

甘孜地热井结垢分析及防垢对策

王延欣^{1,2}, 刘世良¹, 边庆玉^{1,2}, 鄢斌¹,
刘学峰¹, 刘金侠¹, 王海燕¹, 卜宪标³

(1. 中国石化集团新星石油有限责任公司, 北京: 100083;

2. 中石化新星四川地热能开发有限公司, 成都: 610096;

3. 中国科学院广州能源研究所, 广州: 510640)

摘要: 结垢问题是地热利用过程中面临的最重要问题之一, 其对地热电站优化设计和安全运行有重要影响。本文选取甘孜地区某地热井作为研究对象, 对放喷期间的地热水进行水质分析, 根据拉申指数(LI)和雷兹诺指数(RI)判断腐蚀结垢趋势; 同时对结垢成分进行了XRD分析, 并明确了结垢原因和防垢措施。研究表明: 地热水的RI为5.58, LI为0.19, 说明地热水有结垢趋势, 结垢程度为中等; 垢的成分为CaCO₃, 垢的成因为流体减压造成CO₂从水中逸出而导致CaCO₃析出结垢; 除垢方法采用化学洗井, 阻垢措施推荐采用化学抑制剂。

关键词: 地热; 结垢; 防垢; 阻垢剂

0 引言

随着化石能源的短缺, 地热能的利用越来越受到人们重视^[1]。截至2015年, 全球地热发电总装机容量12.6GW, 发电量73549GWh^[2]。地热结垢问题, 特别是地热井下结垢是地热开发利用过程中面临的最重要问题之一, 也是影响地热利用系统正常运行的重要问题, 国内外许多地热利用工程都遇到过结垢问题^[3-6]。当热流体从热储层向地面运移或在管道输送过程中, 由于压力和温度降低, 使部分成分达到饱和状态, 造成固体物质析出并沉积在井筒内壁或管线上形成垢层。国内外许多研究者对地热利用过程中的结垢问题进行了研究, 得出很多具有重要指导意义的结论。Patzay等^[7]根据溶解平衡原理, 利用GEOPROF软件研究了CO₂、CH₄和N₂存在条件下, 起泡点的深度、压力和温度。Satman等^[8]研究了热储构造内方解石沉积原因及其对流动的影响。Reed^[9]依据内华达某地热井的水质情况对结垢速度进行了热力学计算并和实际运行工况进行了对比。赵平等^[10]对羊八井地热田热水的化学组分进行了分析, 指出深层热水在井筒内绝热汽化时不会出现SiO₂结垢, CaCO₃是否会在井筒壁沉淀需要放喷较长时间来检验。朱家玲等^[11]和孟宪级等^[12]利用拉申指数和雷兹诺指数对天津大学校内地热

井的腐蚀和结垢趋势进行了判断。韦梅华等^[13]对四川省康定地热区4个地热井和3个温泉热水的CaCO₃结垢趋势进行了计算和判定。

本文以甘孜地区某地热井为研究对象, 根据水质以及放喷实验对结垢情况进行分析, 为后续地热电站防垢设计及电站建设提供参考依据。

1 放喷情况

地热井位于甘孜康定, 海拔3100m, 完钻层位为三叠系杂谷脑组变质砂板岩, 完钻井深1847m, 1203m以上为固井止水, 1203~1847m为花管。地热井区域大地构造位置图及井场如图1、图2所示。

