中, 从而使循环利用系统中的设备不在结垢。一定时间之后将除垢装置打开, 取出装有垢层的除垢装置, 并更换新的诱垢载体^[5]。

2) 药剂控制

150 从雷诺兹指数的表达式 $R.I = 2pH_S - pH_A$ 可以看出: pH 值增大, R.I 值降低, 易产生结垢; pH 值降低, 水体腐蚀性增大。通常, 天然淡水的 pH 为 6.0~8.4, 多数资料表明, 当 pH 在 4.3~9.0 时, 其腐蚀速度没有明显变化。原水样中 pH 值为 6.9, 在 SO_4^{2-} 的处理环节, 加入

的絮凝剂中含有 CaO ，这会在一定程度上使水体中的 pH 值升高，而 pH 值增大，水中 CaCO_3 沉淀结垢倾向增大，容易结垢和垢下腐蚀，此时可以加入阻垢剂减少结垢，也可以在一定程度上减少缓蚀剂的使用，甚至不使用缓蚀剂；如果降低 pH 值，就要增加缓蚀剂的使用量。

因此，选用适当的 pH 值可以达到最佳处理效果和节省阻垢剂和缓蚀剂用量的目的，而采用合适的阻垢剂和缓蚀剂也会对腐蚀起到抑制作用，两者合理的搭配就能够减少结垢和延缓腐蚀，进而降低了因加入过多试剂引起的热量损失，提高了热能开发的效率^{[8]-[12]}。

3) 水体软化

通常，水中产生的沉淀主要是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成的产物，因此，降低水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量是降低结垢的另一途径。水体软化法是降低钙镁离子含量的常用方法，目前广泛采用的方法有离子交换法，即利用不产生硬度的阳离子 (Na^+ 、 H^+) 将水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 置换出来。具体过程如下式： $2\text{RNa}+\text{Ca}^{2+}=\text{R}_2\text{Ca}+2\text{Na}^+$ 。这种方法能够大大降低水体的硬度，从而降低水体的结垢趋势。

4.3 固体颗粒悬浮物的处理措施

较高浓度的固体颗粒悬浮物煤泥是弃巷水又一重要特征，也是影响热能开发的主要问题之一。在弃巷水热能开发过程中，一方面，固体颗粒不断地吸附在循环管壁上，并迅速积累阻塞管线，另一方面，高浓度的固体颗粒在供暖时降低水的传热效率，造成资源浪费。

目前，关于处理煤泥的方法有很多。对处理煤泥的研究主要集中在对试剂的种类和用量方面以及对所用设备的性能改进两个方面。在试剂方面常用的方法是投加絮凝剂和混凝剂，其主要试剂包括：①有机高分子絮凝剂，比如聚丙烯酰胺或其衍生物的高聚物等；②无机盐类混凝剂，在实际工作中常常将无机盐类混凝剂和有机高分子絮凝剂配合使用，常用的无机盐类混凝剂主要是铝盐、铁盐等；③无机高分子絮凝剂，如聚合硫酸铁、聚合氯化铝、聚硅硫酸盐、聚合氯化铝铁等。絮凝剂和混凝剂的使用使设备处理能力显著提高。

国外大多采用成本较高的有机高分子絮凝剂和高性能的处理设备，并且形成了一套完善的处理系统，虽然处理效果较好，但成本较高。国内很多煤矿采用 CaCl_2 和 PAM 联合法处理煤泥水，但 CaCl_2 的投加量大，PAM 价格昂贵，因而药剂成本也较高^[14]。

综合现有的方法，用阳离子淀粉、二氯化钙和聚丙烯酰胺联合法^[15]处理煤泥水达到了低成本、处理效果好的目的。处理后的废水达到了国家废水排放标准。经济高效型阳离子淀粉絮凝剂采用玉米淀粉为原料，用 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵 (GTA) 作为阳离子试剂，适量的水-乙醇混合液作为分散剂，利用半干法合成工艺制备的，原料价格便宜，来源范围广，且对煤泥水的处理效果显著（见表 2）。

表 2 经济型阳离子淀粉、二氯化钙和聚丙烯酰胺的投加量对絮体沉降速度的影响

CaCl_2 加入量/mL	经济型阳离子 淀粉加入量/mL	PAM 加入量/mL	沉淀速度 nm/s
10.0	0	10.0	0.6826
1.0	9.0	1.0	0.4139
1.0	8.0	2.0	0.5447
2.0	8.0	2.0	0.7861

185 5 结论

本文经分析研究得出以下结论:

①针对弃巷中高浓度的 SO_4^{2-} , 提出加入自制粉煤灰絮凝剂的方案, 处理效率高;

②针对 O_2 、 CO_2 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等化学成分引起的腐蚀问题提出采用碳钢管作为管材通道, 提高系统的密闭性, 并辅以除氧剂降低氧气的含量;

190 ③针对 $CaCO_3$ 引起的结垢问题采取载体法除垢的物理方法, 加入阻垢剂和缓蚀剂控制pH值和结垢物的化学方法, 以及水体软化降低 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量;

④针对弃巷水中高浓度固体颗粒对管道和热能开发的不良影响提出利用阳离子淀粉、二氯化钙和聚丙烯酰胺联合法处理方案。

195 [参考文献] (References)

- [1] 王贵玲, 张发旺, 刘志明. 国内外地热开发利用现状及前景分析[J]. 地球学报, 2000, 21 (2): 138.
[2] 龚宇烈, 马伟斌. 我国地热能技术应用现状与产业分析[J]. 洁高科技与产业化, 2008: 34.
[3] 李杰. 徐州市地热分布及地热带划分[J]. 地下水, 2000, 22 (2): 79-81.
200 [4] 陈忠胜, 杨思光, 张成银. 三河尖煤矿 21102 面底板奥灰特大突水原因及治理[J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33 (2): 45-46.
[5] 蔡义汉. 地热直接利用[M]. 天津: 天津大学出版社, 2004.
[6] 朱佳玲, 姚涛. 地热水腐蚀结垢趋势的判断和计算[J]. 洁工业用水与废水, 2004, 35 (2): 24-25.
[7] Langelier WF. Chemical equilibrium in water treatment[J]. Journal of the American Water Association, 1946, 92(02): 169-179.
205 [8] 闫荣荣, 杨云龙. 用自制粉煤灰絮凝剂处理矿井水中硫酸根的实验研究[J]. 科技情报开发与经济, 2009, 19 (8): 163.
[9] 赵琼. 循环冷却水系统腐蚀情况分析药剂控制方法[J]. 洁天然气与石油, 2010, 28 (2): 46-49.
[10] 付宇航, 刘昌辉, 郑宗良. 石灰法处理卤水中高含量硫酸根的研究[J]. 中国井矿盐, 2007, 38: 22-24.
[11] BAMABY J W, PHILIP L S, MICHAEL F S. Acid neutralization within limestone sand reactors receiving
210 coal mine drainage[J]. Environment Pollution, 2005, (137): 295-304.
[12] 卢爱华. 浅谈硫酸根的积累对生产之影响及处理[OL]. [1991]. <http://libvip.cumt.edu.cn/asp/Detail.asp>
[13] 王怀发, 湛含辉. 高灰极难选煤泥的絮凝浮选试验研究[J]. 选煤技术, 2001, (1): 17-18.
[14] 马永梅. 煤泥水处理方法研究[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35 (5): 80-83.