



Study on Anti-scaling Measures in Pipelines of Geothermal Power Station

Zheng Shangji*, Pacelli Zitha

College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, China

Email address:

15192009539@163.com (Zheng Shangji), pacelli.zitha@qust.edu.cn (P. Zitha)

*Corresponding author

To cite this article:

Zheng Shangji, Pacelli Zitha. Study on Anti-scaling Measures in Pipelines of Geothermal Power Station. *Science Discovery*.

Vol. 5, No. 7, 2017, pp. 538-544. doi: 10.11648/j.sd.20170507.22

Received: October 29, 2017; **Accepted:** November 11, 2017; **Published:** December 28, 2017

Abstract: In order to study the problem of scaling in pipeline during the development of hydrothermal geothermal resources, geothermal water in Fengshun area is selected as the research subject. The scaling tendency of geothermal water was analyzed through the analysis of water quality and scaling components, and the best scaling inhibitor was selected. The Larson index (LI) and Ryzner index (RI) analysis showed that the geothermal water has a slight scaling tendency. The results of XRD and Micro-CT showed that the main content is CaCO_3 (99.8%). PASP and PESA were chosen to conduct scaling inhibition analysis. At 90°C and 8 h, the scaling inhibition rate of PASP and PESA can reach to 91.3% and 90.1% at the concentration of 15 mg/L, which can meet the practical demand. In view of the high price and poor economy of PASP, it is suggested that PESA be chosen as the green environmental protection scaling inhibitor for this type of geothermal water.

Keywords: Scaling, Anti-Scaling, Scaling Inhibitors

地热电站管线内防垢措施研究

郑尚基*, Pacelli Zitha

机电工程学院, 青岛科技大学, 青岛, 中国

邮箱

15192009539@163.com (郑尚基), pacelli.zitha@qust.edu.cn (P. Zitha)

摘要: 本文选取中国丰顺地区地热水作为研究对象, 通过水质、垢质分析和地热水动态结垢趋势分析, 研究地热水的结垢趋势, 并筛选出最佳的阻垢剂。拉申指数 (LI) 和雷兹诺指数 (RI) 表明, 该地热水具有轻微结垢趋势; XRD和Micro-CT测试结果显示, 垢质成分以 CaCO_3 为主 (含量占99.8%), 且结构紧密; 阻垢剂性能分析表明, 在90°C、8h条件下, PASP和PESA在15mg/L时的阻垢率分别可达91.3%和90.1%; 通过综合考虑阻垢剂的效益, 优选PESA作为该型地热水的绿色环保型阻垢剂。

关键词: 结垢, 防垢, 阻垢剂

1. 引言

近年来,随着全球变暖等环境问题的日益严重,地热能的利用越来越受到人们重视[1]。中国拥有丰富的地热资源,开发潜力巨大,在2017年发布的《地热能开发利用“十三五”规划》中明确提出“十三五”时期,中国要新增地热能供暖(制冷)面积11亿平方米,到2020年,地热供暖(制冷)面积累计达到16亿平方米,积极推进水热型地热供暖在京津冀鲁豫和生态环境脆弱的青藏高原及毗邻区的开发。但结垢问题一直是限制水热型地热资源开发及大规模应用的最重要问题之一,国际上的许多专家对此进行了大量的研究;Patzay等[2]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[3]研究了热储构造内方解石沉积原因及其对流动的影响;朱家玲等[4]和孟宪级等[5]利用拉申指数和雷兹诺指数分析判断了地热井的腐蚀和结垢趋势;并且很多专家学者对水处理剂也有深入的研究[6-13]。

本文以丰顺地热电站的地热水为研究对象,通过模拟的地热水[14],利用多功能驱替实验系统,对地热利用系统中的结垢情况进行分析,并筛选出合适的阻垢剂。

2. 结垢情况分析

2.1. 结垢现状

丰顺地热电站位于中国广东省丰顺县,地热水井深约800米,井底温度为103.5℃,为中低温地热发电站[15, 16]。在地热流体利用过程中,由于压力和温度的变化,在闪蒸器及管道内容易生成垢,长期积累后严重堵塞管