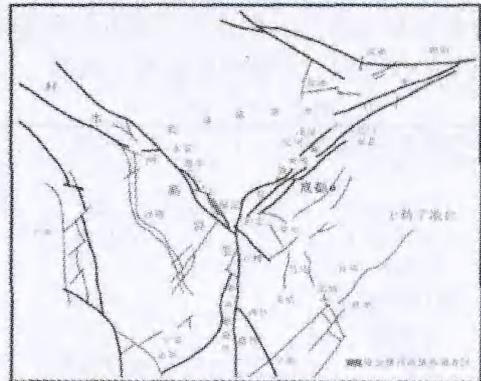


图1 地热井区域大地构造位置图

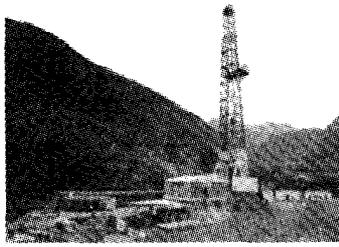


图 2 地热井现场

为准确把握地热井的热储参数以及腐蚀结垢情况,于 2014 年 8 月进行了放喷实验,有效放喷井段 1203~1847m,放喷现场管线布置如图 3 所示。为克服放喷期间手动记录数据的辛苦,采用了无纸记录仪表,每秒钟自动记录温度、压力和流量。温度、压力和流量测量分别采用 PT100 热电阻、压力传感器和涡轮流量计。放喷管线内径 100mm,材质为低碳钢。压力传感器距地热井口 3m,涡轮流量计距地热井口 4m,PT100 热电阻距地热井口 5m,放喷池距地热井口 30m。放喷持续了 8 天,由于结垢严重被迫停止。正常放喷期间,测得地热井口温度为 115℃,压力为 0.34 MPa(表压),稳定流量为 41t/h。

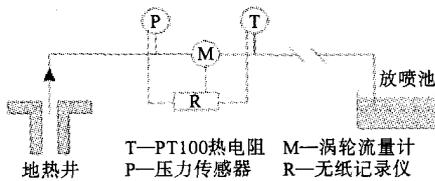


图 3 放喷管线图

2 水质测试与结垢趋势判断

2.1 水质测试

在放喷实验期间提取地热水进行了水质分析,分析结果见表 1。根据水质分析结果对地热水的类型以及腐蚀、结垢趋势进行了判断。

表 1 水质成分

项目名称(单位)	数值
pH	7.8
K ⁺ (mg/L)	50
Ca ²⁺ (mg/L)	22.04
Cl ⁻ (mg/L)	143.6
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	1427.8
F ⁻ (mg/L)	7.9
TDS	2378.9
Na ⁺	570
Mg ²⁺	6.08

项目名称(单位)	数值
SO ₄ ²⁻	15.82
NO ₃ ⁻	0.12
CO ₂ *	2.2

注:TDS 为可溶性总固体,CO₂*为游离 CO₂

由表 1 和图 4 的 Piper 图可知,地热水类型属于 Na-HCO₃ 型。

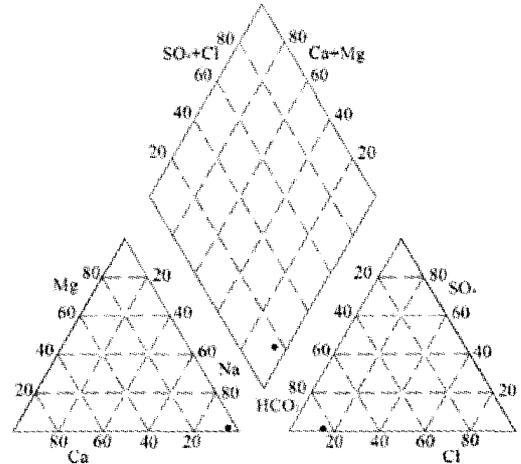


图 4 水化学性质 Piper 图(单位: meq/L%)

2.2 结垢趋势判断

目前大部分地热利用系统的结垢物是 CaCO₃,通常采用拉伸指数(LI)和雷兹诺指数(RI)判断腐蚀结垢趋势^[14]。对 Cl⁻含量较高的地热流体(超过 25%毫克当量百分数),采用拉伸指数判断结垢趋势较为合理;对 Cl⁻含量低的热流体(低于 25%毫克当量百分数),应采用雷兹诺指数判断其结垢趋势。

拉伸指数的定义如式(1)所示:

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

式中:

[Cl]——氯化物的浓度;

[SO₄]——硫酸盐的浓度;

ALK——总碱度,即 HCO₃⁻的浓度。

以上三项均以等当量的 CaCO₃(mg/L)表示。

判定标准为:

LI > 0.5, 表示不结垢,有腐蚀性;

