

化学刺激技术在增强型地热系统中的应用: 理论、实践与展望

刘明亮¹, 庄亚芹², 周超², 朱明成³, 张灿海³, 朱永强⁴,
谭龙⁴, 骆进⁴, 郭清海²

(1. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院,
湖北 武汉 430074; 3. 国家电力投资集团黄河上游水电开发有限责任公司, 青海 西宁 810008;
4. 中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:干热岩作为清洁的可再生能源是地热能未来开采和利用中最具潜力的部分,具体的开发工程技术称为增强型地热系统(EGS, Enhanced Geothermal System)。化学刺激技术作为水力压裂的一种辅助方法,具有成本低、风险小的特点,在完善储层改造方面具有重要作用。综述了国内外 EGS 关于化学刺激研究的相关文献,介绍了化学刺激技术的理论基础及常用的几种化学刺激剂(传统酸、缓速酸、螯合剂和 CO₂ 化学刺激剂),并对世界上仅有的几个使用化学刺激技术的 EGS 工程(美国 Fenton Hill 和法国 Soultz 干热岩项目)进行了介绍和总结,在此基础上提出了化学刺激剂在增强型地热系统中的研究建议及应用展望,以期为中国未来 EGS 的科学研究和项目实施提供参考。

关键词:增强型地热系统;化学刺激;储层改造;土酸;缓速酸;螯合剂;干热岩;水力压裂

中图分类号:P314.2;TK521

文献标志码:A

Application of Chemical Stimulation Technology in Enhanced Geothermal System: Theory, Practice and Expectation

LIU Ming-liang¹, ZHUANG Ya-qin², ZHOU Chao², ZHU Ming-cheng³, ZHANG Can-hai³,
ZHU Yong-qiang⁴, TAN Long⁴, LUO Jin⁴, GUO Qing-hai²

(1. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;
2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;
3. Huanghe Hydropower Development Co., Ltd., State Power Investment Corporation, Xining 810008,
Qinghai, China; 4. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: As a clean and renewable energy, hot dry rocks are the most potential part of exploiting and utilizing in the future, and the engineering technology of exploiting hot dry rock is called enhanced geothermal system. As a supplementary method of hydrofracture, chemical stimulation technology has the characteristics of low cost and risk, and plays a very important role in optimizing reservoir reform. Some related literatures at home and abroad about chemical stimulation technology in enhanced geothermal system (EGS) were reviewed, and the theoretical basis of chemical stimulation technology and several common chemical stimulants (conventional acid, retarded acid, chelating agent and CO₂ chemical stimulants) were presented. In addition,

收稿日期:2016-01-21

基金项目:国家电力投资集团科技项目(2015-138-HHS-KJ-X);国家自然科学基金项目(41572335)

作者简介:刘明亮(1989-),男,湖北安陆人,工学博士研究生,E-mail:179169476@qq.com。

通讯作者:郭清海(1978-),男,内蒙古丰镇人,教授,博士研究生导师,理学博士,E-mail:qhguo2006@gmail.com。

the only EGS projects (Fenton Hill in America and Soultz in France) applying chemical stimulation technology in the world were introduced and summarized. On this basis, several suggests and expectations about chemical stimulation in EGS were also proposed, hoping to provide a reference for the scientific research and project implementation of EGS in China.

Key words: enhanced geothermal system; chemical stimulation; reservoir reform; mud acid; retarded acid; chelating agent; hot dry rock; hydrofracture

0 引言

近年来,随着全球化石燃料总量的加速减少及其开发利用所带来的环境污染日益加剧,发展可再生能源的呼声日益高涨。地热能由于其具有清洁、可再生和分布广泛等特点,成为最具开发潜力的新型能源之一。目前,地热资源的开发大部分都是利用水热型地热资源进行发电。尽管地热发电的发展很快^[1],但仅依靠开发传统的水热系统很难超越其他类型的新能源(如太阳能、风能)^[2]。干热岩型地热系统作为地热能的另外一种类型,可以从得到的能量约为存在于水热系统中可供利用能量的 100~1 000 倍^[3]。据麻省理工学院(MIT)2006 年报告,只要开发 3~10 km 深度段 2% 的干热岩资源储量,就将达到 200×10^{18} EJ,是美国 2005 年全年能源消耗总量的 2 800 倍。2011 年,中国科学院地质与地球物理研究所计算中国大陆地区 3~10 km 深度段干热岩型地热资源为 2.09×10^7 EJ,如果按 2% 的可开采资源量计算,也达到 4.2×10^5 EJ,是中国大陆 2010 年能源消耗总量的 4 400 倍^[4-5]。由此可见,干热岩的开发是解决全球能源枯竭的必然趋势^[6]。

干热岩是藏于距地表 3~10 km 深度段,温度为 150 °C~650 °C,没有水或蒸汽的致密岩体^[7]。干热岩的热能赋存于各种变质岩或结晶岩类岩体,较常见的岩石有黑云母片麻岩、花岗岩、花岗闪长岩等。由于干热岩天然热储层裂隙网络的水力联系较差,无法经济地提取地热能,所以干热岩的开发必须建立增强型地热系统(EGS, Enhanced Geothermal System)。增强型地热系统即是采用人工手段在干热岩中建立高渗透性的人工储层,然后注入低温流体介质,置换干热岩中的热能,热流体开采出来后用于地面发电^[4]。

决定 EGS 成功与否的关键技术是储层激发,它直接关系到 EGS 的开发成本和寿命。储层激发的目的是在低渗透性岩石中建立大体积的储水层,通过打开原有天然裂隙或新裂隙,使注入井和生产井系统进行适当的连通。常用的储层激发方法有水力

刺激、热刺激和化学刺激^[8-10]。水力刺激又称水力压裂,是通过井筒向地层泵入高压流体,从而使地层张开、错动形成高导流能力的裂缝或自支撑的裂缝网络^[11],目前在石油工业和 EGS 中应用广泛。热刺激是通过注入低温流体使高温地层岩体发生收缩达到形成裂缝的目的,单纯的热刺激较少,均是与其他刺激方法联合使用^[12-13]。化学刺激主要是以低于地层破裂压力的注入压力向井附近热储层裂隙注入化学刺激液,依靠其溶蚀作用使矿物溶解来增加地层的渗透性,最早应用于油气产业。本文详细阐述了化学刺激技术的理论基础,并基于国内外有限的文献对世界上仅有的几个应用了化学刺激技术的 EGS 工程进行了简介;在此基础上,提出并讨论了在 EGS 工程实践中运用化学刺激技术时面临的难题,以期为中国 EGS 研究和工程实施提供参考。

