

地热流体的腐蚀与结垢控制现状

刘明言^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072;

2. 化学工程联合国家重点实验室(天津大学), 天津 300072)

摘要: 在地热发电或直接利用过程中, 与地热流体(液体或蒸汽)接触的设备、管道或管件存在着腐蚀和结垢现象, 往往成为地热开发利用的技术瓶颈。因此, 开展地热流体的腐蚀与结垢控制技术研究至关重要。本文主要分析了近年来国内外在地热流体的腐蚀和结垢控制方面的研究进展, 包括选材、涂层、流体预处理、化学添加剂等控制方法, 并提出了进一步的研究方向, 包括全面的地热流体腐蚀结垢趋势预测及地球化学模拟, 结垢机理研究, 涂层和基底的结合力和耐久性研究, 阴极保护以及复合控制方法开发等。

关键词: 地热流体; 腐蚀; 污垢; 控制

0 引言

地热能主要来源于地球内部的熔融岩浆和放射性物质的衰变, 并以热力形式存在, 是一种可再生的清洁能源, 可间接(地热发电等)或直接(区域加热、地源热泵、温室、干燥等)利用等。我国是以中低温为主的地热资源国家, 地热资源接近全球的 8%, 深度 2000m 以内的地热能储量约为 2500 亿吨标准煤, 地热资源年直接利用量约 5 亿立方米。2013 年 1 月, 国家能源局、财政部、国土资源部、住房和城乡建设部联合发布了《关于促进地热能开发利用的指导意见》, 明确提出了地热能“十二五”发展目标: 到 2015 年, 全国地热供暖面积达到 5 亿平方米, 地热发电装机容量达到 100MW, 地热能年利用量达到 2000 万吨标准煤, 到 2020 年, 地热能开发利用量达到 5000 万吨标准煤。

地热流体包括地热水、地热水和蒸汽组成的两相混合物、地热水蒸汽等类型。地热流体的化学成分十分复杂, 有易腐蚀性成分溶解氧和氯离子等, 易结垢成分钙离子和硅酸等, 由此而引起的地热利用设备、管道和管件等的腐蚀和结垢问题, 阻碍着地热能的高效经济利用。除了地热流体的性质外, 腐蚀和结垢还受到温度、压力等操作条件以及材质的影响。地热流体的污垢类型按化学成分可以分为碳酸钙垢、硫酸钙垢、硅酸盐垢和氧化铁

垢等, 一般以碳酸钙垢和硅酸盐垢为主。刘明言等曾对地热开发利用中的腐蚀和结垢现象, 地热流体的腐蚀类型、成分、性质和腐蚀结垢判别方法, 防腐防垢技术等进行过初步分析和总结。本文将主要对近年来国内外的地热流体腐蚀和结垢预测和控制现状进行分析, 同时补充一些较早的相关内容, 以期地为地热能的高效经济利用提供一些启示。涉及的地热流体以中低温地热水为主, 兼及地热蒸汽流体。

1 地热流体的腐蚀及结垢预测

了解地热流体的化学成分及腐蚀结垢趋势是控制地热流体腐蚀和结垢发生的前提。韦梅华等采用 Larson 指数和 Ryznar 指数等对四川省康定地热区 4 口地热井和 3 处温泉热水的碳酸钙结垢趋势进行了预测, 并采用 Na-K-Mg 三角图解和水化学分析软件 WATCH 程序进行了热储矿物平衡分析, 结果表明: 该区部分地热水有结垢的可能性, 主要是碳酸钙型污垢, 引起结垢的矿物主要有方解石、滑石、温石棉。云智汉等应用水文地球化学模拟和室内模拟耦合方法, 对引起咸阳地热水回灌堵塞的问题进行了研究。结果显示, 回灌过程中结垢的主要类型为碳酸盐。随着温度、pH 值、CO₂ 分压的增加, CaCO₃ 结垢趋势增加; 当 60% 的原地热水和 40% 的地热尾水混合时, CaCO₃ 的沉