LI < 0.5, 表示可能结垢。

雷兹诺指数的定义如式(2)所示:

$$RI = 2pH_s - pH_a \quad (2)$$

式中:

pH_a ——地热流体实测 pH 值;

pH_s ——计算获得的 pH 值。

$$pH_s = -\lg[Ca^{2+}] - \lg[ALK] + Ke \quad (3)$$

式中:

$[Ca^{2+}]$ ——地热流体中 Ca^{2+} 摩尔浓度, mol/L;

$[ALK]$ ——地热流体中 HCO_3^- 离子摩尔浓度, mol/L;

Ke ——常数, 当总固形物浓度在 200 ~ 6000mg/L 时, 取值范围在 1.8 ~ 2.6 之间, 温度大于 100℃ 时取 1.8, 小于 50℃ 时取 2.6。

判定标准为:

$RI < 4.0$, 结垢非常严重;

$4.0 < RI < 5.0$, 结垢严重;

$5.0 < RI < 6.0$, 结垢中等;

$6.0 < RI < 7.0$, 结垢轻微;

$RI > 7.0$, 不结垢。

根据表 1 中的数据对地热水的腐蚀结垢趋势进行计算。

Cl^- 毫克当量百分数为 14.48%, 小于 25%, 因此可以采用雷兹诺指数判断结垢趋势。地热水温度为 115℃, 式 (3) 中的 Ke 取值 1.8。经式 (3) 计算, $pH_s = 6.69$, 而实际流体的 $pH_a = 7.8$, $pH_a > pH_s$, 因此水中的 $CaCO_3$ 会沉积出来。将 pH_s 和 pH_a 代入式 (2) 可得 $RI = 5.58$ 介于 5 和 6 之间, 其结垢程度为中等。同时, 再用拉伸指数判断其结垢趋势, 通过式 (1) 计算, $LI = 0.19 < 0.5$, 表示地热水可能结垢。不论是用拉伸指数还是用雷兹诺指数判断, 该地热流体都有结垢趋势。

3 结垢成分及成因

3.1 结垢成分

在放喷过程中出现了井口和放喷管线结垢现象, 如图 5 和 6 所示。拆除放喷管线, 打开井口阀门, 地热水几乎断流, 据此判断, 地热井筒内有垢生成。为确定垢的成分和含量, 分别进行了 X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线荧光光谱 (XRF)

分析, XRD 见图 7。由 XRD 分析可知, 结垢成分主要为 $CaCO_3$, 含量大于 95%, SiO_2 的含量极少。因此我们认为结垢成分为 $CaCO_3$ 。



图 5 井口设备结垢

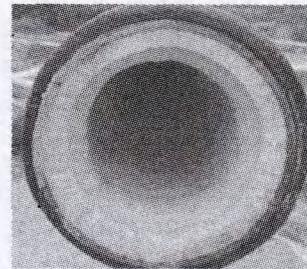


图 6 放喷管线结垢

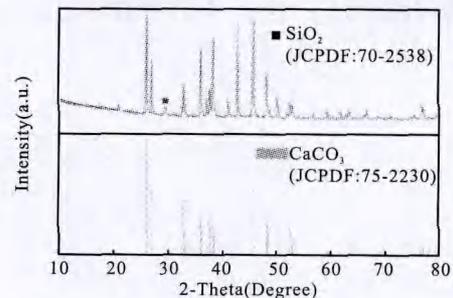
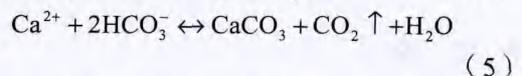
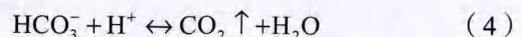


图 7 XRD 分析图

3.2 结垢成因

$CaCO_3$ 垢的成因是水中的 Ca^{2+} 浓度与 CO_3^{2-} 浓度的乘积大于 $CaCO_3$ 的溶解度积, 使得 $CaCO_3$ 从溶液中析出, 其原理见式 (4) 和式 (5)。



地热流体的 pH 值控制着 CO_3^{2-} / HCO_3^- 的分配, 当地热流体沿井筒上升时, 由于压力降低致使 CO_2 气体逸出, 导致流体 pH 值升高 (即 H^+ 浓