1 化学刺激技术的背景知识

1.1 化学刺激技术的发展

化学刺激技术最早应用在油气工程中,通过增强或者恢复储层渗透能力,提高石油和天然气的产量^[14-15]。此后,在地热井的钻探过程中,由于钻井泥浆和岩屑及碳酸钙、石英等剥落物填充地层裂缝,容易造成近井口地层阻塞即地层损害,减少了热水的提取量^[16-20]。为了增加或恢复热储层的孔隙度和渗透率,学者尝试将化学刺激技术应用于地热井中来移除地层损害。具体原理为:当化学刺激剂注入到热储层中,与接触到的岩石矿物发生溶蚀反应;随着刺激剂的持续注入,当井孔附近的岩石矿物完全溶解以后,酸性流体保持其溶蚀能力,反应开始向远离井孔区域移动,由此增加热储层的孔隙度和渗透率^[21]。一般情况下,溶蚀作用反应较快,化学刺激剂的浓度快速降低,溶液中离子浓度急速增加,在远离井孔区域几米处很容易形成次生矿物沉淀。为了防止此类现象的发生和增加化学刺激剂的有效半径,可以通过改变化学刺激剂的类型和增加流体注入速率的方法,降低反应速率和保持流体向更远的方向流动。除此之外,化学刺激剂的有效半径还取

决于岩层矿物的种类和热储层温度。

增强型地热系统是一种采用人工手段提取干热岩中能量的技术(图 1)。近年来,随着干热岩地热资源的开采,化学刺激技术开始应用于增强型地热系统中^[22-23]。在 EGS 研究初期(1980~1990 年),储层刺激的方法仅局限于水力刺激,从现有的一些 EGS 项目发现水力压裂技术开发难度大、成本高、风险大,在这种条件下迫切需要创建另外一个安全、有效的储层改造方法。随着 40 余年(1974 至今)EGS 在不同国家的研究,科学家逐渐认识到化学刺激技术在完善储层改造方面的重要性,此技术有望成为水力压裂的有效辅助方法。与油气工业和传统地热井相比,EGS 储层主要为火成岩地层,能够承受浓度比较高的 HF,因此,常用的刺激液为 10% HCl+5% HF 溶液(一般油气储层用 12% HCl+3% HF 溶液),或者是添加了一定量有机磷酸的 3% HCl+5% HF 溶液。另外,EGS 热储层温度比较高,一般需要缓蚀剂增强器(Inhibitor Intensifier),以便在高温条件下扩大缓蚀剂(Corrosion Inhibitor)的性能范围。此外,常常在刺激液中添加一定量的高温铁控制剂(Iron-control Agent)^[12]。

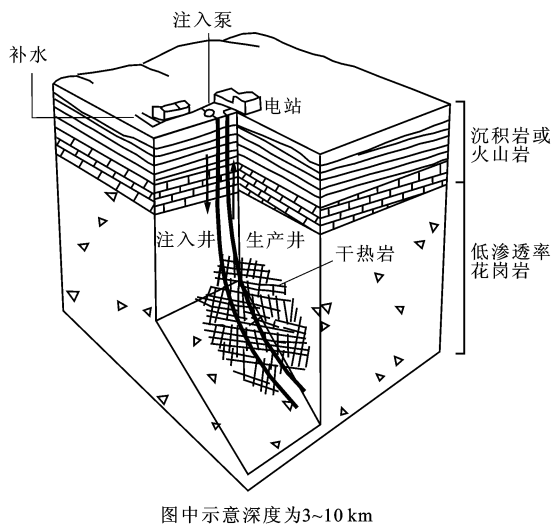


图 1 干热岩热能开发的增强型地热系统

Fig. 1 Enhanced Geothermal System in Thermal Energy Development of Hot Dry Rock

1.2 化学刺激的步骤

不论是在油气产业还是在 EGS 工程中,化学刺激剂注入过程均分为不同的注入阶段,并在不同注入阶段选择合适的刺激剂,将会有效降低流体注入过程中产生的不利影响。典型的刺激过程包括 3 个阶段:前置液阶段、主体酸阶段和后置液阶段。

前置液(Preflush)阶段:前置液一般用于主体

化学刺激之前,用来确定地层损害机制并为后续主体刺激做准备。砂岩热储层中,一般用 HCl 溶液做前置液,主要作用为驱替井孔内盐水(主要成分为 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^-),尽可能多地溶解地层中的碳酸盐矿物组分,避免与主要刺激阶段的 HF 溶液混合形成 CaF_2 沉淀,阻塞地层^[24]。由于热储层围岩的非均质性,前置液溶解所有的碳酸盐矿物是不可能的,研究表明将碳酸盐矿物体积分数降低到 6% 以下便足以避免形成萤石沉淀^[25]。

主体酸(Mainflush)阶段:主体酸一般是 HF 和 HCl(或有机酸)的混合液,最早用于消除硅质钻井泥浆损害,称为土酸。表 1 总结了地层中部分矿物对于 HCl 溶液和 HCl+HF 溶液的溶解性。由于 Si 和 Al 与 F 强烈的吸附性,极易形成络合物沉淀(SiF_6^{2-} 、 AlF_6^{3-} 、 AlF_3 、 AlF_4^-)堵塞地层缝隙,所以在 HF 溶液中加入 HCl 来阻止氟硅酸盐、氟铝酸盐及氟化物的形成。当地层中碳酸盐矿物含量很高时,HF 溶液的使用将会很容易形成萤石矿物沉淀,因此,当方解石和白云石体积分数大于 20% 时,不宜使用 HF 溶液进行酸化刺激。但当地层中硅酸盐含量较高或者渗透率较低时,必须使用 HF 溶液,控制好 HF 溶液的浓度,能很好地减少二次沉淀的损害^[26]。

