

Experiencia en el Manejo de la Sílice en Salmueras Geotérmicas: Tres Casos de Estudio

Samuel Mendoza

Nalco an Ecolab Company, Dirección de Mercadeo, Industria de Generación Eléctrica, Santo Domingo, República Dominicana. Correo: smendoza@nalco.com

RESUMEN

La sílice es considerada uno de los factores químicos limitantes en la operación de plantas geotérmicas por su capacidad para estresarse y formar depósitos que afectan la producción del campo geotérmico y la transferencia de calor en las plantas binarias. A medida que la salmuera geotérmica pierde calor, el Índice de Saturación de la Sílice aumenta hasta alcanzar valores mayores de 1.0 provocando condiciones responsables de la formación de incrustaciones debido a procesos de polimerización, co-polimerización y precipitación con otras especies presentes en la salmuera, tales como hierro, aluminio, calcio, etc. Esta condición de la salmuera geotérmica limita la capacidad de extraer entalpía al fluido geotérmico e impide maximizar la producción de energía, además de limitar la producción de la planta debido al taponamiento de las tuberías y equipos superficiales, incluyendo las líneas de reinyección. Se utilizan varios métodos químicos para retardar las reacciones de polimerización de la sílice, y en este trabajo presentamos tres casos de estudio trabajados por la empresa Nalco, utilizando inhibidores de polimerización de sílice para mantener la producción de energía eléctrica y reducir los costos totales de operación en plantas geotérmicas.

Palabras clave: Producción, química de fluidos, incrustación, sílice, inhibidores de polimerización.

INTRODUCCIÓN

El uso de energía eléctrica a partir de fuentes geotérmicas proyecta un crecimiento anual compuesto cercano al 10% para el período de 2015 a 2020, el cual es liderado por nuevas instalaciones que utilizan las tecnologías de plantas flash y de ciclo binario, con las cuales se espera aumentar la producción de 12.5 GW en 2015 hasta unos 20.5 GW para el año 2020. Este crecimiento está siendo promovido principalmente en las regiones de Asia-Pacífico, Europa y Norteamérica.

América Latina no se está quedando atrás en esta carrera. Se tiene información de aproximadamente 450 MW en proyectos Geotermoeléctricos nuevos, con los cuales se espera aumentar la producción regional hasta más de los 2 GW para el año 2020. Esto representa un crecimiento anual compuesto de aproximadamente 4%, que resulta superior al crecimiento anual compuesto del consumo de electricidad en la región, que es de 2.5%.

Resulta interesante que ya para los años 2017 y 2018 se están integrando nuevos países de América Latina a la producción geotérmica comercial, como son los casos de Chile y Honduras, y otros como Bolivia prevén la entrada comercial de unidades geotérmicas para antes del 2020.

El 90% de los campos geotérmicos son de líquido dominante, con temperaturas de reservorio $>220^{\circ}\text{C}$. Estos campos pueden utilizar las tecnologías flash, Ciclo Rankine Orgánico (plantas binarias) y/o combinaciones de ambos, conocidas como plantas de ciclo combinado. Uno de los retos principales en estos procesos es manejar la formación de incrustaciones formadas por los minerales de las salmueras tanto en los pozos de producción, como en los equipos de superficie, las

plantas binarias, y en los pozos de inyección.

Si la incrustación no se controla, se pueden afectar indicadores de desempeño claves de una planta geotérmica, aumentando sus costos totales de operación, e impactando de una manera directa en la producción y eficiencia de la planta. La especie incrustante más común, aunque no única, en pozos productores es la calcita, mientras que en los equipos en superficie, plantas binarias y pozos reinyectores, la sílice es el problema principal.

En este trabajo queremos compartir algunos de las consideraciones teóricas para entender los mecanismos de formación de las incrustaciones a base de sílice, y las tecnologías actualmente disponibles en la industria para mitigarlos. Sobre esto último presentaremos tres casos históricos de éxito en la inhibición de las incrustaciones de sílice utilizando inhibidores orgánicos.

