

重庆主城区钻井地热水结垢及腐蚀趋势研究^①

余 琴^{1,2}, 杨平恒^{1,2}, 程 群³,
张 媚^{1,2}, 谢正兰^{1,2}

1. 西南大学 地理科学学院/三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715;

2. 国土资源部 岩溶生态环境-重庆南川野外基地, 重庆 408435;

3. 重庆市地质矿产勘查开发局 南江水文地质工程地质队, 重庆 401121

摘要: 地热水对金属管道的结垢与腐蚀是其开发利用中常见的技术和环境问题. 该文对重庆主城区 36 口钻井地热水物理化学特征进行分析, 采用指数法判定地热水结垢腐蚀趋势和主要的结垢物, 提出阻垢防腐建议. 结果表明: 理论上大部分钻井地热水有轻微或严重的碳酸钙垢和硫酸钙垢, 无硅酸钙垢形成, 引起结垢的矿物主要为方解石等碳酸盐岩矿物; 大部分钻井地热水对金属设备无腐蚀性. 而实际上, 重庆大部分钻井地热水有轻微的碳酸钙结垢现象, 金属管道有轻微腐蚀, 与指数判断结果并不完全相符. 建议采用流体预处理、阻垢涂层的应用与开发等除垢方法, 选择耐腐蚀的材质、修饰涂层、改变工艺流程等防腐方法.

关键词: 结垢; 腐蚀; 钻井地热水; 重庆

中图分类号: P641

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)10-0095-07

结垢与腐蚀是地热水开发利用中普遍存在的技术和环境问题^[1-3], 研究和分析温泉水的结垢腐蚀趋势, 对温泉水的开发利用具有理论意义和应用价值. 前人对地热水的结垢和腐蚀问题进行了大量的研究, 提出了相应的理论和评价方法. 如雷兹诺(Ryzner)指数^[4-5]、拉申(Larson)指数^[6-7]、朗格利尔(Langlier)指数^[4, 8]、凯迪克(Kiddick)指数^[9]等主要预测指数, 但每一种指数适用范围不同. Arnórsson 等^[10]编制了 WATCH 水化学的处理程序, 对地热水的结垢及沉淀趋势作了预测^[10], 为选择适合与地热流体接触的设备 and 地热能的高效经济利用提供了重要方法.

据初步调查, 重庆已开发的地热钻井中部分热水管道有结垢物, 堵塞管道, 必须定期对地热设备系统进行除垢才能正常运行; 管段内壁也会有腐蚀物产生^[11]. 防垢与防腐已成为重庆地热水利用过程中必须解决的问题. 目前, 对重庆市地热水结垢和腐蚀性趋势的研究较少, 这将难以保证设备连续高效低成本地运行.

本文以重庆钻井地热水为研究对象, 通过分析其基本物理化学特征, 运用朗格利尔指数、雷兹诺指数、石膏和无定形 SiO₂ 饱和指数等分析其结垢腐蚀趋势, 并通过矿物饱和指数判断其主要的结垢矿物, 以期防腐或防垢提供理论依据.

1 研究区概况

重庆主城区包括渝中区、江北区、九龙坡区、南岸区等 9 个区, 面积约为 5 473 km^{2[12]}. 研究区位于背斜向

^① 收稿日期: 2016-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(41103068); 重庆市院士专项(CSTC2013JCYJYS20001); 2014 年度重庆市国土房管科技计划项目(CQGT-KJ-2014056); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2014A016, XDJK2015D022).

作者简介: 余 琴(1990-), 女, 四川遂宁人, 硕士研究生, 主要从事岩溶水文地质研究.

通信作者: 杨平恒, 副教授, 硕士研究生导师.

斜相间分布的平行岭谷区,背斜成山,向斜成谷.总体上呈“一山二槽三岭”或“一山一槽二岭”的地貌景观^[12].

主城区由西向东有温塘峡、观音峡、铜锣峡、南温泉、桃子荡等 5 个背斜.温塘峡背斜为长条形斜歪背斜,构造轴线呈“S”形.观音峡背斜轴线呈 NNE-NS 向展布,背斜岩层倾角东缓西陡,钻井地热水主要分布于两翼.铜锣峡背斜南倾末端与南温泉背斜呈斜鞍相接,为典型的“箱状构造”,岩层东陡西缓.南温泉背斜轴线呈 NNE-SSW 向和向西弯突的弧形展布,东翼缓西翼陡,地热水资源较丰富.桃子荡背斜轴线呈向西微凸的弧形构造,该背斜钻井地热水分布集中,基本位于背斜近轴部,主要位于东温泉镇.

