

# Prediction of Elemental Sulfur Formation in Mixing Condensers Based on Geothermal Steam Parameters

Zhengmin Cai<sup>1\*</sup>, Xuening Li<sup>2</sup>, Shen Zheng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Engineering Service Branch, CNPC Great Wall Drilling Company, Beijing

<sup>2</sup>Testing Service Branch, CNPC Great Wall Drilling Company, Beijing

Email: [caizhengmin\\_gwdc@163.com](mailto:caizhengmin_gwdc@163.com)

Received: Sep. 22<sup>nd</sup>, 2014; revised: Oct. 20<sup>th</sup>, 2014; accepted: Oct. 26<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The mechanisms and influencing factors of elemental sulfur formation have been elaborated and analyzed. The prediction methods for elemental sulfur formation have been presented. Based on the geothermal steam parameters and steam turbine operating data from a typical wellhead power plant located at Olkaria in Kenya, the amount of elemental sulfur formation in mixing condensers has been calculated. Suggestions on the prohibition of elemental sulfur deposition inside mixing condensers were put forward. This paper provides a scientific guidance for the optimum design and efficient operation of geothermal power plants.

## Keywords

Geothermal Power Plant, Steam Parameter, Elemental Sulfur, Mixing Condenser

---

# 基于地热蒸汽参数的混合式凝汽器内单质硫生成量预测

蔡正敏<sup>1\*</sup>, 李雪宁<sup>2</sup>, 郑申<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国石油集团长城钻探工程有限公司工程服务公司, 北京

\*通讯作者。

<sup>2</sup>中国石油集团长城钻探工程有限公司测试公司, 北京  
Email: [caizhengmin\\_gwdc@163.com](mailto:caizhengmin_gwdc@163.com)

收稿日期: 2014年9月22日; 修回日期: 2014年10月20日; 录用日期: 2014年10月26日

## 摘要

本文阐明了地热电站混合式凝汽器中单质硫的生成机理, 分析了影响单质硫生成的因素, 给出了地热电站混合式凝汽器内单质硫生成量的预测计算方法; 并基于肯尼亚Olkaria地区某典型地热井蒸汽参数及其井口电站的运行参数, 对混合式凝汽器内单质硫的生成量进行了计算分析, 给出了预防单质硫沉淀结垢的方法, 为该地区的地热电站的优化设计和高效运行提供了科学指导。

## 关键词

地热电站, 蒸汽参数, 单质硫, 混合式凝汽器

## 1. 前言

地热能是通过漫长的地质作用而形成的集热、矿、水为一体的能源资源[1] [2], 人们利用地热能发电的历史已经近一个世纪, 通过历史经验的积累已获得了大量的理论知识和实际的操作经验, 尽管国际地热协会和其他组织做了大量的知识共享方面的工作, 尤其是在科学领域, 然而在地热领域的操作和地热电站的运行期间所积累的实际经验并没有涉及方方面面, 在一些地方还存有很多问题。与火电系统中采用的纯水截然不同, 地热流体含有较多的矿物质和不凝性气体, 地热电站建设存在的问题或多或少的与地热流体的化学成分有关[3]-[5], 实际上, 在世界范围内也没有两个完全相同的地热资源, 仅存在相似的地热资源, 地热电站的建设必须综合考虑资源的特点, 进行个性化设计。地热电站凝汽器通常包含两种形式, 即表面式凝汽器和混合式凝汽器, 在混合式凝汽器中[6], 由于汽轮机排出的乏汽直接与来自冷却塔的富氧冷却水混合, 乏汽中含有的硫化氢被氧化成单质硫[7], 单质硫若沉淀将堵塞喷嘴和水淋板, 从而凝汽器阻力变大, 传热性能下降, 继而使得汽轮机的排气压力升高, 电站的出力降低, 因此, 根据地热蒸汽参数对混合式凝汽器内单质硫的生成量进行预测并给出预防单质硫沉淀结垢的措施, 对于保证整个地热电站的高效运行具有重要意义[8]。本文将针对肯尼亚Olkaria地区某地热井的蒸汽参数, 分析混合式凝汽器中单质硫的形成机理和影响因素, 预测额定工况条件下的单质硫生成量, 并给出预防单质硫沉淀结垢的方法。