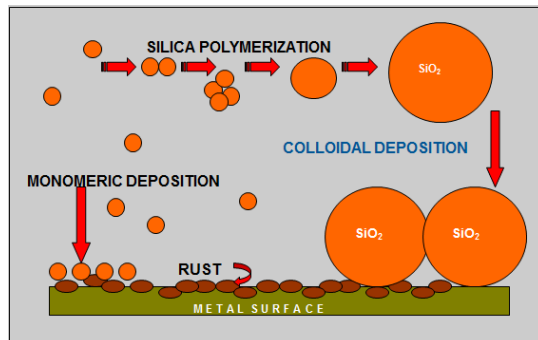
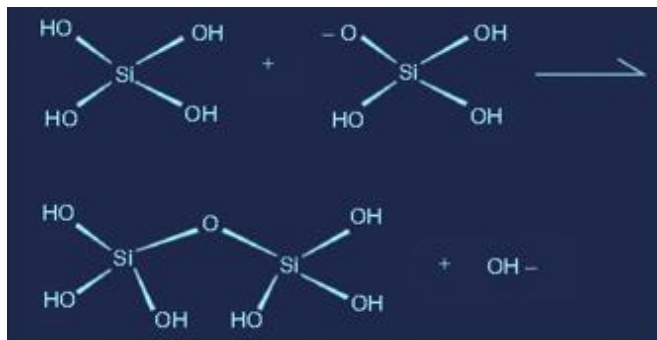
MECANISMOS DE FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES DE SÍLICE

La concentración de sílice (SiO_2) presente en una salmuera geotérmica es función de la disolución de la sílice mineral (cuarzo y calcedonia) presente en la roca de la formación y en el reservorio. La forma predominante de sílice presente es el ácido monosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$, y la solubilidad de la sílice es controlada por las fases de sílice amorfa y silicatos cristalinos/metálicos. La sílice se deposita debido a procesos de polimerización, co-precipitación con otros minerales y por precipitación con otros iones multivalentes.

Aunque la formación de depósitos de sílice se lleva a cabo principalmente en equipos de superficie, en las plantas binarias y en los pozos reinyectores, es importante mencionar que se han documentado problemas de incrustaciones de sílice en pozos productores que presentan altos valores de hierro debido a la formación de un co-precipitado base $\text{SiO}_2\text{-Fe}$. El hierro puede provenir de la formación o ser producto de corrosión de las tuberías de revestimiento del pozo.

Los mecanismos de formación mencionados están gobernados por procesos termodinámicos y procesos cinéticos. Las variables que afectan los procesos termodinámicos son: temperatura, presión, alcalinidad, salinidad, pH, contenido de aluminio, hierro, calcio, magnesio y manganeso. Los procesos cinéticos son afectados por el grado de súper-saturación, temperatura, catálisis (flúor), tamaño de partícula, hidratación de la partícula y disponibilidad de sitios de nucleación.

Proceso de Polimerización del ácido monosilícico



Estos mecanismos pueden existir aislados o de manera simultánea en las plantas de ciclo binario y en plantas de ciclo combinado que utilizan la energía contenida en la salmuera, alcanzando temperaturas de sub-enfriamiento con respecto a la saturación de la sílice amorfa y a los silicatos y promo-

viendo de esta manera la formación de incrustaciones en los intercambiadores de calor, lo que reduce dramáticamente la transferencia de calor, aumenta la caída de presión y reduce la generación de energía eléctrica. En los pozos de reinyección también se espera la formación de incrustaciones en los cabezales y tuberías internas del pozo, lo que eventualmente disminuye su capacidad de inyección y limita la capacidad de producción de la planta.

MÉTODOS PARA INHIBIR INCRUSTACIONES DE SÍLICE/SILICATOS

A continuación se mencionan algunos de los métodos más conocidos para mitigar los problemas asociados con la sílice en salmueras geotérmicas:

1. Reinyección en caliente a condiciones inferiores a la saturación de la sílice amorfa.
2. Ajuste del pH de la salmuera mediante la adición de ácido para retardar la polimerización de la sílice.
3. Evaporación o retención en lagunas para provocar la precipitación de sílice.
4. Cristalización-clarificación para precipitación controlada de la sílice/silicatos.
5. Remoción de la sílice con precipitación controlada usando cationes metálicos.
6. Dilución con agua fresca o condensado.
7. Tratamiento con agente reductor para controlar la formación de silicatos férricos.
8. Tratamientos con inhibidores orgánicos.