路、影响生产效率(如图1和图2所示),需要定期利用人工清除、酸洗等工艺进行处理。



图1 早期的管道(几个月)。



图2 后期的管道(约四年)。

2.2. 水质分析

根据GB/T 15452-2009《工业循环冷却水中钙、镁离子的测定-EDTA滴定法》和ICP-MS仪器对该地热电厂的地热水进行了水质分析,测试结果见表1。由表1可知,水中HCO₃⁻和Ca²⁺的百分比含量较高,属于Na-HCO₃水型。

表1 水质成分。

水质成分	ICP-MS测试(mg/L)	水化学分析(mg/L)
Ca ²⁺	6.36	21
Mg ²⁺	0.12	0.15
SO ₄ ²⁻	—	8.12
CO ₃ ²⁻	—	24.08
HCO ₃ ⁻	—	217.00
Cl ⁻	—	11.69
K ⁺	5.62	K ⁺ +Na ⁺ =
Na ⁺	3.15	71.72
pH	—	8
水型	—	Na-HCO ₃

根据水质分析结果对地热水的腐蚀程度和结垢趋势进行判断,按照GB/T 11615-2010《地热资源地质勘查规范》对地热水的结垢趋势进行预测,采用拉申指数(LI)和雷兹诺指数(RI)判断腐蚀和结垢的趋势。

地热水发电前的Ca²⁺浓度为21mg/L左右,并依据表1水化学分析的数据,对该钙离子浓度下地热水的腐蚀结垢趋势进行判断。

Cl-毫克当量百分数为3.1%,小于25%,因此可以采用雷兹诺指数(RI)判断腐蚀结垢趋势。地热水温度介于50℃和90℃之间,故经过计算得pH_s=7.3,实际流体的pH_a=7.8, pH_a>pH_s,因此水中的CaCO₃会析出。再经过计算得RI=6.8,介于6.0和7.0之间,结垢程度为轻微。另

外,再通过拉申指数(LI)判断该地热水的腐蚀结垢趋势,计算得到LI=0.12<0.5,为结垢型流体。

综上所述,不论是用拉申指数(LI),还是用雷兹诺指数(RI)进行判断,该地热流体都有结垢趋势,为无腐蚀、结垢型流体。

2.3. 垢质成分分析

X射线衍射仪(XRD)对垢质的测试结果如图3所示,XRD分析结果显示,垢质的成分主要是CaCO₃,含量约为99.8%,其余为(Mg_{0.03}Ca_{0.97})(CO₃)等,由此认为该型地热水的结垢成分为CaCO₃。

X射线三维显微镜（Micro-CT）对垢质的分析结果如图4和图5所示，利用Micro-CT扫描切片构建如图4所示的三维模型以及对垢质内部的缝隙进行提取，显示出垢质内部有大量的缝隙。