## 2. 地热电站凝汽器中单质硫的产生机理

地热蒸汽中的不凝性气体  $H_2S$  在干燥大气条件下, 通常被氧化成  $SO_2$ , 其反应速度非常缓慢; 而在湿润条件及溶液中,  $H_2S$  容易被氧化成单质硫。在混合式凝汽器中, 汽轮机排出的乏汽中含有  $H_2S$  气体, 该乏汽与来自冷却塔的富氧冷却水直接接触进行凝结换热。进入混合式凝汽器的冷却水由于在冷却塔中曝气, 其溶解氧量达到当地大气压下的饱和溶解度, 当冷却水进入凝汽器时, 由于压力降低, 冷却水中的部分溶解氧析出, 与乏汽中的  $H_2S$  气体发生反应, 生成单质硫, 单质硫的生成量与地热井口的蒸汽参数有关, 蒸汽中含有不凝性  $H_2S$  气体越多, 单质硫的生成量也就越大, 严重的情况下混合式凝汽器中的单质硫会堵塞凝汽器的喷嘴和水淋板, 造成传热性能下降, 汽轮机组的排汽温度升高, 使整个地热电站的效率降低, 同时, 单质硫在管道内的沉积会减小管径, 增大流动性阻力。在混合式凝汽器中,  $H_2S$

可分为两部分，一部分溶于凝结水增加了凝结水的酸性，并在冷却塔的曝气过程中被吹除到大气环境中；另外一部分直接被氧化成单质硫，沉淀在凝汽器内部或直接被凝结水携带到冷却塔中。

### 3. 地热电站中凝汽器内单质硫析出计算

基于肯尼亚 Olkaria 地区某典型地热电站的蒸汽参数和运行参数对单质硫生成量进行预测计算，该井在井口压力 6 bar 下的蒸汽产量为 25.4 t/h，此时凝汽器的冷却水流量为 736.5 t/h。表 1 给出了该典型地热井的蒸汽中不凝性气体含量数据。

#### 1) 进入汽轮机的蒸汽中不凝性气体含量以及各种气体的摩尔数或体积比；

根据电站汽轮机组热平衡图，混合式凝汽器的冷却水进水流量为 736.5 t/h，温度为 25℃，假设冷却水中含氧量为 1 个大气压下的饱和溶解度，即冷却水中的含氧量为 8.25 mg/L，根据冷却水流量 736.5 t/h，可知冷却水带入混合式凝汽器的 O<sub>2</sub> 质量流量为：

$$m_{O_2} = m_{CW} \times C_{O_2} = 736.5 \times 8.25 \times 10^{-6} \approx 0.006(\text{t/h}) = 6 \text{ kg/h}$$

#### 2) 根据凝汽器工作压力和端差，得出凝汽器中水蒸气分压力和 H<sub>2</sub>S 分压力以及其他不凝性气体的分压力。

理想情况下，混合式凝汽器的理论端差为零，凝结水温度正好为饱和温度，实际运行过程中，由于不凝性气体的存在，凝结水过冷度通常可取 2℃~5℃，由机组热平衡图可知，当机组中凝汽器运行压力为 10 kPa (相应的饱和温度为 45.8℃)，凝结水出口温度为 42.5℃，因此凝结水的过冷度为 3.3℃。

在该温度(42.5℃)条件下，根据水蒸汽热力性质表可得出水蒸汽的分压力为 8.4 kPa，则不凝性气体的分压力为 10 - 8.4 = 1.6 kPa，不凝性气体中包括 CO<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>S 和 O<sub>2</sub>，为确定单质硫的最大析出量，假设凝结水中的 H<sub>2</sub>S 与 O<sub>2</sub> 反应仅生成单质硫。根据表 1 所示的不凝性气体的含量可以计算出进入混合式凝汽器的气体流量：

$$\text{H}_2\text{S 为: } m_{\text{H}_2\text{S}} = m_{\text{Steam}} \times C_{\text{H}_2\text{S}} = 25.4 \times 55.53 \times 10^{-6} \approx 0.0014(\text{t/h}) = 1.4 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 为: } m_{\text{CO}_2} = m_{\text{Steam}} \times C_{\text{CO}_2} = 25.4 \times 4299.78 \times 10^{-6} \approx 0.1(\text{t/h}) = 100 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2 \text{ 为: } m_{\text{H}_2} = m_{\text{Steam}} \times C_{\text{H}_2} = 25.4 \times 24.17 \times 10^{-6} \approx 0.006(\text{t/h}) = 6 \text{ kg/h}$$