La selección del método a utilizar amerita un estudio detallado de tipo químico-mecánico-operativo, utilizando diferentes herramientas de análisis tales como simuladores geotérmicos, ensayos de *beakers*, pruebas piloto y la experiencia práctica del personal en el campo. En este estudio se deberán identificar los pros y contras de cada opción, para cada campo en particular, y con esta información se puede realizar la evaluación económica para determinar la mejor opción costo-beneficio para su caso.

La empresa Nalco ha estado investigando por muchos años la mejor forma de manejar la sílice en sistemas de enfriamiento con torres, calderas, evaporadores, generadores de vapor con un solo paso, procesos con membranas y en procesos geotérmicos.

A continuación presentamos tres casos de estudio utilizando inhibidores orgánicos para evitar la formación de depósitos de sílice en plantas geotérmicas.

CASO No. 1

Tipo: Planta de ciclo binario, piloto
 Objetivo: Prevenir depósitos de sílice para desarrollo planta comercial
 Ubicación: México
 Datos:

- ▶ Pozos de CP-1 números 2, 19, 20, 30, 105, 107, 301 y cabezal del pozo 302.
- ▶ Flujo total a separadores: 300 m³/h
- ▶ Flujo de vapor: 35 m³/h
- ▶ Flujo de líquido: 265 m³/h
- ▶ Temperatura de entrada: 130°C
- ▶ Temperatura de salida: 100°C
- ▶ Flujo a HEx (Diseño): 65 m³/h v = 1.2 m/s
- ▶ Flujo a HEx (Prueba): 27 m³/h v = 0.5 m/s
- ▶ Dosis GEO980: 20 ppm
- ▶ Tiempo Prueba: 21 días

- Caracterización Depósito: Ver cuadro siguiente de análisis del depósito

Deposit Analysis

Appearance

Color of Sample: Off-white

Solids: Pieces

Elemental Analysis by X-ray Fluorescence

The sample preparation was: Dried at 105 °C

Silicon (SiO ₂)	74 wt %
Aluminum (Al ₂ O ₃)	4 wt %
Magnesium (MgO)	4 wt %
Potassium (K ₂ O)	2 wt %
Calcium (CaO)	1 wt %
Chlorine (Cl)	1 wt %
Iron (Fe ₂ O ₃)	1 wt %
Sodium (Na ₂ O)	1 wt %

Total From XRF: 90 wt %

Total From XRF + Loss at 925 °C = 100%

The following elements were not detected or were below the reporting limit (< 0.5%):

Sb As Ba Bi Br Cd Ce Cs Cr Co Cu Dy Er Eu F Gd Ga Ge Au Hf Ho In I Ir La Pb Lu Mn Hg
Mo Nd Ni Nb Pd P Pt Pr Re Rh Rb Sc Sm Se Ag Sr S Ta Te Tb Sn Ti W V Tl Th U Yb Y Zn
Zr

Gravimetric Tests

Carbonate (CO ₂)	<1 wt %
Dichloromethane Extract - Qualitative	negative
Loss at 925 °C	10 wt %

The Loss at 925 °C includes water of hydration, CH₂Cl₂ extractables, all organics (carbon, hydrogen, nitrogen), many sulfur compounds and the CO₂ from most carbonates, and some volatile compounds.