度下降), CO_3^{2-} 浓度上升, 从而生成 CaCO_3 垢 (式 (4) 和式 (5) 均向右进行)。

4 防垢对策

防垢涉及到两个方面, 一是对现有生成的垢进行清除, 称为除垢; 二是防止垢的进一步生成, 称为阻垢。

对于该井出现的结垢现象, 具体采用何种方法进行除垢和阻垢。对此, 我们首先调研了目前正在运行的一些地热工程所面临的结垢问题以及采取的措施^[15-18], 然后再结合该井的具体情况选择了化学洗井除垢和加化学抑制剂阻垢的方案, 系统见图 8。化学洗井所用的除垢液包括除垢剂、缓蚀剂和钝化剂。由于垢的主要成分为 CaCO_3 , 除垢剂选用 HCl , 采用烷基吡啶类缓蚀剂, 钝化剂采用 2wt% 浓度的磷酸三钠溶液^[15]。阻垢的化学抑制剂可选择低聚马来酸酐、磷酸盐等。除垢和阻垢均可以采用图 8 所示的系统。洗井除垢时, 只需将除垢液通过喷头加入井筒内即可, 具体步骤可参考文献^[15]。化学抑制剂的加入位置为闪蒸面以下 100m, 具体操作可参考文献^[16-18]。

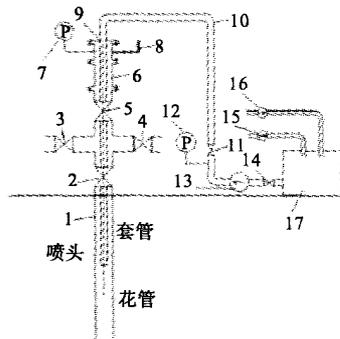


图 8 除垢阻垢系统图

1. 地热生产井; 2. 主阀门 (一次门); 3. 生产用汽阀 (三次门); 4. 排放阀 (四次门); 5. 通井阀 (二次门); 6. 通井锤存放管段; 7. 压力表; 8. 泄压阀; 9. 密封装置; 10. 胶管; 11. 加药泵出口阀; 12. 压力表; 13. 加药泵; 14. 加药泵入口阀; 15. 药液补充泵; 16. 清水泵; 17. 药液箱

5 结 论

本文对甘孜康定地区某地热井放喷期间的水质和结垢进行了化验分析, 确定了地热水化学类型、结垢成分和结垢成因, 并提出了除垢和阻垢的具体措施:

(1) 对水质进行了化验分析, 确定各离子的含量并根据 Piper 图分析地热水化学类型为 Na-HCO_3 型;

(2) 根据拉申指数和雷兹诺指数对地热水结垢趋势进行了判断, 其 RI 为 5.58、LI 为 0.19, 表明地热水具有结垢潜能, 结垢程度为中等;

(3) 采用 XRD 对结垢成分进行了分析, 结果表明 CaCO_3 为主要结垢成分, 含量大于 95%;

(4) 分析总结了结垢成因: 地热流体沿井筒上升时, 压力降低致使 CO_2 气体逸出, 导致流体 pH 值升高, 从而生成 CaCO_3 垢;

(5) 选定了化学洗井除垢和加化学抑制剂阻垢两种方案。

本研究下一步的工作重点是研究井筒内地热水闪蒸温度和压力与不凝气体种类、含量以及流体温度和总压的关系, 以便准确定位闪蒸位置, 为阻垢剂注入位置提供指导。

参考文献

- [1] DiPippo R, Renner J L. Future Energy (Second Edition) [M]. Oxford: Elsevier, 2014. 471-492.
- [2] Bertani R. Geothermal Power Generation in the World 2010-2014 Update Report[C]. Proceedings World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia, 19-25, April, 2015.
- [3] Kizito M O. Corrosive species and scaling in wells at Olkaria, Kenya and Reykjanes, Svartsengi and Nesjavellir, Iceland[D]. Iceland, United Nations University Geothermal Training Programme Reykjavik, 2007.
- [4] Mundhenk N, Huttenloch P, Sanjuan B, et al. Corrosion and scaling as interrelated phenomena in an operating geothermal power plant[J]. Corrosion Science, 2013, 70: 17-28.
- [5] Ozawa T, Fujii Y. A Phenomenon of Scaling in Production Wells and the Geothermal Power Plant in the Matsukawa Area[J]. Geothermics, 1970, 2: 1613-1618.
- [6] 周大吉. 西藏羊八井地热发电站的运行、问题及对策[J]. 电力建设, 2003, 24(10): 1-3.