$$\text{N}_2 \text{ 为: } m_{\text{N}_2} = m_{\text{Steam}} \times C_{\text{N}_2} = 25.4 \times 719.6 \times 10^{-6} \approx 0.0018(\text{t/h}) = 18 \text{ kg/h}$$

$$\text{O}_2 \text{ 为: } m_{\text{O}_2} = m_{\text{Steam}} \times C_{\text{O}_2} = 25.4 \times 126.58 \times 10^{-6} \approx 0.032(\text{t/h}) = 32 \text{ kg/h}$$

混合式凝汽器中 O<sub>2</sub> 的总质量应包含两部分，即地热蒸汽中本身携带的氧以及冷却水带入的氧，因此氧含量实际为：6 + 32 = 38 kg/h。

#### 3) 根据各种气体的分压力计算各气体的饱和溶解度

在表 1 所示测井数据中，假设不凝性气体均为理想气体，那么，其体积比等于摩尔比，因此 CO<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>S，O<sub>2</sub> 摩尔比：

$$\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} : \frac{m_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{H}_2\text{S}}} : \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} : \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} : \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{100}{44} : \frac{1.4}{34} : \frac{38}{32} : \frac{18}{28} : \frac{6}{2} = 2.27 : 0.41 : 1.19 : 0.64 : 3$$

不凝性气体各自的分压力为不凝性气体的总分压力乘以各不凝性气体的体积分数，即：

$$\text{H}_2\text{S: } 1.6 \text{ kPa} \times \frac{0.41}{2.27 + 0.41 + 1.19 + 0.64 + 3} = 0.087 \text{ kPa}$$

$$\text{CO}_2: 1.6 \text{ kPa} \times \frac{2.27}{2.27 + 0.41 + 1.19 + 0.64 + 3} = 0.48 \text{ kPa}$$

**Table 1.** NCG concentrations in steam from a typical geothermal well at Olkaria in Kenya  
**表 1.** 肯尼亚 Olkaria 地区典型地热井蒸汽中不凝性气体含量(绝压 0.6 MPa)

气体种类	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
mmol/100mole	175.9	2.94	0.51	21.75	46.26	7.12
质量 ppm	4299.78	55.53	4.53	24.17	719.60	126.58
质量百分比(%)	0.43	0.0056	0.0005	0.0024	0.0720	0.0127

$$H_2: 1.6 \text{ kPa} \times \frac{3}{2.27 + 0.41 + 1.19 + 0.64 + 3} = 0.64 \text{ kPa}$$

$$N_2: 1.6 \text{ kPa} \times \frac{0.64}{2.27 + 0.41 + 1.19 + 0.64 + 3} = 0.137 \text{ kPa}$$

$$O_2: 1.6 \text{ kPa} \times \frac{1.19}{2.27 + 0.41 + 1.19 + 0.64 + 3} = 0.254 \text{ kPa}$$

针对进入混合式凝汽器中的冷却水携带氧，先假设携带的全部 O<sub>2</sub> 均析出，得出其最大 O<sub>2</sub> 分压力，该分压力大于实际的 O<sub>2</sub> 分压，根据该分压计算得出的 O<sub>2</sub> 溶解度也会相对较大。

根据欧亨利定律，气体在溶液中的饱和溶解度正比于液面上该气体的分压力，因此，已知在 21 kPa 分压及 42.5℃ 时溶解度为 6.2 mg/L，可计算得出 O<sub>2</sub> 在其他分压力下的溶解度，当压力为 0.25 kPa 时，其溶解度为：

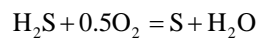
$$6.25 \times \frac{0.25}{21} = 0.074 \text{ (mg/L)}$$

根据已知参数凝结水流量 761.77 t/h，可得凝结水中溶解 O<sub>2</sub> 的总量为：

$$0.074 \text{ (mg/kg)} \times 761.77 \times 1000 \text{ (kg/h)} = 56.37 \text{ (g/h)}$$