研究区热储构造主要由热储层、热储盖层、热储下部隔水层 2 个部分组成^[12].热储层主要为下三叠统嘉陵江组 2 段(T_{1j}^2),其次为下三叠统嘉陵江组 3 段(T_{1j}^3)、4 段(T_{1j}^4)、三叠系中统雷口坡组(T_2l)、下三叠统嘉陵江组一段(T_{1j}^1).嘉陵江组(T_{1j})灰岩、白云岩、膏盐角砾岩,雷口坡组(T_2l)白云质灰岩和底部翠绿色水云母粘土岩,该两组可溶性碳酸盐岩岩溶管道、溶蚀裂隙发育是本区良好的热储层.热储盖层由上三叠统须家河组(T_3xj)碎屑岩层及侏罗系(J)红色砂、泥岩地层组成^[11].热储下部隔水层主要由下三叠统飞仙关组(T_{1f})碎屑岩夹碳酸盐岩地层组成,其岩性为泥岩、泥质灰岩.

2 研究方法

2.1 结垢和腐蚀趋势评价方法

运用郎格利尔饱和指数(LSI)^[8]、雷兹诺(Ryzner)指数(RI)^[4-5]、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)相对饱和指数($R \cdot S_{\text{石膏}}$)^[4-5,13]、无定形 SiO_2 相对饱和度($R \cdot S_{\text{SiO}_2}$)^[13].本文中用 X, Y, Z, M 分别代表利用 LSI, RI, $R \cdot S_{\text{石膏}}$, $R \cdot S_{\text{SiO}_2}$ 等指数计算出来的值.

2.2 矿物饱和指数法(SI)

SI 可以用来计算深部热储某矿物与水的反应程度^[14-16].本文利用水化学软件 Aquachem5.1 中的 phreeqc 模块计算 SI.

3 分析与讨论

3.1 钻井地热水物理化学特征

图 1 为研究区钻井地热水的水化学三线图.从图 1 中可以看出,除了龙井温泉和海兰云天的水化学分别为 $\text{HCO}_3\text{—Ca} \cdot \text{Mg}$ 和 $\text{Ca—HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$ 外,其他所有钻井地热水水化学类型为 $\text{SO}_4\text{—Ca} \cdot \text{Mg}$ 或 $\text{SO}_4\text{—Ca}$ 型.钻井地热水物理化学指标为评价腐蚀结垢趋势的重要参数.大部分地热水的温度属中低温弱碱性地热水^[11].由于热储层中硬石膏和石膏的溶滤作用^[15],钻井地热水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 较高;受同离子抑制效应^[15-16]的影响, HCO_3^- 较低.大部分钻井地热水 Cl^- 也较低.其中, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- 为主要的结垢性化学组分; Cl^- , SO_4^{2-} 为主要的腐蚀性化学组分^[13],因此研究区地热水存在结垢或腐蚀的可能.

3.2 结垢趋势分析

本文根据有关规范和地热利用经验^[1],对研究区地热流体的碳酸钙、硫酸钙和硅酸盐垢进行评价.表 1 为研究区钻井地热水结垢及腐蚀性趋势评价结果.