淀量达到最大;矿化度的影响主要体现在盐效应和同离子效应。运用 Langelier 指数和 Ryznar 指数对 CaCO_3 沉淀程度进行的预测表明,在研究区内多数地热井中存在中低程度的 CaCO_3 结垢。周伟东等针对山西两处地热水,应用 Larson 指数和 Langelier 饱和指数,对其腐蚀和结垢趋势进行了分析预测,并在 316 不锈钢、紫铜和 20#碳钢等基础上进行了地热水静态腐蚀和结垢实验。结果表明,两种地热水均属于强腐蚀易结垢型地热水。田涛等针对陕西西安地热水回灌堵塞问题,利用水化学分析及结垢预测软件分析了水化学成分和矿物饱和指数,检验了矿物溶解或沉淀的可能性。配伍性分析结果表明:混合比例为 1:9 时结垢量最小,为回灌的最佳配比;4:6 时结垢量最大。此外,也有文献采用化学动力学模型预测井下地热水结垢速率,或采用 PHREEQC 和 EQ3/6 等地热流体化学软件模拟计算地热流体成分的饱和状态,预测结垢趋势。

需要指出的是,地热水腐蚀结垢趋势的初步判断可以依据主要的腐蚀和结垢化学组成,但是,由于地热流体腐蚀结垢问题的复杂性,准确的预测还需要进行不同指数的计算分析,乃至现场验证实验。

在地热流体的腐蚀与结垢趋势预测方面,目前的工作还相对比较零星,针对我国不同地区地热流体特性开展系统的腐蚀结垢趋势分析,以及三维多相传递和化学反应数值模拟研究是今后的方向。

2 腐蚀控制方法

2.1 选用耐腐蚀材质

除选用非金属材质(例如:PVC-U 塑料管)外,也可以选用高合金不锈钢、镍基合金、钛合金及锆材等耐地热腐蚀的金属材质,增加地热系统的可靠性。新近的金属材质在地热流体中的腐蚀特性研究结果也支持这一观点。但是,进一步降低这些材料的价格是应克服的困难。

Pfennig 等在 CO_2 饱和的 60°C 模拟地热水中考察了 AISI 420C(X46Cr13)材料的腐蚀及疲劳特性,发现材料出现裂纹之前,先有因碳酸驱动而形成的点蚀出现。

Klapper 等研究了不同钢材在 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 模拟 Molasse 盆地地热水中的耐腐蚀特性。结果表明,碳钢 API L80 和 API Q125 在模拟地热水中具有较好的耐均匀腐蚀和点蚀的特性,而双相不锈钢合金 2205 和奥氏体不锈钢 316L 在模拟地热水中还具有良好的耐点蚀和缝隙腐蚀性能。

Mundhenk 等在实验室采用电化学法(动电位极化曲线法),在法国 Soultz-sous-Forêts 地热电站现场采用失重法,研究了 8 种金属材料的腐蚀速率特性,并比较了用两种测试方法获得的腐蚀速率结果的一致性。所用金属材料包括:非合金钢(P110、N80、P235GH)、不锈钢(1.4104、1.4404、1.4571、1.4539)和镍基合金 2.4856 等。对于非合金钢, 80°C 现场地热水 5 个月的腐蚀实验发现,所有表面均存在表面粗糙化和均匀腐蚀,以及一定深度的点蚀现象,平均腐蚀速率不超过每年 0.23mm。对于 N80,点蚀穿透深度为 $101\mu\text{m}$,表面也有一定的污垢生成。对于不锈钢,则出现局部腐蚀和明显的点蚀。1 个月的现场腐蚀实验发现,1.4404 和 1.4539 没有明显腐蚀和失重,而 1.4104 有一些点蚀,与合金含量有关。镍基合金 2.4856 的均匀腐蚀速率很小,可以忽略。