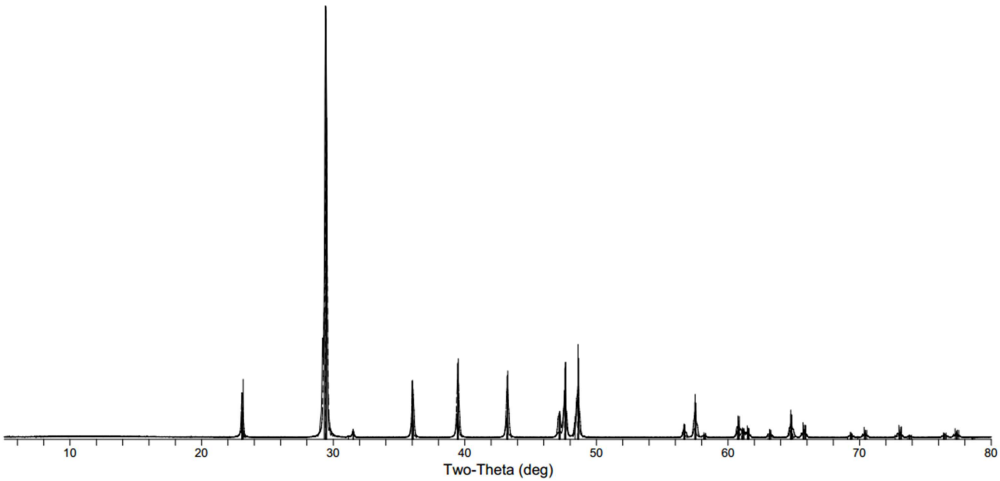


图3 XRD分析图。

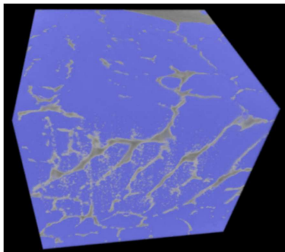


图4 构建的三维图像。

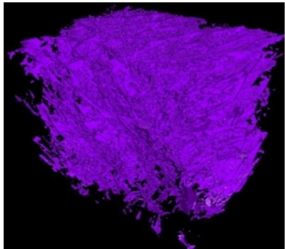


图5 垢内部缝隙提取图。

3. 阻垢剂的优选

3.1. 模拟实验

（1）地热水和阻垢剂的准备

实验用地热水取自丰顺地热电站，实验用的聚天冬氨酸（PASP，40%水溶液）、聚环氧琥珀酸（PESA，40%水溶液）和水解聚马来酸酐（HPMA，40%水溶液）均为绿色环保型阻垢剂，产自中国青岛优索化学科技有限公司。

（2）实验方法

采用多功能驱替实验系统，如图6所示，将添加阻垢剂后的地热水装入到储水桶中，连通长细管并维持一定的温度和压力，恒温器温度设置为90℃，出口压力为0.101325MPa，每间隔一段时间，对出口处的水取一次水样，对水样中钙离子含量进行检测，判断阻垢剂的性能，筛选出适合该型地热水的阻垢剂。