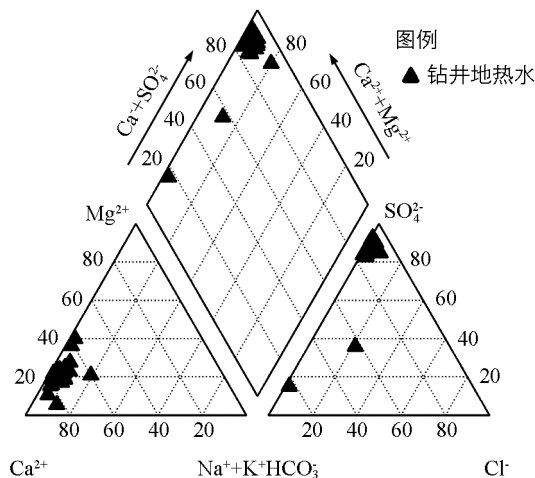


图 1 重庆主城区钻井地热水 Piper 图

表 1 重庆钻井地热水结垢和腐蚀趋势

取样点	Cl ⁻ / %	温度	碳酸钙垢和腐蚀									硫酸钙结垢			硅酸盐垢		
			Kc	Y ¹	结垢趋势	Ke	Y ²	结垢趋势	pHs	X	结垢趋势	lgK _{石膏}	Z	结垢趋势	T	M	结垢趋势
步云山庄	0.4	90.5	2	5.5	结垢中等	2.6	6.7	结垢轻微	6.8	0.7	轻微结垢	5.6	1.1	可能结垢	305.7	0.1	无硅酸垢
颐尚温泉	0.3	104.0	1.9	4.8	结垢严重	2.6	6.3	结垢轻微	6.6	1.1	严重结垢	5.7	2.6	可能结垢	313.2	0.1	无硅酸垢
梨树湾温泉	0.8	134.6	1.6	4.5	结垢严重	2.5	6.4	结垢轻微	6.2	1	严重结垢	5.7	2.5	可能结垢	330.2	0.1	无硅酸垢
天赐温泉	0.4	125.6	1.6	4.6	结垢严重	2.6	6.4	结垢轻微	6.4	1.1	严重结垢	5.7	2.4	可能结垢	325.2	0.1	无硅酸垢
陶家温泉	0.3	118.4	1.7	4.4	结垢严重	2.6	6.2	结垢轻微	6.4	1.2	严重结垢	5.7	2.5	可能结垢	321.2	0.2	无硅酸垢
贝迪温泉	0.5	123.8	1.7	4.4	结垢严重	2.6	6.3	结垢轻微	6.4	1.2	严重结垢	5.7	2.6	可能结垢	324.2	0.2	无硅酸垢
华岩温泉	0.6	122.0	1.7	4.5	结垢严重	2.6	6.3	结垢轻微	6.5	1.2	严重结垢	5.7	2.5	可能结垢	323.2	0.1	无硅酸垢
小南海温泉	0.6	131	1.6	4.5	结垢严重	2.5	6.4	结垢轻微	6.4	1.1	严重结垢	5.7	2.1	可能结垢	328.2	0.2	无硅酸垢
中安翡翠湖	0.2	125.6	1.6	4.5	结垢严重	2.6	6.4	结垢轻微	6.4	1.1	严重结垢	5.7	2.3	可能结垢	325.2	0.2	无硅酸垢
龙门桥 2#	2.2	125.6	1.6	4.7	结垢严重	2.6	6.6	结垢轻微	6.4	1.1	严重结垢	5.6	1.1	可能结垢	325.2	0.1	无硅酸垢
龙景温泉	1.2	76.1	2.2	6.2	结垢轻微	2.6	7.0	轻微腐蚀	7.2	0.9	轻微结垢	—	—	可能结垢	297.7	0.3	无硅酸垢
统景 1 号	1.9	118.4	1.7	4.4	结垢严重	2.6	6.2	结垢轻微	6.5	1.3	严重结垢	5.6	2.0	可能结垢	321.2	0.2	无硅酸垢
统景 2 号	2.0	127.4	1.6	3.9	结垢严重	2.6	5.8	结垢中等	6.4	1.8	严重结垢	5.6	2.1	可能结垢	326.2	0.2	无硅酸垢
统景 3 号	1.7	118.4	1.7	4.6	结垢严重	2.6	6.4	结垢轻微	6.4	1.2	严重结垢	5.6	1.4	可能结垢	321.2	0.1	无硅酸垢
迁移井	2.3	120.2	1.7	4.3	结垢严重	2.6	6.2	结垢轻微	6.4	1.4	严重结垢	5.6	1.7	可能结垢	322.2	0.2	无硅酸垢
铜锣峡温泉	2.8	105.8	1.8	5.0	结垢严重	2.6	6.5	结垢轻微	6.6	0.8	轻微结垢	5.7	2.5	可能结垢	314.2	0.2	无硅酸垢
望江温泉	3.1	105.8	1.8	5.1	结垢中等	2.6	6.6	结垢轻微	6.5	0.7	轻微结垢	5.7	2.0	可能结垢	314.2	0.2	无硅酸垢