Mundhenk 等采用同样方法研究了低碳钢、CrNiMo 合金、非铁基金属等 13 种金属材料(API N80、API P110、P235GH、P265GH 低碳钢,430F、316L 和 316Ti 不锈钢,904L 合金、318L 双相合金和 31 超双相合金不锈钢、59 和 625 镍基合金、二级钛等)的腐蚀特性以及腐蚀和结垢相互作用规律。结果表明,在流体温度为 $20^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 范围内,低碳钢伴随着污垢保护层的形成,其 5 个月的长期均匀腐蚀速率低于每年 0.2mm,但是,也存在局部腐蚀,其点蚀穿透深度大于 1mm,从而可能引起系统短期失效;普通的 430F 和 316L 不锈钢出现点蚀现象;高合金材料的均匀腐蚀速率为每年 0.005mm,适合于地热利用,但是,也存在垢下点蚀问题。Mundhenk 等还考察了不同合金在脱氧的含 CO_2 的 80°C Soultz 和 Bruchsal 地热水中的耐腐蚀特性,结果表明,二级钛合金和 625 合金的自发钝化是减缓由于点蚀等造成的合金腐蚀的关键步骤。

陈伟等研究了镀锌钢管在 50°C 的模拟地热水

环境中的腐蚀与结垢规律,发现在流动的地热水环境中,镀锌钢管主要以腐蚀为主,质量增加较快;而在静止地热水环境中镀锌钢管以表面结垢为主,质量增加速度慢。蔡培培、吴坤湖和朱立群等研究了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 、温度等对镀锌钢管和 304 不锈钢等在模拟地热水中的腐蚀和结垢行为的影响,发现 Zn^{2+} 和 OH^- 浓度对管道表面上的污垢成核有影响,表面上的球状腐蚀物为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO ,针状污垢为 CaCO_3 和 MgCO_3 ;腐蚀产物与结垢产物在晶核的形成生长过程中往往存在相互作用,当污垢形成时,腐蚀速率减小,点蚀面积缩小;不同温度的地热水中腐蚀与结垢产物的晶体形状不同;地热水温度的变化加强了 304 不锈钢材料在模拟地热水中的点蚀敏感性,其表面钝化膜的保护性也随地热水温度的升高而降低。

针对冰岛 Krafla 地热田 IDDP-1 地热井干过热水蒸汽, Karlsdottir 等研究了不锈钢、碳钢、陶瓷衬里碳钢等材料在高流速 (98 ~ 118 m/s) IDDP-1 地热井 320℃ ~ 350℃ 干过热水蒸汽条件下的在线管道磨损腐蚀特性。发现 14 天后,由于高速蒸汽流导致碳钢管道泄漏;不锈钢 N08028 和 S32707 上面形成了裂纹和坑点,但是, S31254 不锈钢上没有发现裂纹和坑点;24 天后,干热蒸汽被二氧化硅过饱和,造成装置进口管道被硅垢堵塞。Karlsdottir 等还针对过热水蒸汽研究了 17 种材料的腐蚀特性,包括:普通碳钢 UNS G10150 (EN No.1.0037),管道钢 APIK55、API TN95 及 UNS K02100 (EN no.1.0425),标准不锈钢 UNS S30403 和 S31603,高合金钢 UNSS32750、S32707、N08904、S31254 和 N08028,镍基合金 UNSN06255、N08825 和 N06625,钛基合金 UNSR50400 和 R52400 等。结果表明:虽然镍合金 UNS N06625 和钛合金 UNS R52400 等具有最好的耐腐蚀性能,在 360℃ 的 IDDP-1 地热蒸汽氛围内,也仍有一定的晶间腐蚀出现。当蒸汽温度达到 450℃ 时,腐蚀开裂速率会增加。如果没有蒸汽冷凝发生,碳钢也可以用在 360℃ 的 IDDP-1 地热蒸汽氛围内。而传统的奥氏体不锈钢,例如:UNS S30403 和 S31603 以及 S31803,则不适合用于该地热蒸汽。

2.2 金属基底上修饰涂层

在廉价金属基底上修饰涂层进行防腐是一种有前途的方法。较早和较系统地开展这方面探索的是美国能源部 Brookhaven 国家实验室的 Sugama 等和国家可再生能源实验室的研究者,这些工作在 1998 ~ 2006 年完成。