表 1 部分矿物对 HCl 溶液和 HCl+HF 溶液的溶解性

Tab. 1 Solubility of Partial Minerals for HCl and HCl+HF Solutions

矿物名称	溶解度	
	HCl 溶液	HCl+HF 溶液
石英	无	很低
斜长石	无	低—中等
云母	无	低—中等
高岭石	无	高
伊利石	无	高
蒙脱石	无	高
绿泥石	低—中等	高
方解石	高	高(但形成 CaF_2 沉淀)
白云石	高	高
铁白云石	高	高
菱铁矿	高	高

注:表引自文献[27]。

后置液(Overflush)阶段:注入后置液是化学刺激获得成功很重要的一部分。其主要作用为:①排出岩层中未反应完全的主体酸(土酸);②移除主体刺激阶段形成的反应产物;③去除由于缓蚀剂引起的渗透率问题。当地层温度较高时,随着土酸逐渐消耗殆尽,无定形态二氧化硅将会在井孔附近形成

沉淀,后置液的注入可保持流体持续流动,沉淀矿物将会随流体运移出井孔附近。

1.3 影响化学刺激效果的因素

化学刺激最主要的目的是增大干热岩热储层的渗透性,刺激的效果主要受刺激剂类型和刺激剂与岩层矿物之间的反应速率控制^[28-29]。选择何种类型的刺激剂取决于地下热储层的岩性及刺激的特定目的(如井孔附近地层损害的移除、断裂剥落的溶解等)。反应速率与刺激剂的消耗时间密切相关,而消耗时间又直接影响了刺激效果,主要受以下因素控制:刺激剂的浓度、注入速率、单位体积刺激剂与热储层的接触面积、热储层的温度及岩石矿物组分。提高刺激剂的浓度能够延长消耗时间,因为高浓度的刺激剂将会溶解较多的矿物,更多的产物对刺激剂具有一定的抑制作用。注入速率的增加将会扩大断裂的宽度,增加单位体积刺激剂与热储层的接触面积,加快反应速率,缩短刺激剂的消耗时间。随着温度的升高,反应速率增加,刺激剂消耗加快,预冷岩层或者轮流注入酸和水能够在一定程度上降低热储层的温度,延长消耗时间。热储层的矿物组分也是决定酸消耗时间的另一个主要因素,例如,一般情况下石灰岩的反应速率是白云岩的两倍,但是在高温条件下反应速率趋向于相等。

化学刺激一方面需要增加储层渗透性,另一方面还需要在注入井和生产井之间形成一个连通的、大的裂隙网络,以利于热交换。除了化学刺激剂类型和热储层地质学特征以外,影响化学刺激效果的另一主要因素是储层的各向异性。其各向异性主要体现在储层中天然裂隙分布的不均匀性。如果地层中仅有少量几条优势通道,热流体就很容易发生“短路”,这种短路现象使冷流体接触热岩石的面积有限,最终便会很快消耗掉有限岩石的热量^[30]。

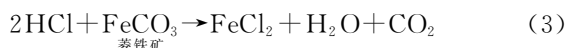
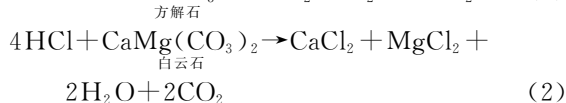
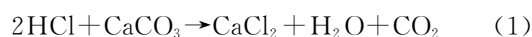
2 常用化学刺激剂

目前,化学刺激的方式是通过内套环往井头注入酸性液体。按照酸性液体的成分,化学刺激可分为传统酸系统(Conventional Acid Systems)、缓速酸系统(Retarded Acid Systems)、螯合剂(Chelating Agent)及 CO₂ 化学刺激剂。

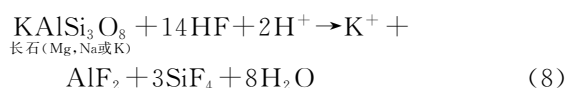
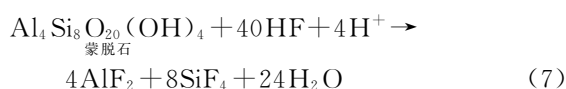
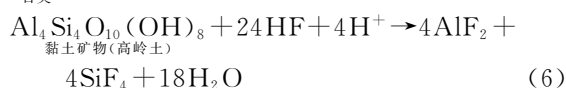
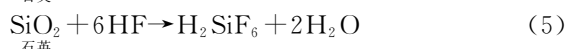
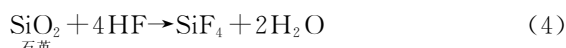
2.1 传统酸系统

目前,用于化学刺激的传统酸主要有:HCl、HF、CH₃COOH、HCOOH、H₂NSO₃H 和 ClCH₂COOH 等。土酸(12% HCl+3% HF 溶液)是目前较为常用的酸性刺激剂,其中 HCl 用于溶解石灰石、白云石等

碳酸盐矿物,具体反应过程如下



HF 化学特性比 HCl 复杂得多,常被用于溶解石英、黏土矿物及长石类矿物,反应过程如下

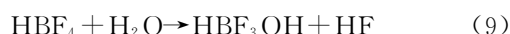


几乎所有的传统酸(包括 HCl 和有机酸)与岩石矿物接触后,反应速率都很快,这就意味着在传统酸消耗完以前,不能够入渗到深部地层,极大限制了传统酸的应用,虫孔就是一个普遍现象。因此,一系列的缓速手段被用来限制传统酸的反应速率,提高化学刺激效率,其中应用较为广泛的是缓速酸系统。

2.2 缓速酸系统

化学刺激的目的是尽可能地增大深部热储层的孔隙度和渗透率,这就需要尽量降低酸与热储层的反应速率,常见的方法有:①使酸性溶液乳化;②将酸溶解到无水溶液(如酒精等)中;③使用无水有机化学试剂(当试剂与水接触后才会释放出酸);④注入乙酸甲酯(在高温条件下水解产生甲酸)。

在这些手段中,使酸性溶液乳化可能是最重要的降低反应速率的方法,然而使酸性溶液乳化仅仅只能限制在低温条件下使用,当温度高于 55℃ 时,乳化剂会迅速分解成酸性溶液。选择合适的无水有机化学试剂,对于降低反应速率也具有重要作用,其关键点在于这种试剂并不直接包含 HF 或者 HCl,但是在深部地层中遇水会最大限度地生成 HF 或 HCl^[31]。这种缓速剂遇水水解成 HF 的反应过程如下