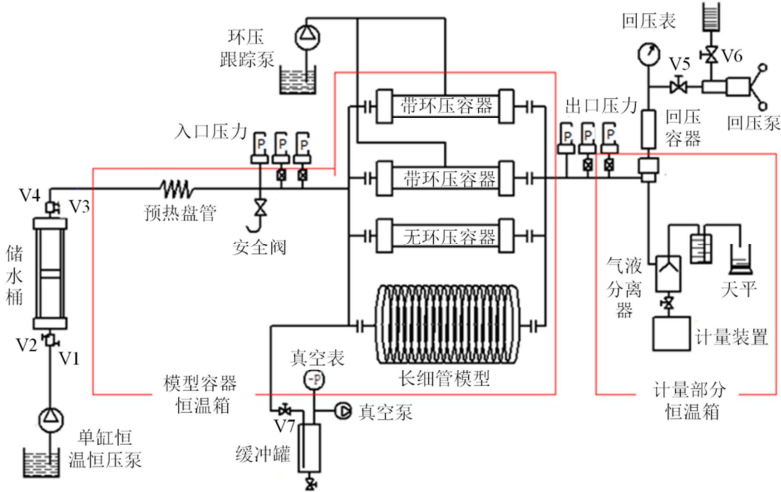


图6 地热水模拟阻垢实验图。

3.2. 实验结果分析

利用EDTA滴定法对不同时间段的钙离子含量进行测量，通过碳酸钙沉积法对阻垢剂的阻垢效果进行判定；实验所选用的阻垢剂均为绿色阻垢剂，按照GB/T 21856-

2008《化学品快速生物降解性二氧化碳产生实验》对阻垢剂的生物降解性进行分析。

(1) 空白实验

模拟地热水在不加阻垢剂时的结垢趋势，以判断结垢过程达到平衡的时间；空白实验共五组，实验结果如图7所示。

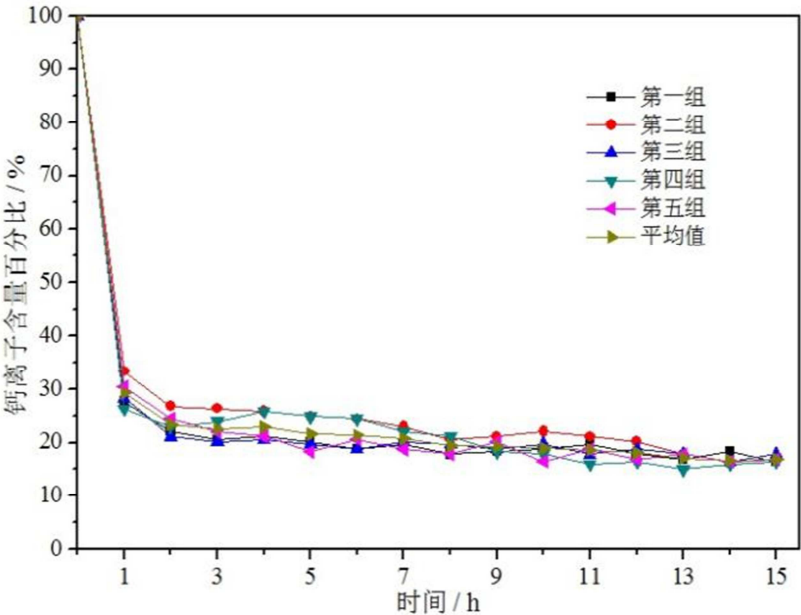


图7 未加阻垢剂时钙离子含量随时间的变化关系。

结果表明，在相同实验条件下， Ca^{2+} 含量随时间的增长而降低，并且在实验前期，下降趋势明显；当实验进行到8h时，剩余 Ca^{2+} 含量为4.08mg/L，低于原含量的20%，仅为19.44%，并逐渐趋于稳定。因此，选择8h作为后续实验的周期。

(2) 阻垢实验

实验对三种绿色环保型阻垢剂（PASP、PESA和HPMA）进行了分析。在8h范围内，阻垢剂投加量与阻垢率的关系见图8。

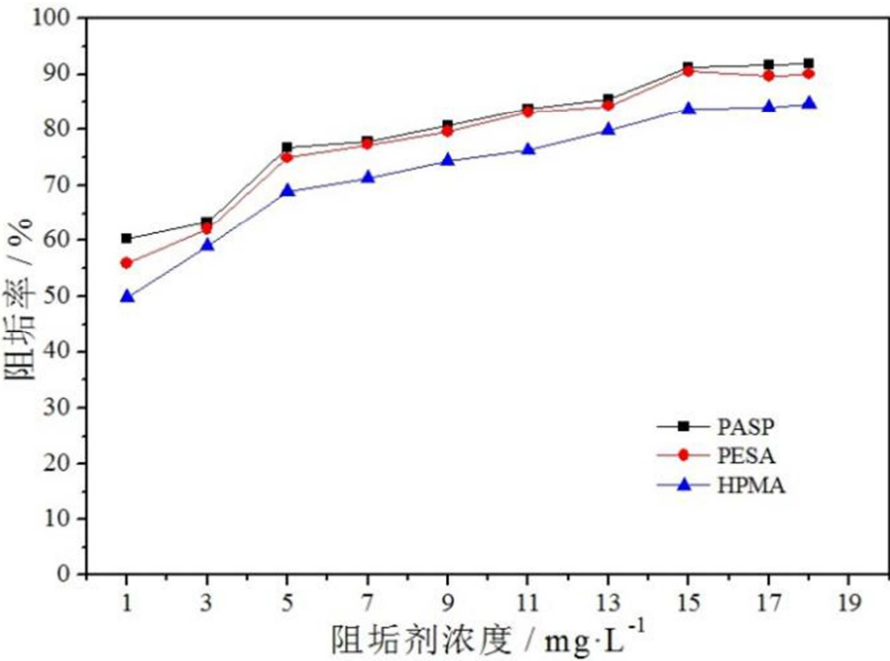


图8 阻垢率与阻垢剂浓度的关系。

结果显示,在该实验条件下,PASP阻垢剂阻垢效果优于PESA和HPMA;随着阻垢剂投加量的增加,阻垢率迅速上升,当投加量大于15mg/L时,阻垢率变化趋于稳定;阻垢剂投加量为15mg/L时,PASP的阻垢率为

91.27%,PESA的阻垢率为90.09%,HPMA的阻垢率为83.67%。在高温环境中,PASP对碳酸钙垢的阻垢效果优于PESA和HPMA,其中HPMA的阻垢效果最差,符合实验结果中阻垢率的变化趋势。