为了使操作温度高达 300℃ 的地热发电系统的设备及管件能够用廉价的碳钢和铝材替代常用的价格昂贵的防腐钛合金和不锈钢等材质,同时解决地热利用系统的腐蚀、结垢、氧化和磨损问题,降低设备费和操作维护费等,Sugama 等以碳钢等为基底,开展了成本低、热稳定性好、防腐、抗垢、抗氧化、耐磨损、自修复的涂层材料的研究。Sugama 等在碳钢换热设备管道内涂覆了智能型、高性能聚苯硫醚基 (Polyphenylenesulphide, PPS) 复合涂层系统。这种复合涂层以 PPS 为基质材料,加入聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 作为涂层抗氧化剂,微尺度碳纤维 (carbon fiber) 作为热导剂和增强剂,磷酸氢钙铝粉 (dicalcium aluminate powder) 作为自修复填充剂,微尺度勃姆石晶粉 (boehmite crystal) 作为耐磨损填充剂,晶体磷酸锌 (crystalline zinc phosphate) 作为底漆。其中,磷酸锌底漆可以加强涂层和碳钢之间的黏附程度,并抑制漆下钢的阴极腐蚀。在 Mammoth Pacific 地热发电厂 2 年和夏威夷 Puna 电厂 1 个月的试验结果显示:复合涂层可以用于温度为 160℃ ~ 200℃ 的地热系统的防腐,同时可以减缓硅酸钙污垢的沉积,而没有涂层的不锈钢表面则生成了黏结牢固的硅酸钙垢。但是,在小直径管道进口处等位置,出现了涂层起泡和脱层现象,归因于小直径管道不均匀的底漆涂层。Curran 国际公司已将该衬里涂层材料商业化。对于地热井口的阀门、三通等系统,地热温度高,流速大,环境更为苛刻,需要提高 PPS 材料的熔点,以适应在 300℃ 地热环境中的应用。Sugama 在 PPS 基质中熔融分散了纳米尺度蒙脱土 (Montmorillonite, MMT) 填充剂,冷却形成了 PPS/MMT 纳米复合材料。将这类纳米复合材料涂覆于碳钢基底上,150μm 厚度的涂层即可保护 300℃ 模拟地热环境中的碳钢免受热地热水的腐蚀。针对风冷式冷凝器、汽水分离器等系统对防腐防垢的特殊要求,Sugama 等还研发和改进了相应

的涂层材料。针对地热井钻探过程中地热井系统的腐蚀结垢问题,开发了利用粉煤灰和炉渣等工业副产物,基于无机-聚合物的,耐酸和高温凝结度易控的防腐水泥等,称之为地聚合物(geopolymer),作为密封材料用于增强地热系统显示出较好的应用前景。

高向东等应用 A.T.O 金属陶瓷涂料,采用自动行走内管旋喷器进行地热水管道内表面腐蚀防护开发。防护涂层厚 220 μm ,可喷涂管径为 60mm 以上的内表面。开发的地热管道运行 2 年没有发现腐蚀现象。

针对地热电厂材料的腐蚀问题,胡驰等使用低温釉喷涂在金属表面,经过烧结,制成无机釉膜进行防腐,研究了釉膜的最佳烧结工艺以及釉膜耐酸、碱、盐水和附着力等性能。

为提高地热水防腐涂层的耐温性和耐水性,王海龙等通过在高硅含量的环氧改性有机硅树脂中添加一定量云母氧化铁灰和云母等,制备了一种常温固化耐腐蚀涂料,确定了涂料配方中环氧改性有机硅树脂、云母氧化铁灰、绢云母、固化剂、分散剂、消泡剂等的优化比例。在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的模拟地热水腐蚀液中结构及性能稳定。