南山温泉	2.9	100.4	1.9	4.2	结垢严重	2.6	5.6	结垢中等	6.7	1.7	严重结垢	5.7	2.5	可能结垢	311.2	0.2	无硅酸垢
澄江温泉	1.1	95.0	2.0	5.0	结垢严重	2.6	6.3	结垢轻微	6.7	1	严重结垢	5.6	1.6	可能结垢	308.2	0.1	无硅酸垢
青木关温泉	0.3	98.6	1.9	5.2	结垢中等	2.6	6.6	结垢轻微	6.6	0.9	轻微结垢	5.5	1.1	可能结垢	310.2	0.1	无硅酸垢
海兰云天	20.8	105.8	1.8	7.3	轻微腐蚀	2.6	8.8	严重腐蚀	7.2	-0.2	腐蚀趋势	—	—	可能结垢	314.2	0.2	无硅酸垢
融侨温泉	1.9	125.6	1.6	4.4	结垢严重	2.6	6.3	结垢轻微	6.4	1.3	严重结垢	5.7	2.2	可能结垢	325.2	0.1	无硅酸垢
东方温泉	1.8	134.6	1.6	4.2	结垢严重	2.5	6.0	结垢轻微	6.2	1.3	严重结垢	5.6	2.3	可能结垢	330.2	0.2	无硅酸垢
鹿角温泉	7.7	122	1.7	4.6	结垢严重	2.6	6.5	结垢轻微	6.5	1.1	严重结垢	5.7	1.8	可能结垢	323.2	0.2	无硅酸垢
南泉天之泉	2.2	113.0	1.8	4.8	结垢严重	2.6	6.5	结垢轻微	6.5	1.1	严重结垢	5.7	1.5	可能结垢	318.2	0.2	无硅酸垢
南温泉 2 号井	2.4	107.6	1.8	4.4	结垢严重	2.6	6	结垢中等	6.6	1.5	严重结垢	6.6	0.2	无石膏垢	315.2	0.2	无硅酸垢
小泉 1 号	0.9	111.2	1.8	4.4	结垢严重	2.6	6	结垢中等	6.4	1.4	严重结垢	5.635	1.83	可能结垢	317.2	0.2	无硅酸垢
小泉 4 号	0.9	113.0	1.8	4.5	结垢严重	2.6	6.1	结垢轻微	6.4	1.3	严重结垢	5.635	1.9	可能结垢	318.2	0.1	无硅酸垢
华馨温泉	1.5	104.0	1.9	4.5	结垢严重	2.6	6	结垢轻微	6.5	1.2	严重结垢	5.695	2.6	可能结垢	313.2	0.2	无硅酸垢
南二井	1.7	107.6	1.8	4.7	结垢严重	2.6	6.3	结垢轻微	6.5	1.1	严重结垢	5.685	2.3	可能结垢	315.2	0.2	无硅酸垢
东泉热洞	0.7	124.7	1.6	4.3	结垢严重	2.6	6.2	结垢轻微	6.4	1.3	严重结垢	5.675	2.5	可能结垢	324.7	0.2	无硅酸垢
东泉成德	0.7	130.1	1.6	4.2	结垢严重	2.5	6.1	结垢轻微	6.4	1.4	严重结垢	5.69	2.6	可能结垢	327.7	0.2	无硅酸垢
东泉八一	0.6	125.6	1.6	4.1	结垢严重	2.6	5.9	结垢中等	6.4	1.5	严重结垢	5.685	2.7	可能结垢	325.2	0.2	无硅酸垢
天之泉	0.6	125.6	1.6	4.4	结垢严重	2.6	6.3	结垢轻微	6.4	1.2	严重结垢	5.67	2.6	可能结垢	325.2	0.2	无硅酸垢
威特卡丝	0.6	125.6	1.6	4.6	结垢严重	2.6	6.4	结垢轻微	6.4	1	严重结垢	5.66	2.6	可能结垢	325.2	0.2	无硅酸垢
东泉民航	0.7	122.0	1.7	3.9	结垢严重	2.6	5.8	结垢中等	6.4	1.7	严重结垢	5.695	2.5	可能结垢	323.2	0.2	无硅酸垢