Analysis by X-Ray Diffraction

The XRD was performed on: Dried at 105 °C

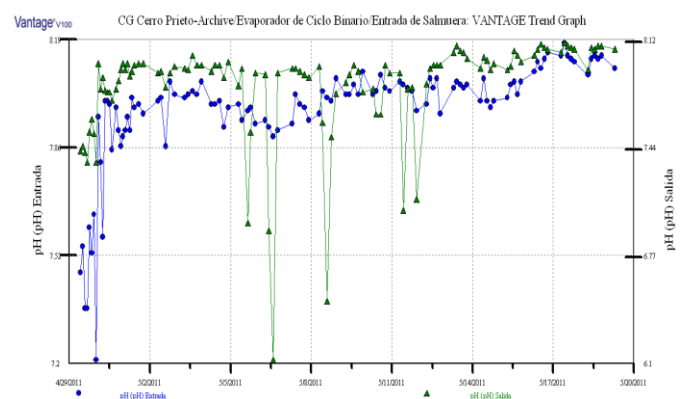
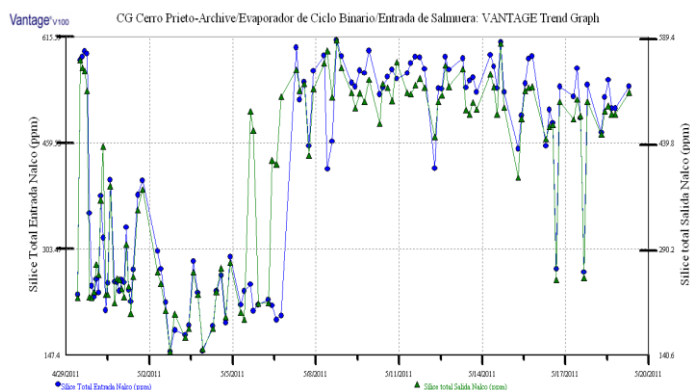
Possible Compounds..... Sodium Chloride - NaCl

The sample is non-crystalline

Valores de Sílice durante la prueba: 500 – 615 ppm

Valores de pH durante la prueba: 7.8 – 8.2

Índice de Saturación de Sílice: 1.2 – 1.4



RESULTADOS

1. Evaluación Cupones de Incrustación: Cero incrustación en cupones.

Testigo P3049 Exposición (29 al 30 abril)



Testigo P3044 Exposición (30 al 3 Mayo)



Testigo P2767 Exposición (30 al 3 Mayo)



Testigo P2768 Exposición (3 al 10 Mayo)



Testigo 2765 Exposición (10 al 19 Mayo)



Testigo P2958 Exposición (10 al 19 Mayo)

2. Inspección de Equipos: Cero incrustaciones en equipos.



Pass #6 Low Temperature



Pass #7 Low Temperature



Pass #8 Low Temperature

CASO No. 2

Tipo: 4 Plantas de ciclo binarias con un pozo reinector común

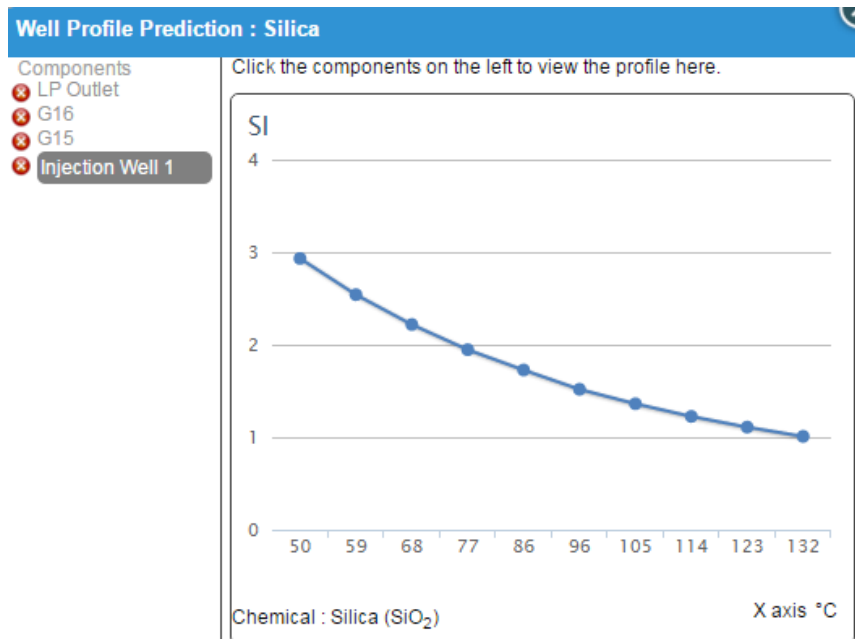
Objetivo: Eliminar uso de ácido para inhibir depósitos de sílice