Chen 等采用液相沉积方法在紫铜基底上制备了微纳米 SiO_2 材料涂层。对这些涂层的化学组成、表面微观形貌、薄膜厚度、粗糙度、接触角、表面自由能、电化学阻抗谱等进行测量和表征,评估了不同材料涂层的腐蚀和结垢特性。结垢实验采用饱和 CaCO_3 水溶液,腐蚀实验采用模拟地热水进行。根据天津大学 2#地热井水组成配置,该地热水属于不易结垢易腐蚀性水系。实验时的溶液温度小于或等于 90 $^{\circ}\text{C}$ 。结果表明,与没有经过涂层处理的抛光基底相比,在液相沉积 SiO_2 涂层表面上的 CaCO_3 结垢速率明显降低,涂层的腐蚀也得到一定程度的抑制。但是,长时间浸泡后涂层的耐腐蚀能力降低。

采用涂层防腐目前尚没有很好地解决因碳钢等金属基底和涂层(尤其是有机涂层)之间的屈服应力不同而导致的涂层与基底结合不牢问题,是今后应关注的重点。

2.3 添加化学防腐剂

在某些情况下加入化学药剂是一种有效的地

热防腐方法。Buyuksagis 等针对土耳其 Afyonkarahisar 地热加热系统,考察了三聚磷酸钠和马来酸酐等添加剂的防腐性能。但是,从环境保护角度出发,应限制其应用。

2.4 阴极保护

Brookhaven 国家实验室的 Bandy 和 Van Rooyen 在 1984 年报道了碳钢和 AISI 316 型不锈钢在 90 $^{\circ}\text{C}$ ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 模拟地热水中,以金属锌为牺牲阳极的阴极保护防腐结果。发现在阴极保护条件下,碳钢重量损失明显减少,并可以抑制不锈钢点蚀等。

李春福等研究了铝基牺牲阳极合金 (Al-Zn-In-Ga-Si) 在地热水中的电化学性能。电化学试样采用常用管材 (API) J55 碳钢。电化学测量采用三电极体系。实验流体为大港地热井水。结果表明: Al-Zn-In-Ga-Si 合金在 20 $^{\circ}\text{C}$ ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内无明显极化倾向,自腐蚀电位稳定,适用于做 J55 钢在地热水井中阴极保护材料。

韩静针对地热水中温低电导体系,采用电解氯化法制备了无液接裸露式 Ag/AgCl 参比电极,用于地热水阴极保护防腐适用性研究。进行了该参比电极在地热水(天津大学 2#地热井,出口水温 50 $^{\circ}\text{C}$, pH 值 7.61) 中的响应时间和稳定性等性能测试研究。结果表明,制备的 Ag/AgCl 参比电极,自腐蚀电位稳定、重现性好、响应时间短,符合在地热水中用作参比电极的要求。

聂新辉针对地热利用过程中常用的管道材料 Q235 钢和管道钢 GB3091,在 25 $^{\circ}\text{C}$ ~ 95 $^{\circ}\text{C}$ 的地热水中进行了腐蚀电化学测试研究。结果表明:管道钢各温度下的耐腐蚀性优于 Q235 钢。两种钢材的耐腐蚀性的差距随着温度的升高逐渐缩小,在 85 $^{\circ}\text{C}$ 、95 $^{\circ}\text{C}$ 下腐蚀都很严重,均有出现局部腐蚀的倾向。全浸时效实验说明,实验 1 周内,40 h 后材料表面生成肉眼可见的垢层,浸泡中期材料垢层达到比较稳定状态,在此温度下对材料保护效果较好。浸泡后期,垢层遭到破坏,变得不稳定,材料腐蚀加剧。管道钢在各温度下形成的垢层都比同温度下 Q235 钢垢层要更加致密和均匀,因此管道钢的耐腐蚀性优于 Q235 钢。还对 Q235 钢在各种温度的地热水中附加阴极保护条件下的腐蚀性能进行了研究,对不同牺牲阳极材料的电化

学性能进行了综合评价。结果表明, Al-Zn-In 系铝合金的自腐蚀电位最低、极化阻力较小、击破电位较低, 是较好的牺牲阳极材料。

但是, 总体来讲, 地热系统阴极保护防腐工作还处于零星的起步阶段, 而且对于具有一定温度的地热利用系统, 在电极材料的选取方面会遇到更大的挑战, 需要加强这方面的研发。