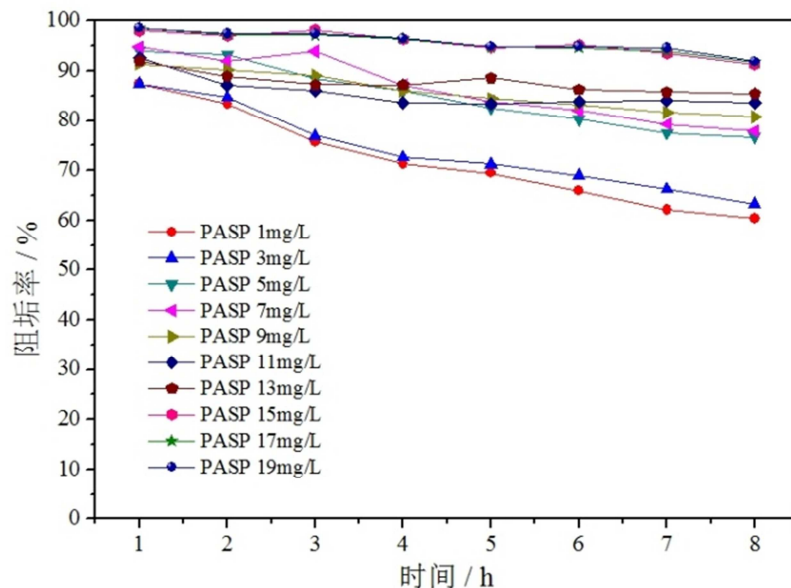


图9 添加PASP时阻垢率随时间的变化关系。

由图9可见,PASP阻垢剂的阻垢率随时间的增长而下降,随浓度的增加而升高;并且在15mg/L浓度时,1h后的阻垢率为60.38%,8h后的阻垢率为91.27%。表明,

PASP阻垢剂可在该地热水中长时间存在,可以有效地起到阻垢的效果。

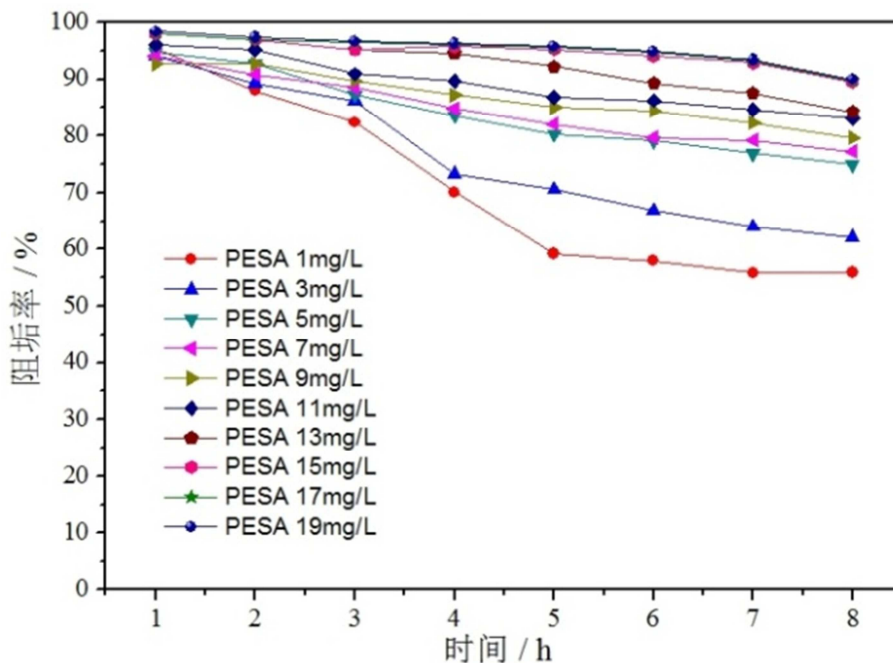


图10 添加PESA时阻垢率随时间的变化关系。

由图10可看出,PESA阻垢剂在1h~8h内,阻垢率随着时间的增长而下降,随着浓度的增加而升高;在8h、1mg/L时的阻垢率为55.95%,低于PASP的60.38%;在8h、

15mg/L时的阻垢率为90.09%,低于PASP的91.27%。表明,该地热水条件下的PESA阻垢剂的阻垢效果弱于PASP阻垢剂。

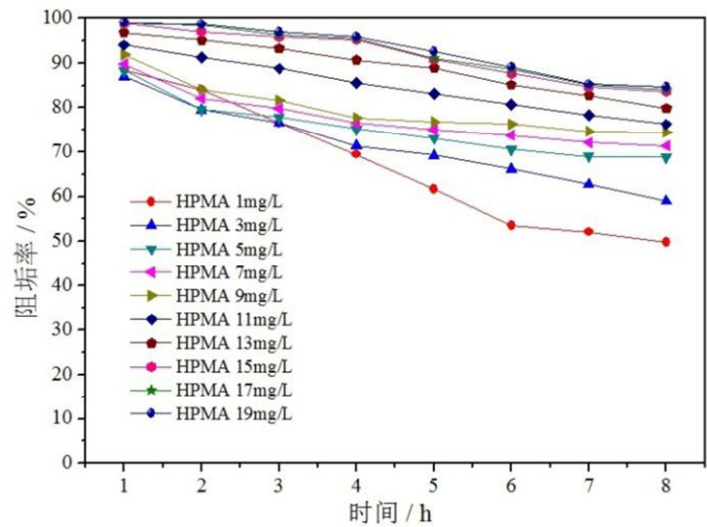
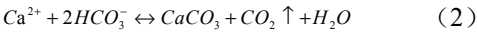
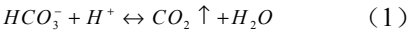