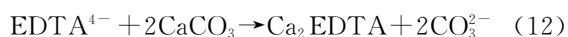


另外两种比较常见的缓速酸为 HEDP 和 OCA。其中, HEDP 是一种磷酸络合物,包含有 5 个氢,能够在不同的化学计量条件下水解成 NH₄HF₂,与 NH₄HF₂ 混合还可以生成磷酸铵盐和 HF^[15],而 OCA 是多种化学组分的混合物,包含

$C_6H_8O_7$ (质量分数为 5%~10%)、 HF (0.1%~1%)、 HBF_4 (0.5%~1.5%) 和 NH_4Cl (1%~5%)。当地层温度高于 180 °C 或者地层中沸石和绿泥石质量分数高于 5% 时, OCA 是比较合适的化学刺激剂^[32]。

2.3 螯合剂

除了酸以外,另外一种常被用于储层激发的化学刺激液为螯合剂,如乙二胺四乙酸($EDTA$)和次氮基三乙酸(NTA)^[33-34],它们的钠盐结构式见图 2。这两种螯合剂能够与金属元素(如钙)进行螯合作用,反应过程如下



2 mol NTA^{3-} 能够与 3 mol Ca^{2+} 发生络合反应,反应过程如下



通过这种螯合过程,钙离子将会与螯合剂结合,进而溶解方解石。与矿物酸的溶解速率相比,螯合剂与岩层矿物的反应速率较慢,在地层中的穿透距离较长,刺激效果更好,并且对金属套管的腐蚀性也比矿物酸弱。

Malate 等用 $EDTA$ 和 NTA 作为化学刺激液,研究了螯合剂对于岩层中方解石矿物溶解的适用性,初期试验结果表明 $EDTA$ 和 NTA 都是非常有效的矿物溶解剂,并且溶解能力随着温度增高而增大^[16]。Xu 等讨论了在高 pH 值条件下,螯合剂(NTA)对方解石和二氧化硅的溶解能力,研究结果表明:高 pH 值的螯合剂(NTA)能够溶解方解石和长石类矿物,并避免在高温条件下形成方解石沉淀;注入螯合剂的温度越低,注入速率越小,则刺激剂与岩层反应速率越低,靠近井孔附近岩层孔隙率增加

不明显,但有助于刺激剂向深部热储层延伸,提高刺激效果^[35]。

2.4 CO_2 化学刺激剂

传统石油天然气领域的化学刺激工业一般选取土酸($HCl+HF$)和螯合剂($EDTA+NTA$)作为化学刺激液。然而,在增强型地热系统热储层高温高压环境下,上述化学刺激液和岩层矿物反应速度过快,只能对注入井附近的岩体进行溶蚀,与储层矿物接触即消耗殆尽,无法保持理想的穿透距离^[36]。与传统酸和螯合剂相比, CO_2 化学刺激剂和岩层矿物反应速率较慢,具有更好的刺激效果。Xu 等通过数值模拟技术探讨了 CO_2 作为刺激剂的反应机理,结果表明 CO_2 和水混合注入热储层后,部分溶解于水并转化为碳酸对岩层矿物进行溶蚀^[36]。曲希玉等通过热水试验探讨了 CO_2 -地层水-岩石间的相互作用,结果显示 CO_2 -地层水对砂岩中的方解石、长石和石英等都具有一定的溶蚀能力^[37-38]。那金等基于松辽盆地徐家围子地区大庆油田钻井的地球物理和地球化学参数,模拟了 CO_2 化学刺激剂对热储层渗透性的改造作用,分析了不同地层压力和温度下的刺激效果,并讨论了注入水的化学成分对刺激效果的影响^[39]。结果表明:孔隙度的增加主要源于原生碳酸盐矿物的溶解;地层温度增加, CO_2 化学刺激剂对原生碳酸盐矿物溶蚀能力减弱,化学刺激效果减弱,但地层压力增加,刺激效果增强;受到盐效应的影响, CO_2 化学刺激剂对原生碳酸盐矿物的溶蚀能力随着注入水 $NaCl$ 浓度的增加而增加^[39]。

3 化学刺激技术在地热开发利用方面的应用

鉴于化学刺激技术在地热开发利用方面巨大的应用前景,世界各国正在开展广泛的研究。一些国

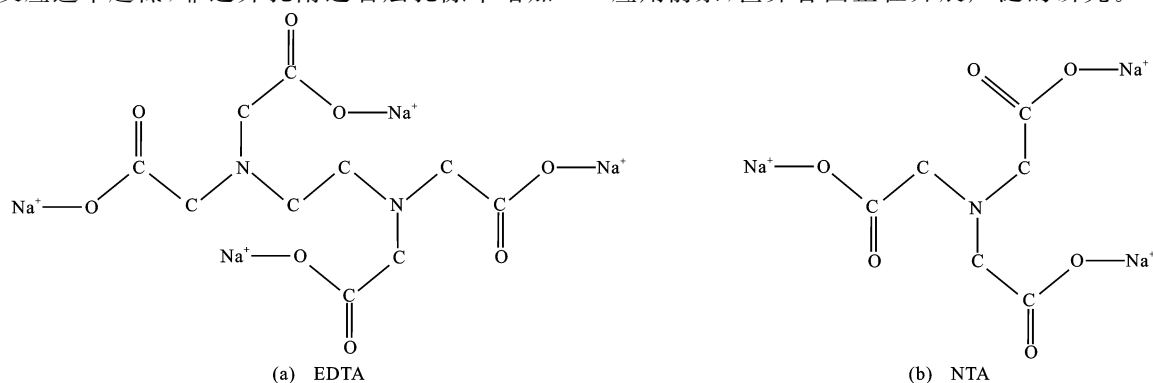


图 2 $EDTA$ 和 NTA 钠盐化学结构式

Fig. 2 Chemical Structures of Sodium Salts of $EDTA$ and NTA

家先后建立了野外试验场或示范电站,并通过化学刺激技术来增大热储层的孔隙度和渗透率,以提高地热产率。表 2 总结了世界范围内典型地热系统使用化学刺激技术的结果。到目前为止,化学刺激技术主要应用于地热井中(如印度尼西亚 Salak 地热