注: Cl⁻ 为毫克当量百分数; 温度单位为 ℉; Kc 为与温度有关的平衡常数和活动系数的复杂常数^[4-5,17]; Ke 为常数, 当 TDS 为 200~6 000 mg/L, 温度 >100 ℃ 取 1.8, 温度 <50 ℃ 取 2.6^[4-5,17]; Y¹, Y² 分别为常数取 Kc, Ke 时的饱和指数^[4-5,17]; pHs 为根据公式计算出的 pH 值; lgK_{石膏} 为石膏的溶解度积的对数; T 为地热水的绝对温度^[4-5,17]; —表示未测。

当地热水中 Ca²⁺ 与 HCO₃⁻ 的乘积超过 CaCO₃ 的溶解度积时, 溶液中 CaCO₃ 析出, 形成碳酸钙垢^[1]. 根据 LSI 算出研究区步云山庄、龙景温泉、铜锣峡温泉、望江温泉、青木关温泉等钻井地热水的 X 分别为 0.7, 0.9, 0.8, 0.72, 0.9, 均小于 1, 热水轻微结垢; 其余钻井地热水 X > 1, 结垢趋势严重(表 1). 研究区 Cl⁻ 毫克当量百分数介于 0.2%~20.8% 之间(表 1), 均小于 25%, 故不适合选用拉申指数(LS)^[13] 而适合选用 RI 判断其结垢性. 根据 RI¹ 算出研究区步云山庄、望江温泉、青木关温泉等钻井地热水的 Y¹ 值分别为 5.5, 5.1, 5.2(表 1), 介于 5~6, 结垢中等; 东泉民航的 Y¹ 值为 3.9(<4), 结垢非常严重; 龙景温泉的 Y¹ 值为 6.2, 轻微结垢; 其余钻井地热水 Y¹ 值介于 4.2~5.0 之间, 结垢严重. 根据 RI² 算出龙景温泉、海兰云天的 Y² 值分别为 7.0, 8.8(>7), 不结垢; 统景 2 号、南温泉 2 号、小泉 1 号、东泉八一、东泉民航的

Y^2 值分别为 5.8,6.0,6.0,5.9,5.8(表 1), 介于 5~6 之间, 结垢中等, 其余钻井地热水 Y^2 值介于 6.0~7.0 之间, 结垢轻微. 当地热水中 CaSO_4 活度积超过石膏的溶解度积时, 石膏沉积^[17]. 南温泉 2 号井 Z 为 0.2(<1), 不会造成石膏垢; 龙井温泉和海兰云天由于其 TDS 值太低, 未测出; 其余钻井地热水 Z 均超过 1(表 1), 可能结垢. 通常, 硅酸盐垢中含有 40%~50% 的 SiO_2 , 25%~30% 的铝和含铁氧化物, 10%~20% 的钠化合物^[18]. 研究区钻井地热水 M 值介于 0.1~0.3 之间(表 1), 均小于 1, 故无硅酸盐垢生成.

大部分钻井地热水有结垢的趋势, 主要为碳酸钙和硫酸钙垢, 无硅酸盐垢形成.

3.3 主要结垢物

通常主要结垢物为动力活跃、形成组分来源丰富且能够大量形成的矿物^[17]. 表 2 为重庆钻井地热水 SI 计算结果.