Ubicación: Australia

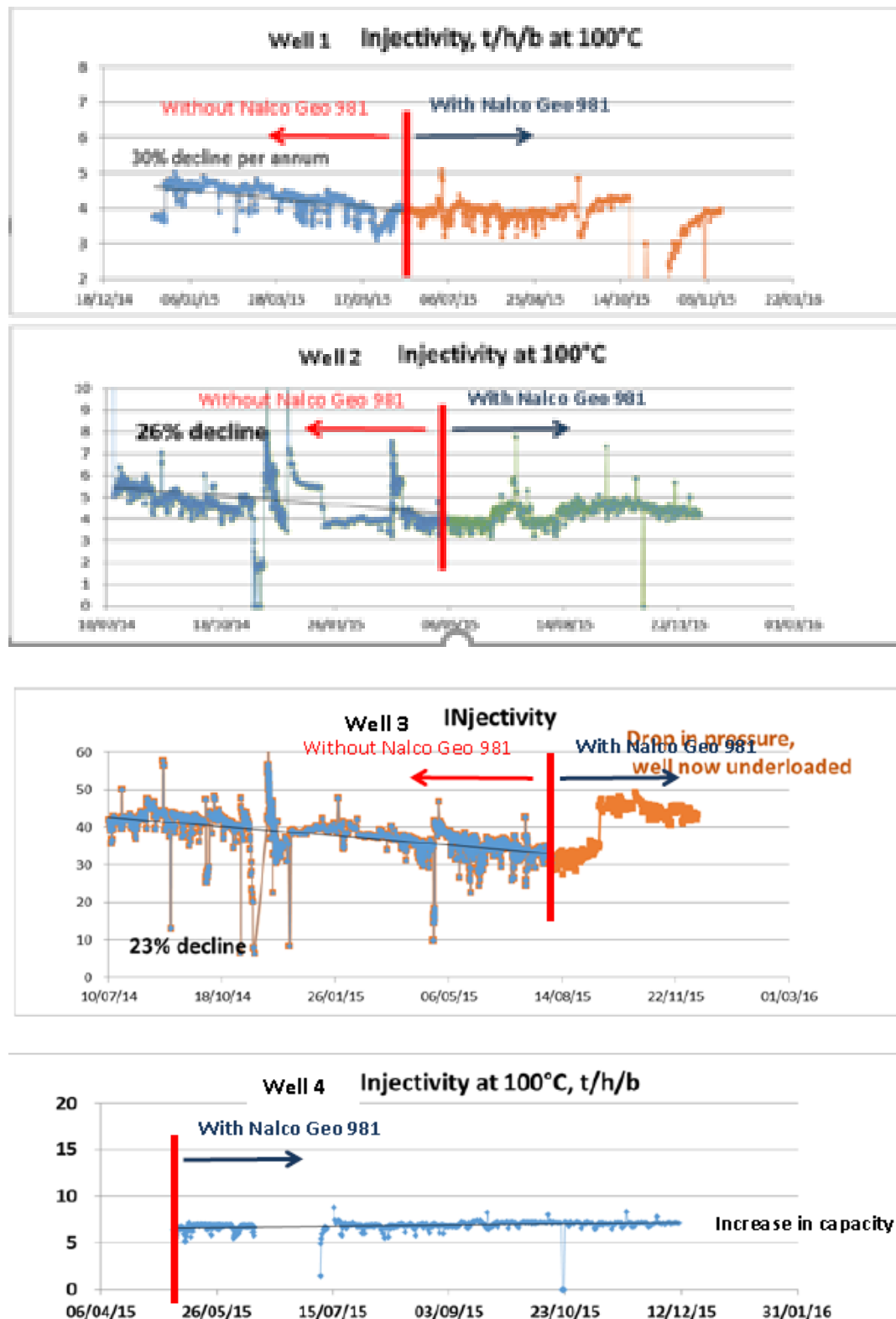
Datos:

- ▶ Flujo: 3,000 tph
- ▶ Índice de Saturación de Sílice: 1.8 @ 80°C
- ▶ Dosis GEO981: 20 ppm