- [7] Patzay G, Karman F H, Pota G Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary[J]. Geothermics, 2003, 32: 627-638.
- [8] Satman A, Ugur Z, Onur M. The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance[J]. Geothermics, 1999, 28 (3): 425-444.
- [9] Reed M J. Thermodynamic calculations of calcium carbonate scaling in geothermal wells, dixie valley geothermal field, U.S.A[J]. Geothermics, 1989, 18:269-277.
- [10] 赵平, 金建, 张海政, 等. 西藏羊八井地热田热水的化学组成[J]. 地质科学, 1998, 33 (1): 61-72.
- [11] 朱家玲, 姚涛. 地热水腐蚀结垢趋势的判断和计算[J]. 工业用水与废水, 2004, 35 (2): 23-25.
- [12] 孟宪级, 白丽萍, 齐金生. 地热水结垢趋势的判断[J]. 工业水处理, 1997, 17 (5): 6-7, 45.
- [13] 韦梅华, 田廷山, 孙燕冬, 等. 四川省康定地区地热水结垢趋势分析[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39 (5): 132-138.
- [14] 蔡义汉. 地热直接利用[M]. 天津: 天津大学出版社, 2004.
- [15] 杨东方, 唐令龙. 西藏地热井除垢[J]. 四川电力技术, 1995, 18 (4): 8-10.
- [16] Siega F L, Herras E B, Buning B C. Calcite scale inhibition: The Case of Mahanagdong Wells in Leyte Geothermal Production Field, Philippines. Proceedings World Geothermal Congress 2005. Turkey, Antalya 2005.
- [17] Daco-ag L M, Belas-Dacillo K A. Experiences with different calcite inhibitor in the Mahanagdong geothermal field[C]. Proceedings World Geothermal Congress 2010. Indonesia, Bali 2010.
- [18] Benoit W R. Development of a carbonate scale inhibition program at Dixie Valley, Nevada[J]. Geothermal Resources Council Transactions, 1990, 14: 1567-1573.

转自2015年6月《新能源进展》

北京发布 2 部热泵系统技术规范

7月21日,由北京市地勘局、中国地调局浅层地温能研究与推广中心、北京市地质勘察技术院、北京节能环保中心等单位共同起草编制的北京市地方标准《埋管地源热泵系统工程技术规范》与《再生水热泵系统工程技术规范》通过北京市质量技术监督局的专家审查。

此前,埋管标准虽然有国标以及国土资源部制定的行业标准,但一直没有针对北京市的地方标准。而再生水热泵系统由于起步较晚,至今还没有国家相关标准,这次起草的北京地方标准在全国也是首个。

浅层地温能和再生水热能属于可再生能源,具有绿色、清洁的特点。北京浅层地温能和再生水热能资源丰富,特别是通过《北京市浅层地温能、地热以及再生水热能综合利用规划研究》和

《北京市地热、浅层地温能开发利用前景研究》两个项目的推广应用,热泵项目数量及服务面积呈逐年增长的趋势,应用领域越来越广泛,但目前全市尚缺乏用以指导建设埋管地源热泵和再生水热泵系统的技术规范,一些热泵系统工程在前期勘查工作、开发方式、系统设计、使用方法、运行维护等方面存在问题,制约了系统的使用效果。而《埋管地源热泵系统工程技术规范》与《再生水热泵系统工程技术规范》两项地方标准的出台可以从前期规划、工程设计、组织施工、运行管理等各方面更好地指导北京市埋管地源热泵系统以及再生水热泵系统的建设,实现资源可持续利用,为政府宏观规划和管理提供技术支撑。

(段金平 李娟)