图11 添加HPMA时阻垢率随时间的变化关系。

由图11发现，HPMA阻垢剂的阻垢率随时间的增长而下降，随浓度的增加而升高；在8h、15mg/L时的阻垢率仅为83.67%，远小于PASP和PESA阻垢剂。说明HPMA阻垢剂在高温中的阻垢效果比PASP和PESA阻垢剂差。

(3) 结垢机理

碳酸钙垢的形成是因为流体中钙离子和碳酸根离子的浓度积大于碳酸钙的溶解度，从而使得碳酸钙从溶液中析出，其原理见式（1）和式（2）。



根据式（2）所示，减少水中的钙镁离子，可以使得等式向左进行，从而能促进碳酸钙的溶解；在水垢生成过程中，阻垢剂通过络合增溶、晶格畸变、凝聚与分散等机理，吸附水中钙镁离子于水垢表面，使之不能正常生成而发生畸变，从而起到很好的阻垢效果。

(4) 生物降解性分析

参照《GB/T 21856-2008化学品快速生物降解性二氧化碳产生实验》，对选择的三种绿色环保型阻垢剂PASP、PESA和HPMA的生物降解性进行评价，实验结果如图12所示。

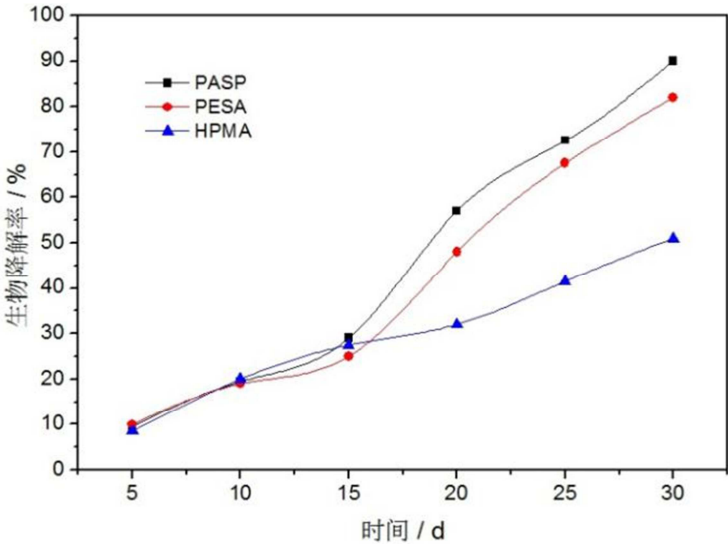


图12 不同阻垢剂生物降解性能评价。

实验结论：PASP和PESA阻垢剂的30 d生物降解率大于理论值的60%，并且10 d的生物降解率大于理论值的10%，为易降解阻垢剂；HPMA阻垢剂的30d生物降解率小于60%，但10 d的生物降解率大于理论值的10%，为可

降解阻垢剂。从生物降解性分析三种阻垢剂，PASP和PESA的生物降解性明显优于HPMA阻垢剂，且PASP的生物降解性优于PESA。

(5) 阻垢剂溶垢效果分析

选取现场管道内的垢样,利用Micro-CT对垢的结构进行分析,如图13所示;加入少量PESA阻垢剂24h后,在Micro-CT下观察垢的形态的变化,如图14所示。结果表明,未加阻垢剂前,垢的结构相对规则,加阻垢剂之后,垢的结构被破坏,孔隙变大,并且结构变得更加松散,阻垢效果明显。