表 2 重庆主城区钻井地热水矿物饱和指数结果

取样点	硬石膏	方解石	玉髓	白云石	萤石	针铁矿	石膏	岩盐	赤铁矿	黄铁矿	石英
步云山庄	-0.5	0.7	0.0	1.4	0.0	9.3	-0.4	-9.3	20.6	-102.8	0.4
颐尚温泉	-0.1	1.0	0.0	1.6	0.2	9.2	0.0	-9.3	20.4	-109.2	0.4
梨树湾温泉	0.0	0.8	-0.1	1.3	0.1	8.1	0.0	-8.4	18.4	-108.2	0.3
天赐温泉	-0.1	0.9	-0.1	1.4	0.2	9.0	0.0	-8.5	20.1	-108.7	0.3
陶家温泉	-0.1	1.1	0.0	1.7	0.4	9.0	0.0	-9.0	20.0	-110.8	0.4
贝迪温泉	-0.1	1.0	0.0	1.7	0.2	9.1	0.0	-8.5	20.3	-110.7	0.3
华岩温泉	-0.1	1.0	-0.1	1.7	0.2	9.1	0.0	-8.1	20.2	-112.0	0.3
小南海温泉	-0.1	0.9	0.0	1.4	0.2	9.0	-0.1	-8.3	20.1	-109.7	0.3
中安翡翠湖	-0.1	1.0	0.0	1.6	0.1	8.6	-0.1	-9.3	19.2	-110.5	0.4
龙门桥 2#	-0.4	1.0	-0.1	1.7	0.2	8.2	-0.3	-8.0	18.4	-112.1	0.3
龙井温泉	-2.1	1.0	0.4	1.9	-1.3	7.9	-1.9	-9.9	17.8	-115.1	0.8
统景 1 号	-0.2	1.1	0.1	1.9	0.2	7.6	-0.1	-7.6	17.4	-114.5	0.4
统景 2 号	-0.1	1.5	0.0	2.7	0.3	—	-0.1	-7.6	—	—	0.4
统景 3 号	-0.3	1.0	-0.1	1.7	0.0	7.5	-0.3	-7.9	17.1	-111.7	0.3
迁移井	-0.2	1.2	0.0	2.2	0.2	7.2	-0.2	-7.6	16.4	-116.5	0.4
铜锣峡温泉	-0.2	0.8	0.1	1.4	0.3	7.8	0.0	-7.3	17.7	-105.7	0.5
望江温泉	-0.2	0.7	0.0	1.1	0.3	7.0	-0.1	-7.4	16.0	-103.6	0.4
南山温泉	-0.2	1.6	0.2	2.9	0.4	8.5	0.0	-7.3	19.0	-122.2	0.5
澄江温泉	-0.4	1.0	0.0	1.7	0.1	7.5	-0.2	-8.6	17.1	-109.8	0.4
青木关温泉	-0.5	0.8	0.0	1.2	-0.4	8.3	-0.3	-9.4	18.7	-105.7	0.4
海南云天	-1.7	-0.2	0.0	-1.2	-0.4	7.7	-1.5	-8.5	17.4	-99.8	0.4
融侨温泉	-0.1	1.1	-0.1	1.9	0.1	9.1	-0.1	-7.7	20.3	-113.2	0.3
东方温泉	-0.1	1.1	0.0	1.9	0.3	8.8	-0.1	-7.7	19.7	-113.4	0.3
鹿角温泉	-0.2	1.0	0.1	1.8	0.1	8.5	-0.1	-6.5	19.1	-112.9	0.5
南泉天之泉	-0.3	1.0	0.1	1.7	0.1	8.3	-0.2	-7.8	18.7	-109.9	0.5
南温泉 2 号	-0.3	1.4	0.0	2.5	0.1	—	-0.2	-7.7	—	—	0.4
小泉 1 号	-0.3	1.3	0.2	2.3	0.1	8.4	-0.1	-8.4	19.0	-114.5	0.5
小泉 4 号	-0.2	1.2	0.0	2.1	0.1	8.4	-0.1	-8.4	18.9	-112.8	0.3
华馨温泉	-0.1	1.1	0.1	1.6	0.5	7.8	0.0	-7.8	17.6	-111.3	0.5
南二井	-0.2	1.0	0.1	1.7	0.3	7.4	0.0	-7.8	17.0	-110.3	0.5
东泉热洞	-0.1	1.1	0.1	2.0	0.2	8.2	0.0	-8.4	18.6	-114.2	0.4
东泉成德	0.0	1.2	0.1	2.1	0.1	7.6	0.0	-8.4	17.4	-116.2	0.4
东泉八一	0.0	1.3	0.1	2.1	0.2	7.9	0.0	-8.4	18.0	-117.6	0.4
天之泉	-0.1	1.0	0.1	1.7	0.2	7.4	0.0	-8.4	17.0	-111.9	0.5
威特卡丝	-0.1	0.9	0.1	1.4	0.2	8.3	0.0	-8.5	18.8	-108.6	0.4
东泉民航	-0.1	1.5	0.1	2.6	0.3	—	0.0	-8.3	—	—	0.5

注：—表示未测.

从表 2 中可以发现针铁矿、赤铁矿等部分次生矿物明显过饱和,但地热水中 Fe 和 SiO₂ 比例都比 Ca²⁺ 低^[11],对结垢的影响较小.硬石膏、石膏、岩盐、黄铁矿等饱和指数小于 0,溶液未饱和,无法结垢.玉髓的饱和指数在-0.1~0.4 之间,介于过饱和与未饱和之间.方解石、白云石、石英饱和指数超过 0,溶液过饱和.石英虽处于过饱和状态,但由于石英只有在高温状态下迅速蒸发并以一定速率产生无定形 SiO₂ 且随后冷却才有可能出现沉淀^[17],因此其发生结垢缓慢.研究区主要的岩石为灰岩,引起结垢的主要矿物为方解石等碳酸盐岩矿物.其中,对统景迁移井钻井地热水进行观测,发现池壁有乳白色沉积,经 SEM(扫描电镜)和 EDS(X 射线能谱仪)分析为碳酸盐岩矿物(相关成果未发表),与采用饱和指数法判断得出的引起结垢的矿物相一致.

3.4 腐蚀趋势分析

图 2(a)为统景迁移井地热水对金属管道的腐蚀状态,图 2(b)为统景迁移井管道流出的地热水中携带的金属管内壁物质,经过 EDS 和 SEM 初步判定为含铁的化合物等腐蚀产物(相关成果未发表),表明地热水对金属管道具有轻微的腐蚀性,与采用 RI 和 LSI 判断结果不符,可能是由于采用 RI 和 LSI 判断时未考虑 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等腐蚀性化学成分和垢下腐蚀的影响^[13,17,19].因此,需要进一步对公式进行改进或提出适合研究区的新的评价方法.