2.5 地热利用之前洗涤等预处理

冰岛 Krafla 地热田 IDDP-1 井产生 450℃ 的过热水蒸汽中含有少量 HCl、HF、H₂S、CO₂ 等酸性气体, 如果直接用该蒸汽进行发电等, 则水蒸汽冷凝液 (pH = 2.62) 会严重腐蚀设备和管道等系统, 气相和液相中的硅颗粒流还会磨损系统。为此, 在地热利用之前, 应先对地热田的过热水蒸汽进行预处理。Hauksson 等用纯水、蒸汽冷凝液、NaOH 水溶液、冷的地下水等对地热水蒸汽进行了湿法洗涤实验考察, 并对金属和陶瓷涂层材料进行了耐腐蚀和耐磨损性能测试。金属材料采用的是抗点蚀镍合金 Inconel 625、Ni-Cr-Mo 基高镍合金等。由于硅颗粒堵塞, 合金耐腐蚀和耐磨损结果尚待进一步研究。

但是, 地热流体的防腐预处理过程要注意不要造成过多的地热能损失。

3 污垢阻止方法

由于腐蚀和结垢的关系十分密切, 有时无法相互剥离开来进行研究, 同时, 一些防腐方法也可用于污垢阻止, 例如涂层或化学添加剂等方法。下文再介绍一下地热流体的污垢阻止方法研究进展。

3.1 添加化学阻垢剂

从环境保护角度出发, 添加化学阻垢剂方法已被《城镇地热供热工程技术规程》禁止在地热回灌系统使用, 在其他地热系统也应谨慎使用, 并逐步取消使用。

地热水酸化 pH 值法抑制污垢也可归为此类。随着地热水溶液中 pH 值的降低, 地热水中的硅酸聚合过程会被抑制, 从而减缓无定形或金属基硅酸盐垢的生成。给地热水系统中加入酸是降低 pH 值的有效方法。但是, 加入酸会带来地热水的腐蚀性增加。Gallup 的研究及实践表明, 通过控

制 pH 值小于 4.5, 可以折中实现既防垢又不至于造成腐蚀加剧。

3.2 地热利用或回灌之前预处理除垢

地热水在进入系统之前进行预结晶沉淀和过滤等处理, 可以减缓地热利用系统的污垢生成, 笔者 2013 年访问德国 BESTEC 公司的地热电站时了解到他们采用的就是预过滤系统。

对于回灌地热水, 先通过膜过程等预除垢再回灌, 可以提高回灌效果。Tomaszewska 等的研究表明, 对于地热尾水, 经过膜过滤脱盐预处理, 包括复合超滤-反渗透膜过滤等, 除去总溶解性颗粒、硼、铁、氟和砷等微量元素, 可以排入地表水域或用作饮用水。磷化阻垢剂难以防止膜过程结垢, 盐酸酸化则可以阻垢。其他诸如采用离子交换和吸附预脱除地热水中污垢的方法, 也可归为此类方法。

同样, 地热流体的预处理过程不可避免会造成地热能损失。

3.3 施加物理场阻垢

Chou 等在实验室研究了磁场作用下水分子结构的变化和硅的溶解度和聚合情况, 并在现场考察了强磁场对在钛管中流动的地热水的硅垢抑制特性, 一周的实验表明, 磁场作用明显减少了污垢的生成。

Yasuda 等利用超声的空化作用改变地热水中硅酸的浓度, 发现 500kHz 和最大 pH = 8.5 条件下的超声辐射, 使硅酸聚合的速率增加, 从而生成了大直径聚合物颗粒, 地热水中的硅酸浓度减小, 从而减小了形成硅垢的可能性。

物理场防垢是一种非接触式方法, 有一定的应用前景, 但是, 要注意物理场带来的诸如放大困难及噪声影响等。

3.4 阻垢涂层

Sugama 等将碳钢板、涂有聚苯硫醚 (PPS) 涂层和掺有聚四氟乙烯 (PTFE) 的复合 PPS 涂层的钢板, 分别浸泡在 200℃ 含硅石的地热水中 7 天, 考察了碳钢表面上的 Fe₂O₃ 氧化铁层 (对硅石具有强的亲水性) 上硅垢的沉积特性。结果表明, 碳钢板整个表面沉积了一层与基底结合牢固的很难去除的硅垢; PPS 亲水涂层表面有硅垢层, 但是很薄 (约 5nm)。这是由于地热水诱导的氧化作用而在