Brine Chemistry	
Carbon Dioxide	14.43 ppm
Hydrogen Sulfide	0 ppm
Ammonia	0 ppm
Boron	24 ppm
Silica	562 ppm
Sodium	1118 ppm
Potassium	178 ppm
Magnesium	0.01 ppm
Calcium	16.8 ppm
Fluoride	0 ppm
Chloride	1873 ppm
Chloride	1873 ppm
Sulphate	41 ppm
Aluminium	0 ppm
Iron	0 ppm
pH	8.015
Antimony	0.15 ppm
Barium	0 ppm
Lithium	11.8 ppm
Nitrite	0 ppm
Phosphate	0 ppm
Strontium	0 ppm
Arsenic	3.7 ppm
Ionic Strength	0.05492
Ionic Balance	-1.35
Saturation Index	
Anhydrite, CaSO ₄	0
Calcite, CaCO ₃	0.18
Fluorite, CaF ₂	0
Silica, SiO ₂	2.93



RESULTADOS DESPUÉS DE UN AÑO DE OPERACIÓN



- Disminución pozos reinyectores #1, #2 y #3 entre 23% y 30% anual sin inhibidor.

- Utilizando GEO-981 se mantiene la producción de los pozos reinyectores sin problemas.

- Pozo #4 inició con GEO981 y sin problemas en 7 meses.

- Se nota una pequeña mejora en el pozo #4 en el tiempo.

CASO No. 3

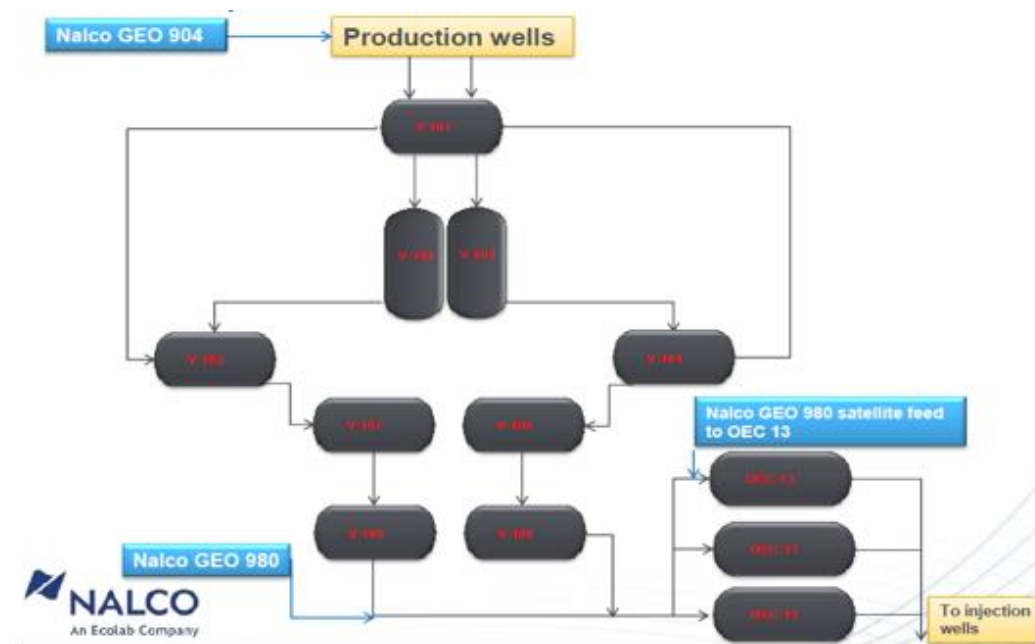
Tipo: Planta Flash y planta binaria.

Objetivo: Operar la planta binaria sin problemas de incrustaciones de sílice

Ubicación: Estados Unidos

Datos:

- ▲ Temperatura de la salmuera a la entrada OECs ~104°C (1.7 bara) y retorno a pozos de reinyección a ~71°C (0.14-0.34 bara).
- ▲ Pozo productor con problemas de calcita y uso de inhibidor de calcita.
- ▲ Dosis GEO980: 1.7 ppm alimentación al OECs y satelital 1-2 ppm en OEC-13. Ver diagrama.
- ▲ Referencia: Prueba piloto realizada con la CFE, en el campo de Cerro Prieto, México.



RESULTADOS

Cupones de incrustaciones < 1.2 mm/año:



BIBLIOGRAFÍA

Geothermal Power Generation Book. Elsevier Ltd., 2016.

Silica Management in Water Treatment, The Last Frontier, Jasbir Gill, 2016.