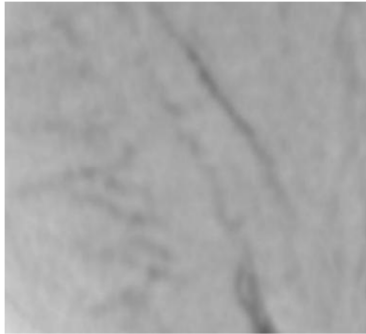


图13 阻垢剂溶解前的图像。

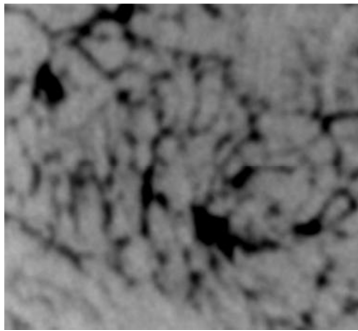


图14 阻垢剂溶解后的图像。

4. 结论

(1) 对地热水进行了水化学分析,水型为Na-HCO₃型;并根据拉申指数和雷兹诺指数对地热水的腐蚀结垢趋势进行了判断,其中 $RI=6.6$, $LI=0.12$,为结垢型流体,结垢程度为轻微。

(2) 利用XRD对垢的成分进行了分析,其中CaCO₃含量大于99%,可认为垢为碳酸钙垢;通过Micro-CT对垢的结构进行了分析,垢中存有大量的缝隙;对比添加阻垢剂前后垢的形态发现,添加阻垢剂后,垢内部的缝隙明显变大,说明添加阻垢剂有明显的效果。

(3) 通过实验进行了阻垢剂的优选,结果表明:PASP具有良好的阻垢效果,在90℃和阻垢剂浓度为15mg/L的条件下,经过8h后,阻垢率可达91.27%;同等条件下PESA的阻垢率为90.09%,HPMA的阻垢率为83.67%。

(4) 对三种绿色环保型阻垢剂的生物降解性进行分析,结果表明,PASP和PESA为易降解阻垢剂,HPMA为可降解阻垢剂;PASP和PESA的生物降解性明显优于HPMA。

(5) 通过对比阻垢剂的阻垢性能、生物降解性以及价格等因素,在90℃实验条件下,选择15mg/L的PESA为适合该水型的最优阻垢剂,能够在较低的成本下取得良

好的阻垢效果,并可在以后的实际生产中进行验证和实际应用。

致谢

本文为国家“外专千人”基金的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] Di Pippo R, Renner J L. Future Energy (Second Edition) [M]. Oxford: Elsevier, 2014. 471-492.
- [2] 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.
- [3] Satman A, Ugur Z, Onur M. The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance [J]. Geothermics, 1999, 28(3):425-444.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 文霞, 韦亚兵. 水解聚马来酸酐的阻垢性能[J]. 精细石油化工, 2006,23(4):51-54.
- [7] 刘蕾. 国内绿色缓蚀阻垢剂的研究进展[J]. 石油化工安全环保技术, 2017,33(3):36-40.
- [8] 刘通, 赵亚杰, 黄华等. 绿色环保型阻垢剂的研究与应用[J]. 石油钻采工艺, 2015,37(6):122-125.
- [9] 曾娟, 余侃萍, 杨国超等. 新型阻垢剂阻垢性能及其应用研究[J]. 矿冶工程, 2013,33(2):56-58,62.
- [10] 陈家驰, 李虎, 罗漫等. 不同阻垢剂的阻垢性能及对CaCO₃晶体影响的研究[J]. 水处理技术, 2017,43(5):76-79.
- [11] 张玉玲, 刘晓冬, 赵彩霞等. 天冬氨酸-苹果酸共聚物与Ca²⁺的络合性能[J]. 精细化工, 2017,34(5):550-554.
- [12] 崔凯, 王良成, 王良璧等. HPMA作用下CaCO₃结垢特性及其对传热的影响[J]. 甘肃科学学报, 2017,29(1):53-59.
- [13] 韩静. 一种新型阻垢剂的合成及反应条件的确定[J]. 辽宁化工, 2017,46(4):332-333.
- [14] 吴坤湖, 李卫平, 刘慧丛等. 模拟地热水环境中304不锈钢管材的结垢与腐蚀电化学行为[J]. 北京科技大学学报, 2009,31(10):1263-1269.
- [15] 徐名捷, 罗楚豪, 李颂哲. 广东丰顺县的地热资源及地热电站[J]. 太阳能学报, 1995,16(1):121-123.
- [16] 周长进, 杨继湘. 广东省丰顺县的地热资源及其开发利用[J]. 自然资源学报, 1992,7(2):152-160.