田、墨西哥 Las Tres Virgenes 和 Los Azufres 地热田、美国 Beowawe 和 Coso 地热田等),仅仅只应用于少数几个增强型地热系统中(如美国 Fenton Hill 和法国 Soultz 等)。化学刺激结果显示,研究区热储层的产率相应提高了 2~10 倍。

表 2 典型地热田使用化学刺激的效果

Tab. 2 Effects of Chemical Stimulation in Selected Geothermal Fields

地热田	使用的化学刺激剂	刺激的井数	刺激前注入率/ ($L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)	刺激后注入率/ ($L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)	文献来源
Salak(印度尼西亚)	HCl+HF	1	4.7×10^{-5}	12.1×10^{-5}	[40]
Las Tres Virgenes (墨西哥)	HCl+HF	2	0.8×10^{-5}	1.2×10^{-5}	[18]
			2.0×10^{-5}	3.7×10^{-5}	
Los Azufres(墨西哥)	HCl+HF	1	3.3×10^{-5}	9.1×10^{-5}	[41]
Coso(美国)	HCl 和 NTA	30			[42]和[43]
Fenton Hill(美国)	Na_2CO_3	1			[44]
Soultz(法国)	HCl、HCl+HF、 NTA 和 OCA	3	0.3×10^{-5}	0.5×10^{-5}	[10]
				0.4×10^{-5}	
			0.2×10^{-5}	0.5×10^{-5}	

注:美国 Coso 地热田有 24 口井使用化学刺激成功;美国 Fenton Hill 地热田刺激前后注入率无变化。

3.1 化学刺激技术在传统地热井中的应用

Salak 地热田位于印度尼西亚雅加达南部 60 km 处^[45],2004 年钻探的 Awi 8-7 井初始蒸汽流量明显低于预期。科学家以 HCl+HF 溶液为刺激液,通过一个 2 寸的连续油管将刺激液注入到目标储层,刺激结果显示:注入率从刺激前的 $4.7 \times 10^{-5} L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 增加到 $12.1 \times 10^{-5} L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ^[40]。Las Tres Virgenes 地热田位于墨西哥圣罗萨莉亚西北 33 km 处,其中 LV-11 和 LV-13 是在 2000 年 9 月钻探的两口地热井,井头压力和蒸汽产量都较低^[46]。科学家分别以 HCl 溶液、HCl+HF 溶液和 HCl+水溶液作为前置液、主体酸和后置液,用连续油管注入到目标地层,结果显示两口井的注入率分别从刺激前的 $8 \times 10^{-6} L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 、 $1.2 \times 10^{-5} L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 提高到 $2.0 \times 10^{-5} L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 、 $3.7 \times 10^{-5} L \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ^[18]。Los Azufres 地热田位于墨西哥城以北 250 km 的岩浆带,先前在墨西哥 Las Tres Virgenes 地热田成功的化学刺激工作促使科学家在 2005 年将同样的技术应用到 AZ-9AD 井,刺激结果显示 AZ-9AD 井的热储层产量提高了 174%^[41]。Coso 地热田位于美国加利福尼亚州东部,最近几年生产井 32A-20 由于方解石的沉淀,产率大大降低,科学家将 NTA 注入到 32A-20 井中来去除沉淀的方解石,结果表明大部分方解石被 NTA 溶解,形成了 Ca-NTA 络合物^[43]。Baca 地热田位于美国新墨西哥州瓦莱斯火

山口,1981 年对 Baca-20 井进行了水力压裂,热储层产率没有明显提高^[47],因此,后续又注入了 166 m³ 11.9% 的 HCl 溶液进行了酸化处理,处理结果显示产率有了较大提高^[48]。化学刺激技术在上述传统地热井的开采过程中都获得了成功,然而传统水热系统毕竟资源量有限,分布也不广泛。近年来,随着干热岩型地热资源的开采,化学刺激技术开始应用到增强型地热系统中。

3.2 化学刺激技术在主要干热岩工程中的应用

3.2.1 美国 Fenton Hill 干热岩项目

Fenton Hill 干热岩试验基地位于美国新墨西哥州北部,由洛斯阿拉莫斯国家实验室开发完成^[49]。热储层岩性主要为前寒武纪变质岩,深度为 3~4 km。Holley 等分别用 Na_2CO_3 、NaOH 和 HCl 溶液,在实验室温度为 100 ℃,压力为 $1.0 \times 10^7 Pa$ 条件下对 Fenton Hill 岩芯样品进行化学刺激处理,探讨这些化学刺激剂对结晶基岩渗透率的影响,结果显示渗透率的增加主要由于 Na_2CO_3 和 NaOH 溶液溶解裂隙中的石英矿物,并且溶解量随着 Na_2CO_3 和 NaOH 溶液浓度及刺激时间的增加而增大^[44];鉴于实验室的研究结果,在 1976 年 11 月注入了 190 m³ 的 Na_2CO_3 溶液到 Fenton Hill 试验基地热储层,大约有 1 000 kg 石英被溶解,然而产率并没有得到明显提高。Fenton Hill 干热岩项目是最早应用化学刺激技术进行储层激发的增强型地热

系统,然而并没有获得理想的刺激效果,具体改进方案还需后期进一步的研究探讨。

3.2.2 法国 Soultz 干热岩项目

Soultz 干热岩项目位于上莱茵河谷 Soultz-Sous-Forêts 和 Kutzenhausen 之间,在法国斯特拉斯堡以北约 70 km 靠近上莱茵河地堑西缘^[50]。1997 年,为了建造世界级的发电站,钻探了 3 口 5 000 m 深的地热井,其中 GPK3 为中心注入井,GPK2 和 GPK4 为两口生产井^[51]。在进行热储层刺激以前,GPK2、GPK3、GPK4 等 3 口井的产率分别只有 $2 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。2000~2005 年,科学家在这 3 口井实施了第一次水力压裂,结果显示 GPK2 和 GPK4 的产率提高了 20 倍,GPK3 提高了 1.5 倍。由于水力压裂费用高昂,而且还可能引起微地震,所以决定用化学刺激技术辅助水力压裂对 GPK2、GPK3 和 GPK4 进行化学激发,刺激结果见