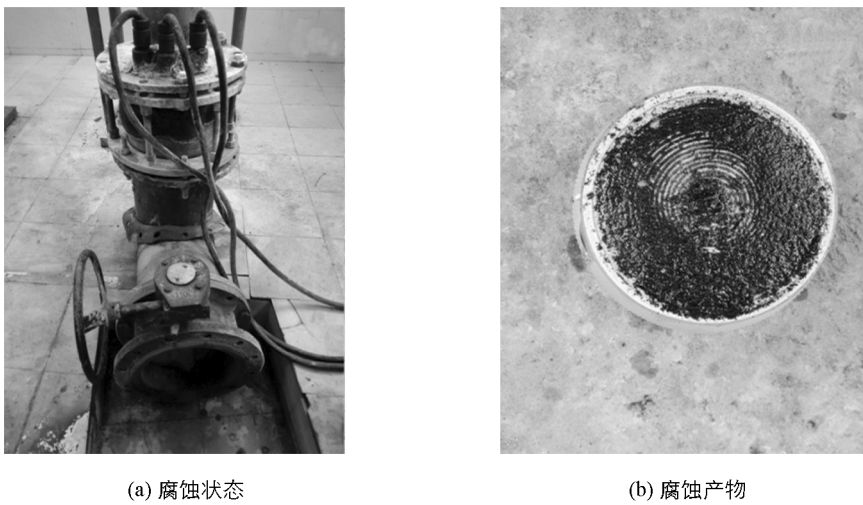


图 2 统景迁移井对管道的腐蚀状态(a)及腐蚀产物(b)

3.5 阻垢防腐建议

地热水在进入系统之前,对其进行盐酸酸化、离子交换和吸附作用等预结晶沉淀和过滤^[20]处理;复合图层的应用与开发,需关注涂层与基底的结合力等实际问题;使用直接接触换热器和电潜泵等增加系统压力,还应避免由此引发的腐蚀恶化和系统能耗增加等问题;注重有效的防垢技术开发.控制地热水的结垢,除了注重阻垢方法的使用和研究外,还应进行阻垢机理研究.

对于还未建立的地热水系统,选择 PVC-U 塑料管等耐腐蚀材质^[21].对于已建项目,可以在金属基底上修饰涂层或建立地热原水→除砂器→曝气除铁器→除氧器→水箱→热水泵→供水管网工艺流程^[20];另外加强阴极保护^[22]也不失为一种控制地热水腐蚀的重要方法.

腐蚀和结垢的关系密切,难以分开来单独进行研究.一方面,某些方法有可能既适用于防腐也适用于阻垢,如涂层的应用;另一方面,某些除垢(防腐)措施也可能增强腐蚀(结垢)性^[20].因此,必须同时兼顾除垢防腐效应,并注重多种方法同时应用.

4 结 论

1) 采用 LSI 判断出大部分钻井地热水存在轻微碳酸钙垢, 利用 RI^1 判断出大部分钻井地热水碳酸钙垢严重; 利用 RI^2 判断出大部分钻井地热水碳酸钙垢轻微. 利用 $R \cdot S_{石膏}$ 判断出除南温泉 2 号井外, 其余钻井地热水可能存在硫酸钙垢. 判断出钻井地热水均无硅酸钙垢形成. 因此, 理论上重庆大部分钻井地热水有轻微或严重的结垢性, 主要表现为碳酸钙垢和硫酸钙垢. 通过 SI 判断出引起结垢的主要矿物为方解石等碳酸盐岩矿物.

2) 采用 LSI 和 RI 判断出除龙景温泉和海兰云天外, 其余钻井地热水对金属设备均无腐蚀性, 可能是受碳酸钙和硫酸钙保护膜的影响. 因 LSI 和 RI 判断腐蚀性时未考虑 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等腐蚀性化学组分的影响, 有可能与实际腐蚀情况存在偏差, 需要进一步对公式进行改进或提出适合研究区的新的评价方法.

3) 针对研究区结垢腐蚀问题, 本文分别提出进行预结晶沉淀及过滤处理、阻垢涂层的应用与开发等除垢方法和选择耐腐蚀的材质、修饰涂层、改变工艺流程等防腐方法. 同时, 还应兼顾除垢防腐效应, 并注重多种方法同时应用.