PPS 表面形成了硫氧衍生物层,容易诱导硅垢层的形成;而混有 PTFE 的 PPS 疏水涂层表面,则由于抗氧化剂 PTFE 的存在而使 PPS 层不易氧化,表现出很好的疏水和阻垢特性,适合于含硅石的地热环境。Chen 等制备的微纳米 SiO_2 材料涂层也具有一定的抗地热水垢效果。

朱立群等制备的基于 PPS 的复合涂层在模拟地热水中也获得了一定的阻垢效果。Wang 等将锌和石墨 (Zn-C) 合金粉与环氧-有机硅树脂混合,制备了复合抗垢涂层,并将涂层置于 CaCl_2 和 NaHCO_3 形成的水溶液中。发现在复合涂层表面上,由于 Zn-C 合金粉可以释放 Zn^{2+} 离子,抑制复合涂层表面上 CaCO_3 晶体的成核和生长。因此, CaCO_3 污垢易沉积在溶液中而非复合涂层表面上,晶体由方解石也变为文石。Wang 等基于电偶腐蚀原理制备了含有 Ni-Cu-Al 合金粉的环氧-有机硅复合抗垢涂层,并在模拟地热水中研究了该复合涂层的结垢特性,与 304 不锈钢和环氧-有机硅复合涂层的污垢特性进行了对比。发现由于电化学腐蚀而溶解进模拟地热水中的 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Al^{3+} 离子可以阻止 CaCO_3 的结晶成核和生长,不易牢固黏附在掺有 Ni-Cu-Al 合金粉的环氧-有机硅复合涂层上,更多沉淀在溶液中,抗垢性能更优。吴坤湖等制备和考察了 PTFE-PPS 涂层在 80°C 静态模拟地热水中的耐腐蚀性能及阻止 CaCO_3 污垢的效果,发现表面具有很好的耐腐蚀效果,结垢速度也明显小于 304 不锈钢和 PPS 涂层,建议考虑替代 304 不锈钢管应用于地热水环境中。朱立群等研究了基于 PPS 材料的涂层在 50°C 的模拟流动地热水环境中的腐蚀与结垢特性,发现 PPS-聚全氟乙丙烯 (FEP) 涂层的阻垢效果优于单纯 PPS 涂层和 PPS-PTFE 涂层,对基底也有很好的防腐效果。另外,刘慧丛等发明了一种利用模拟地热水中结垢物质的成核和长大机制,诱导修复地热水金属管件内表面涂层的方法。通过将结垢物质涂抹在管道内的涂层的裂纹处,并将管道置于模拟地热水中浸泡一定时间,使填充的结垢物质充分长大和变粗从而填实裂纹,使微裂纹得到修复。适用于因固化工艺、机械损伤导致的涂层裂纹的金属管道,也适用于使用过一段时间后的地热水管道的修复。Wang 等基于地热水中

污垢自发矿化过程的启发,在模拟地热水中,以不锈钢为基底,仿生自组制备了仙人掌状 CaCO_3 涂层。对此涂层应用硬脂酸钠低表面能材料进行单分子层修饰后,获得了超疏水特性。

地热流体阻垢材料涂层的开发是目前的研究热点之一,但是,需要注意阻垢机理研究,同时也需要关注涂层与基底的结合力等实际问题。

3.5 系统增压法

采用电潜泵可使井中的地热水维持在单液相状态,使 CO_2 酸性气体保留在液相中,防止地热水闪蒸, pH 值较低,碳酸盐始终处于不饱和状态,从而抑制碳酸钙污垢生成。该方法需额外消耗能量。