表 3。从表 3 可以看出:对 GPK2 井分两阶段分别注入了 0.09% 和 0.18% 的 HCl 溶液,注入率提高到了 $5 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$;对 GPK3 井先注入 0.45% 的 HCl 溶液,注入率达到 $3.5 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,此后再注入一定量的有机黏土酸(OCA)进行化学刺激,注入率仅升高到 $4 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$;对 GPK4 井分别用 HCl 溶液、土酸、螯合剂和缓速酸实施了 4 次化学刺激,注入率从化学刺激前的 $2 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 增加到 $5 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,并且能够维持产率长时间的稳定^[10]。

Soultz 干热岩项目开发在 Fenton Hill 干热岩项目之后,明显受益于前人在增强型地热系统所获得的经验,因此,该项目在储层激发方面有许多成功之处。中国干热岩资源丰富,并且已经着手这方面的研究,Soultz 干热岩项目的成功经验,尤其在化学刺激技术方面可为中国增强型地热系统的开发提供参考。

表 3 法国 Soultz 的 3 口深井化学激发效果

Tab.3 Effects of Chemical Stimulations Performed in the Three Deep Wells of Soultz, France

井编号	时间	刺激剂组成	激发效果
GPK2(生产井)	2003 年 2 月	先注入 0.09% HCl 溶液,接着再注入 0.18% HCl 溶液	井口压力下降,注入率升高至 $5 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
GPK3(注入井)	2003 年 6 月	0.45% HCl 溶液	注入率达到 $3.5 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
	2007 年 2 月	OCA	影响微弱,注入率仅升高到 $4 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
GPK4(生产井)	2005 年 2 月	0.2% HCl 溶液	注入率为 $(2 \sim 3) \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
	2006 年 5 月	前置液为 15% HCl 溶液、RMA(常规泥酸)、12% HCl+3% HF 溶液	注入率增大 35%
	2006 年 10 月	19% NTA(螯合剂 $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$)	阻塞的形成导致井口压力和注入率上升,注入率为 $(3 \sim 4) \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (常规泥酸和螯合剂处理之后)
	2007 年 3 月	OCA	注入率为 $(4 \sim 5) \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

注:表引自文献[10]。

4 结 语

本文综述了国内外增强型地热系统关于化学刺激研究的相关文献,介绍了化学刺激技术的理论基础及常用的几种化学刺激剂,最后详细分析了化学刺激剂在世界主要干热岩工程中的应用及刺激效果。主要结论有:①移除地层损害最有效的方法为化学刺激,为了有效降低刺激剂注入过程中产生的不利影响,将刺激过程分为前置液、主体酸和后置液阶段,刺激的效果主要受刺激剂类型和刺激剂与岩层矿物之间的反应速率控制;②按化学刺激剂的成分,可分为传统酸系统、缓速酸系统、螯合剂及 CO_2 化学刺激剂;③化学刺激剂在世界范围内一些典型地热田的刺激结果显示,经过化学刺激以后研究区热储层的产率相应提高了 2~10 倍。

然而,化学刺激技术在增强型地热系统领域的应用仍有一系列问题尚未解决,主要有:化学刺激剂与岩层矿物反应速率过快,造成井孔附近形成虫洞,远离井孔区域径向渗透不足;由于地层的非均质性,注入的化学刺激剂倾向于沿天然断裂运移,造成化学刺激剂的轴向分布不完整;在干热岩高温条件下,化学刺激剂具有强烈的腐蚀性,添加的缓蚀剂效果也有所降低,容易造成泵和井筒油管腐蚀;当注入的刺激剂消耗完,流体的 pH 值随之升高,溶解的铁会以氢氧化铁或硫化铁的形式沉淀出来,阻塞地层缝隙,降低刺激效率。

根据以上对化学刺激技术的总结和存在问题分析,今后化学刺激剂在增强型地热系统中的研究方向应主要集中在以下几方面:①在中国,目前利用化学刺激剂增强热储层孔隙度和渗透率的研究基本局

限于室内试验阶段,预先设定不同的刺激剂、溶液pH值、溶液浓度、反应温度及反应时间等,探讨不同条件下刺激剂对热储层孔隙度和渗透率的增强效果,选择出最优刺激剂及反应条件,今后可将处理对象从实验室扩展到现场干热岩测试;②尝试将刺激溶液溶解到无水溶液(如酒精等)等方法,或配置新型化学刺激剂,以降低刺激剂与岩层矿物的反应速率,防止形成虫洞,增加穿透距离;③在具体的干热岩项目中,引用石油工业中的机械技术(如封隔器和连续油管等)将化学刺激剂引导到目标地层,避免造成轴向分布不完整,增强整体热储层的孔隙度和渗透率;④尝试在化学刺激之前,注入大量的前置液(水溶液)降低热储层温度,并选择有效的缓蚀剂以减缓泵和井筒油管腐蚀;⑤反复试验,寻找合适的添加剂加入到刺激液中,防止铁沉淀;⑥建立一个小型野外试验场(如青海共和盆地)来进行工程实际研究,同时将长期试验结果与多尺度数值模拟结果对比分析,探讨将化学刺激技术应用到实际干热岩项目的可能性,为中国增强型地热系统的发展提供基础资料和科学依据。

参考文献:

References:

- [1] BERTANI R. Geothermal Power Generation in the World 2005-2010 Update Report[J]. Geothermics, 2012, 41: 1-29.
- [2] 陈梓慧,郑克桠,姜建军. 试论我国干热岩地热资源开发战略[J]. 水文地质工程地质, 2015, 42(3): 161-166.
CHEN Zi-hui, ZHENG Ke-yan, JIANG Jian-jun. Discussion on the Development Strategy of Hot Dry Rock in China[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2015, 42(3): 161-166.
- [3] KRUGER P, OTTE C. Geothermal Energy: Resources, Production, Stimulation[M]. Stanford: Stanford University Press, 1973.
- [4] 蔺文静,刘志明,马 峰,等. 我国陆区干热岩资源潜力估算[J]. 地球学报, 2012, 33(5): 807-811.
LIN Wen-jing, LIU Zhi-ming, MA Feng, et al. An Estimation of HDR Resources in China's Mainland[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2012, 33(5): 807-811.
- [5] 汪集旻,胡圣标,庞忠和,等. 中国大陆干热岩地热资源潜力评估[J]. 科技导报, 2012, 30(32): 25-31.
WANG Ji-yang, HU Sheng-biao, PANG Zhong-he, et al. Estimate of Geothermal Resources Potential for Hot Dry Rock in the Continental Area of China[J]. Science and Technology Review, 2012, 30(32): 25-31.
- [6] 汪集旻,龚宇烈,陆振能,等. 从欧洲地热发展看我国地热开发利用问题[J]. 新能源进展, 2013, 1(1): 1-6.
WANG Ji-yang, GONG Yu-lie, LU Zhen-neng, et al. Analyzing the Main Problems of the Geothermal Utilization in China by Comparing to the Geothermal Development in Europe[J]. Advances in the New and Renewable Energy, 2013, 1(1): 1-6.
- [7] 许天福,张延军,曾昭发,等. 增强型地热系统(干热岩)开发技术进展[J]. 科技导报, 2012, 30(32): 42-45.
XU Tian-fu, ZHANG Yan-jun, ZENG Zhao-fa, et al. Technology Progress in an Enhanced Geothermal System (Hot Dry Rock)[J]. Science and Technology Review, 2012, 30(32): 42-45.
- [8] HOFMANN H, BABADAGLI T, ZIMMERMANN G. Hot Water Generation for Oil Sands Processing from Enhanced Geothermal Systems: Process Simulation for Different Hydraulic Fracturing Scenarios[J]. Applied Energy, 2014, 113: 524-547.
- [9] 郭亮亮,张延军,胡忠君,等. 增强型地热系统压裂和开采方案研究[J]. 工程地质学报, 2015, 23(增): 235-241.
GUO Liang-liang, ZHANG Yan-jun, HU Zhong-jun, et al. The Research of Hydraulic Fracturing and Development Strategy in Enhanced Geothermal System [J]. Journal of Engineering Geology, 2015, 23(S): 235-241.
- [10] 雷宏武. 增强型地热系统(EGS)中热能开发力学耦合水热过程分析[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
LEI Hong-wu. Coupling Mechanics with Thermal-hydrodynamic Processes for Heat Development in Enhanced Geothermal Systems (EGS) [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [11] 张 庆. 增强型地热系统人工压裂机理研究及应用[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
ZHANG Qing. Study and Application of Artificial Fracturing Mechanism of Enhanced Geothermal Systems [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [12] PORTIER S, VUATAZ F D, NAMI P, et al. Chemical Stimulation Techniques for Geothermal Wells: Experiments on the Three-well EGS System at Soultz-Sous-Forêts, France[J]. Geothermics, 2009, 38(4): 349-359.
- [13] CORREIA H, SIGURDSSON O, SANJUAN B, et al. Stimulation Test of a High-enthalpy Geothermal Well by Cold Water Injection[J]. Transactions Geothermal Resources Council, 2000, 24: 129-136.
- [14] SMITH C F, HENDRICKSON A R. Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs[J]. Journal of Petroleum Technology, 1965, 17(2): 215-222.

- [15] SCHECHER R S. Oil Well Stimulation[M]. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1992.
- [16] MALATE R C M, AUSTRIA J J C, SARMIENTO Z F, et al. Matrix Stimulation Treatment of Geothermal Wells Using Sandstone Acid[C] // Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Proceedings of the 23rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford: Stanford University Press, 1998: 375-378.
- [17] MALATE R C M, AUSTRIA J J C, SARMIENTO Z F, et al. Wellbore Soaking: A Novel Acid Treatment of Geothermal Injection Wells[C] // Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Proceedings of the 24th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford: Stanford University Press, 1999: 25-27.
- [18] YGLOPAZ D M, BUNING B C, MALATE R C M, et al. Proving the Mahanagdong Resource: A Case of a Large-scale Well Stimulation Strategy, Leyte Geothermal Power Project, Philippines [C] // Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Proceedings of the 23rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford: Stanford University Press, 1998: 51-56.
- [19] JAIME J, SANCHEZ R. Acid Stimulation of Production Wells in Las Tres Virgenes Geothermal Field, BCS, Mexico[J]. Transacitons Geothermal Resources Council, 2003, 27: 699-706.
- [20] AXELSSON G, THORHALLSSON S, BJORNSSON G. Stimulation of Geothermal Wells in Basaltic Rock in Iceland[R]. Orleans: ENGINE, 2006.
- [21] 王贵玲, 马峰, 蒯文静, 等. 干热岩资源开发工程储层激发研究进展[J]. 科技导报, 2015, 33(11): 103-107.
WANG Gui-ling, MA Feng, LIN Wen-jing, et al. Reservoir Stimulation in Hot Dry Rock Resource Development[J]. Science and Technology Review, 2015, 33(11): 103-107.
- [22] BARRIOS L, QUIJANO E, ROMERO R, et al. Enhanced Permeability by Chemical Stimulation at the Berlin Geothermal Field, El Salvador[J]. Transacitons Geothermal Resources Council, 2002, 26: 73-78.
- [23] SERPEN U, TUREYEN O. Acidizing Geothermal Wells [J]. Transacitons Geothermal Resources Council, 2000, 24: 683-688.
- [24] KALFAYAN L. Production Enhancement with Acid Stimulation[M]. Tulsa: Pennwell Books, 2008.
- [25] MCLEOD H O. Matrix Acidizing[J]. Journal of Petroleum Technology, 1984, 36(12): 2055-2069.
- [26] WALSH M P, LAKE L W, SCHECHTER R S. A Description of Chemical Precipitation Mechanisms and Their Role in Formation Damage During Stimulation by Hydrofluoric Acid[J]. Journal of Petroleum Technology, 1982, 34(9): 2097-2112.
- [27] PORTIER S, ANDRE L, VUATAZ F D. Review on Chemical Stimulation Techniques in Oil Industry and Applications to Geothermal Systems [R]. Orleans: ENGINE, 2007.
- [28] PERTHUIS H, TOUBOUL E, PIOT B. Acid Reactions and Damage Removal in Sandstones: A Model for Selecting the Acid Formulation[C] // Society of Petroleum Engineers. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston: Society of Petroleum Engineers, 1989: 125-135.
- [29] DAVIES D R, FABER R, NITTERS G, et al. A Novel Procedure to Increase Well Response to Matrix Acidising Treatments[J]. SPE Advanced Technology Series, 1994, 2(1): 5-14.
- [30] 廖志杰, 万天丰, 张振国. 增强型地热系统: 潜力大、开发难[J]. 地学前缘, 2015, 22(1): 335-344.
LIAO Zhi-jie, WAN Tian-feng, ZHANG Zhen-guo. The Enhanced Geothermal System (EGS): Huge Capacity and Difficult Exploitation[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(1): 335-344.
- [31] CROWE C, MASMONTIEL J, THOMAS R. Trends in Matrix Acidizing[J]. Oilfield Review, 1992, 4(4): 24-40.
- [32] SANJUAN B, ROSE P, GERARD A, et al. Geochemical Monitoring at Soultz-Sous-Forets (France) Between October 2006 and March 2007. After the Chemical Stimulations (RMA, NTA and OCA) Carried out in the Wells GPK-4 and GPK-3 [R]. Soultz-Sous-Forets: EHDRA, 2007.
- [33] FREDD C N, FOGLER H S. The Influence of Chelating Agents on the Kinetics of Calcite Dissolution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 204(1): 187-197.
- [34] FRENIER W, FREDD C, CHANG F. Hydroxycarboxylic Acids Produce Superior Formulations for Matrix Stimulation of Carbonates at High Temperatures[C] // Society of Petroleum Engineers. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans: Society of Petroleum Engineers, 2001: 1-16.
- [35] XU T, ROSE P, FAYER S, et al. On Modeling of Chemical Stimulation of an Enhanced Geothermal System Using a High pH Solution with Chelating Agent[J]. Geofluids, 2009, 9(2): 167-177.
- [36] XU T, ZHANG W, PRUESS K. Numerical Simulation to Study the Feasibility of Using CO₂ as a Stimulation Agent for Enhanced Geothermal Systems[C] // Work-