参考文献:

- [1] 蔡义汉. 地热直接利用 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2004.
- [2] 邵 昆. 地热水开发利用中的管道腐蚀及其控制 [J]. 管道技术与设备, 2009(2): 52—59.
- [3] LIU Ming-yan, ZHU Jia-ling. Progress of Corrosion and Fouling Prevention in Utilization of Geothermal Energy [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(5): 1120—1123.
- [4] PATZAY G, STAHL G, KARMAN F H, et al. Modeling of Scale Formation and Corrosion from GWater [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(1/2): 137—147.
- [5] 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(70): 17—28.
- [6] 王延欣, 刘世良, 边庆玉, 等. 甘孜地热井结垢分析及防垢对策 [J]. 新能源进展, 2015, 3(3): 202—206.
- [7] KLAPPER H S, BÄßLER R, SOBETZKI J, et al. Corrosion Resistance of Different Steel Grades in the Geothermal Fluid of Molasse Basin [J]. Materials and Corrosion, 2013, 64(9): 764—771.
- [8] LANGELIER W F. Chemical Equilibrium in Water Treatment [M]. Washington D C: AWWA, 1946.
- [9] KIDDICK T M. The Mechanism of Corrosion of WP [J]. Water Work Sand Sewerage, 1944, 91: 133—138.
- [10] ARNÓRSSON S, SIGURDSSON S, SVAVARSSON H. The Chemistry of Geothermal Waters in Iceland. I. Calculation of Aqueous Speciation from 0 °C to 370 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(9): 1513—1532.
- [11] 杨华林, 徐太国. 重庆—中国温泉之都地热资源地质勘查报告 [R]. 重庆: 重庆市人民政府, 2010.
- [12] 程 群, 杨华林, 曾 敏. 重庆市主城区岩溶地热水资源的形成与保护 [J]. 中国岩溶, 2015, 34(3): 217—227.
- [13] 韦梅华, 田延山, 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] 唐 辉, 陈 洁, 钱 会. 饱和指数在水—岩作用研究中的应用及其灵敏度分析 [J]. 水资源与水工程学报, 2012, 23(6): 180—183.
- [15] 杨 雷, 肖 琼. 重庆市温塘峡背斜地下热水水文地球化学特征研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [16] 王秀兰, 王计堂. 东山岩溶地热水资源特征及变化分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32(3): 98—101.
- [17] 韦梅华. 四川省康定地区地热水结垢趋势分析 [D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
- [18] 陈园园, 王宝辉, 隋 欣. 三元复合驱硅酸盐垢的影响因素及结垢机理研究 [J]. 油田化学, 2010, 27(4): 449—452.
- [19] MORA-MENDOZA J L, CHACON-NAVA J G, ZAVALA-OLIVARES G, et al. Influence of Turbulent Flow on The-

- localized corrosion Processes of Mild Steel with Inhibited Aqueous CO₂ Systems [J]. Corrosion, 2002, 58(7): 608—619.
- [20] 刘明言, 朱家玲. 地热能利用中的防腐防垢研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(5): 1120—1123.
- [21] 刘炳伟. 锅炉钢材腐蚀破坏及机理研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [22] 赵义靖. 低温热水锅炉腐蚀原因及防治措施 [J]. 山西焦煤科技, 2008(1): 23—27.

Research of the Scaling and Corrosion Tendency of Geothermal Well Waters in the Main Urban Area of Chongqing

YU Qin^{1,2}, YANG Ping-heng^{1,2}, CHENG Qun³,
ZHANG Mei^{1,2}, XIE Zheng-lan^{1,2}

1. School of Geographical Sciences, Southwest University / Key Laboratory of Eco-Environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400715, China;
2. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-Environments at Nanchuan in Chongqing, Nanchuan Chongqing 408435, China;
3. Nanjiang Hydrogeology and Engineering Geology Team of Chongqing Bureau of Geology and Mineral Resources, Chongqing 401121, China

Abstract: Scaling and corrosion of metal equipment are a common environmental and technical problem in the development and utilization of geothermal waters. The physical and chemical properties of a total of 36 geothermal well waters in the main urban area of Chongqing were analyzed, and based on the results the scaling and corrosion tendency of the geothermal well waters and their the chief scale products were calculated and determined with the index method. Theoretically, most of the geothermal well waters had slight or serious scaling. The main precipitated scaling matters were calcium carbonate and calcium sulfate, without calcium silicate formation. Carbonate minerals, such as calcite, were responsible for the scaling. Most of the geothermal well waters were noncorrosive to metal equipment. But actually, most of the geothermal well waters had slight calcium carbonate scaling, and were slightly corrosive to metal pipes, a fact which did not agree with the results judged with the index method. It is recommended that such descaling methods as pretreatments of geothermal well waters and application of coating layers, and such anticorrosive methods as selection of corrosion-resistant materials, coating layers and improvement of process should be adopted, preferably in combination.

Key words: scaling; corrosion; geothermal well water; Chongqing

责任编辑 夏 娟
崔玉洁