对于地热流体换热系统,还可以考虑其他一些方法。例如,为避免间接换热的地热水换热器结垢,可以考虑直接接触换热器,没有换热温差,不降低地热利用的初始温度,而采用换热器的间接加热系统地热水温度一般下降 $3^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 。

另外,还可以考虑采用流化床换热器^[90]和离子沉淀等方法。

4 结论及研究展望

虽然地热流体的腐蚀和结垢控制研究已经取得了一定的进展,但是,由于技术的成熟度、地热流体的复杂性、地热利用过程的特殊性、以及环境保护等的要求,使上述控制方法的工业化应用受到限制。例如,化学添加剂控制腐蚀和结垢方法因环境和经济性问题应在不得不用情况使用,涂层控制腐蚀和结垢技术存在结合力和耐久性问题,预处理防腐防垢方法存在地热能损失问题,系统增压防垢方法应注意避免腐蚀恶化和系统能耗增加,选材防腐方法受限于成本问题,阴极保护防腐方法还很不成熟,物理场防垢也存在放大及健康等问题等。目前还是缺乏广谱有效的腐蚀和结垢控制技术,还需要进一步开展相关研究。

根据前文的分析,建议今后加强以下方向的研究。

(1) 在地热流体的腐蚀结垢趋势预测方面,目前的研究还十分有限。今后应系统地取样和分析不同地区地热田的地热流体化学组成,并进行腐蚀结垢趋势预测和地球化学模拟研究,建立全国

乃至全球地热流体腐蚀结垢特性数据库,为地热能的开发利用提供基础支撑。当然也包括不同类型的地热流体系统的腐蚀结垢趋势预测研究,例如:油田伴生地热水体系、干热岩地热水体系等。

(2) 对于地热流体的腐蚀问题,在设计地热利用系统时,选择耐腐蚀材质可能会得以解决。但是,要想控制地热流体的结垢问题,从而实现装置系统的连续高效低成本运行,则会困难许多,原因是对地热流体在表面上的结垢机理研究仍然十分缺乏,今后应有所加强。

(3) 运用表面工程技术对金属材料表面进行适当修饰,降低其表面自由能,可减小污垢和表面

之间的黏附力,是抑制地热流体中污垢黏着的一种可能途径。但是,如何制备更加有效的耐腐蚀耐结垢新材料涂层,如何加强涂层和基底之间的结合力,增加涂层耐久性,是今后关注的重点。

(4) 阴极保护不失为一种控制地热流体腐蚀的方法,今后应进一步加强研究。

(5) 由于地热流体的复杂性,有时一种控制方法无法解决腐蚀和结垢问题,可以开展两种或多种地热流体腐蚀和结垢行为控制方法的研究,例如同时采用涂层和物理场控制地热流体的污垢生成等。

转自《新能源进展》第3卷 第1期

2023 年世界地热大会新闻中心成立

中国石化新星石油

6月20日,2023年世界地热大会新闻中心正式成立,并同步开启大会媒体报名注册通道。新闻中心将统筹策划并执行本届大会媒体宣传与信息发布工作,以“新闻+服务、新闻+科技、新闻+形象”的服务理念,为大会注册媒体记者提供丰富的新闻信息服务和便捷的媒体公共服务。同时,大会组委会通过官方网站正式发布大会人文版和产业版宣传展示片。

伴随着新闻中心的成立,大会组委会将面向社会媒体招募“媒体走进中国地热”采访团成员。媒体采访团计划招募30名记者,于7月中下旬前往我国地热科考重点地区进行一线新闻采写,深

度挖掘中国地热产业发展背后的故事,细致描绘中国地热产业未来发展的蓝图。意向报名媒体,可登录大会官方网站(www.wgc2023.com)完成大会媒体报名和“媒体走进中国地热”采访团招募信息采集。

2023年世界地热大会由国际地热协会(IGA)主办,中国石化集团承办,是中国首次举办该项被誉为“地热界奥林匹克”的国际盛会。本次大会将于9月15—17日在北京国家会议中心召开,以“清洁地热 绿色地球”为主题,邀请全球地热资源领域政、产、学、研各方齐聚北京,共同推进地热产业发展。