#### 4) 根据计算得出的凝结水中 H<sub>2</sub>S 含量以及含氧量，得出 H<sub>2</sub>S 被氧化生成单质硫的量

假设凝结水溶解氧全部跟 H<sub>2</sub>S 反应生成单质硫，而 H<sub>2</sub>S 的量足够与溶解氧反应。



计算得出生成单质硫为 112.74 g/h (相对于凝结水流量 761.77 t/h，生成单质硫的浓度为 0.148 ppm)，折合年排放量：

$$112.74 \text{ (g/h)} \times 8760 \text{ h/year} = 987.6 \text{ kg/year} \approx 0.9 \text{ t/year}$$

上述计算为根据已有数据进行的估算，实际的单质硫生成情况较为复杂，涉及到反应物的接触时间，凝结水中的溶氧以及 H<sub>2</sub>S 是否未达到饱和状态以及流动引起的热质交换速率等等，此外，随着反应的进行，H<sub>2</sub>S 和 O<sub>2</sub> 消耗使凝结水中不断的会有新的 H<sub>2</sub>S 和 O<sub>2</sub> 补充到凝结水中继续反应。除生成 S 外，H<sub>2</sub>S 和 O<sub>2</sub> 在溶液中还可生成 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HSO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub> 等，精确计算 S 的生成量目前仍存在困难。根据资料显示国外已有地热电站的相关计算研究中，通常蒸汽携带 H<sub>2</sub>S 转换为单质硫的比率不大于 10%，即针对该地热井，按照 10% 的转化率计算单质硫的生成量，则其年生成量为 0.14 kg/h × 8760 = 1226.6 kg/year，因此按照蒸汽分压力获取的单质硫生成量 0.9 吨/年在相对合理范围内。

## 4. 结论

本文分析了地热电站混合式凝汽器中单质硫的生成机理，结合肯尼亚 Olkaria 地区某典型热井蒸汽参数和机组设计运行参数，对混合式凝汽器中的单质硫生成量进行了预测，发现针对该热井蒸汽参数，单

质硫的生成量在 0.9 吨/年, 折合凝结水中单质硫浓度仅为 0.148 ppm, 因此, 如此低浓度的单质硫难以在混合式凝汽器内沉淀, 大部分将被凝结水携带到冷却塔中, 为防止单质硫在冷却池中沉淀, 可采用在冷却池中加入亚硫酸盐, 如亚硫酸钠, 与水中的单质硫反应, 产生水溶性的硫代硫酸钠。

## 基金项目

该项目为中国石油集团“可再生能源技术开发与应用研究”科研项目, 课题名称: “肯尼亚地热开发技术研究在现场试验”, 项目号: 2012A-4906。

## 参考文献 (References)

- [1] 西藏地热工程处(译) (1988) 地热和地热发电技术指南. 水利电力出版社, 北京.
- [2] DiPippo, R. (2012) Geothermal power plant principles, applications, case studies and environmental impact. 3rd Edition, Elsevier, Amsterdam.
- [3] Glover, R.B. and Mroczek, E.K. (1993) Impact of steam chemistry on power development at Ohaaki, Mokai, Rotokawa and Tauhara geothermal fields. *Proceedings of 15th NZ Geothermal Workshop*, Auckland, 133-138.
- [4] Kaya, T. and Hoşhan, P. (2005) Corrosion and material selection for geothermal systems. *Proceedings World Geothermal Congress*, Antalya, 24-29 April 2005, 1-5.
- [5] Stahl, G., Patzay, G., Weiser, L. and Kalman, E. (2000) Study of calcite scaling and corrosion processes in geothermal systems. *Geothermics*, **29**, 105-119.
- [6] Hart, W. (1980) Control of gas absorption in a geothermal steam direct contact condenser. *Geothermics*, **9**, 271-277.
- [7] Kaasalainen, H. and Stefánsson, A. (2011) Chemical analysis of sulfur species in geothermal waters. *Talanta*, **85**, 1897-1903
- [8] Padilla, E.K., Stefánsson, A. and Fridriksson, T. (2012) Sulphur precipitation in the Reykjanes geothermal system, Iceland. *Proceedings of Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, 30 January-1 February 2012, 9 p.