- shop on Geothermal Reservoir Engineering. Proceedings of the 35th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford: Stanford University Press, 2010:1-7.
- [37] 曲希玉,刘立,马瑞,等. CO₂ 流体对岩屑长石砂岩改造作用的实验[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 2008,38(6):959-964.
- QU Xi-yu, LIU Li, MA Rui, et al. Experiment on Debris-arkosic Sandstone Reformation by CO₂ Fluid [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2008,38(6):959-964.
- [38] 王广华,赵静,张凤君,等. 砂岩储层中 CO₂-地层水-岩石的相互作用[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2013,44(3):1167-1173.
- WANG Guang-hua, ZHAO Jing, ZHANG Feng-jun, et al. Interactions of CO₂-bire-rock in Sandstone Reservoir[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013,44(3):1167-1173.
- [39] 那金,冯波,兰乘宇,等. CO₂ 化学刺激剂对增强地热系统热储层的改造作用[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2014,45(7):2447-2458.
- NA Jin, FENG Bo, LAN Cheng-yu, et al. Effectiveness of Using Supercritical CO₂ as Stimulation Agent for Enhanced Geothermal Systems[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2014, 45(7):2447-2458.
- [40] PASIKKI R G, GILMORE T G. Coiled Tubing Acid Stimulation: The Case of Awi 8-7 Production Well in Salak Geothermal Field, Indonesia[C]// Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Proceedings of the 31st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford: Stanford University Press, 2006:308-314.
- [41] FLORES M, BARAJAS E, RODRIGUEZ M. Productivity Analysis and Acid Treatment of Well AZ-9AD at the Los Azufres Geothermal Field, Mexico [J]. Transactions Geothermal Resources Council, 2006, 30:791-796.
- [42] EVANOFF J, YEAGER V, SPIELMAN P. Stimulation and Damage Removal of Calcium Carbonate Scaling in Geothermal Wells: A Case Study[C]// BARBIER E. Proceeding of the World Geothermal Congress. Bochum: International Geothermal Association, 1995: 2481-2485.
- [43] ROSE P, XU T F, KOVAC K, et al. Chemical Stimulation in Near-wellbore Geothermal Formations: Silica Dissolution in the Presence of Calcite at High Temperature and High pH[C]// Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Proceedings of the 32nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford: Stanford University Press, 2007:1-5.
- [44] HOLLEY C E, BLATZ L A, TESTER J W, et al. The Interaction of Granite with Aqueous Sodium Carbonate[J]. Transactions Geothermal Resources Council, 1977,1:147-148.
- [45] STIMAC J, NORDQUIST G, SUMINAR A, et al. An Overview of the Awibengkong Geothermal System, Indonesia[J]. Geothermics, 2008,37(3):300-331.
- [46] VERMA S P, PANDARINATH K, SANTOYO E, et al. Fluid Chemistry and Temperatures Prior to Exploitation at the Las Tres Virgenes Geothermal Field, Mexico[J]. Geothermics, 2006,35(2):156-180.
- [47] MORRIS C W, BUNYAK M J. Fracture Stimulation Experiments at the Baca Project Area[C]// Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Proceedings of the 7th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford: Stanford University Press, 1981:53-60.
- [48] ENTINGH D. A Review of Geothermal Well Stimulation Experiments in the United States[J]. Transactions Geothermal Resources Council, 1999,23:175-180.
- [49] 苏正,吴能友,曾玉超,等. 增强型地热系统研究开发:以美国新墨西哥州芬登山为例[J]. 地球物理学进展, 2012,27(2):771-779.
- SU Zheng, WU Neng-you, ZENG Yu-chao, et al. Research and Development of Enhanced Geothermal System: A Case of Fenton Hill in New Mexico(USA) [J]. Progress in Geophysics, 2012,27(2):771-779.
- [50] 翟海珍,苏正,吴能友. 苏尔士增强型地热系统的开发经验及对我国地热开发的启示[J]. 新能源进展, 2014,2(4):286-294.
- ZHAI Hai-zhen, SU Zheng, WU Neng-you. Development Experiences of the Soultz Enhanced Geothermal Systems and Inspirations for Geothermal Development of China[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2014,2(4):286-294.
- [51] 王晓星,吴能友,苏正,等. 增强型地热系统的开发:以法国苏尔士地热田为例[J]. 热能动力工程, 2012, 27(6):631-636.
- WANG Xiao-xing, WU Neng-you, SU Zheng, et al. Development of Enhanced Geothermal Systems (EGS): With Soultz Geothermal Farm in France Serving as an Example[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2012,27(6):631-636.