

绿色阻垢剂对地热流体碳酸钙垢的 阻垢性能与机理

谷永^{1,2}, 胥博文^{1,2}, 王惠荣^{1,2}, 时光伟^{1,2}, 郑晓菲^{1,2}, 阮传侠^{1,2*}

(1. 天津地热勘查开发设计院, 天津 300250;

2. 自然资源部天津中低温地热野外科学观测研究站, 天津 300250)

摘要:通过研制新型绿色复配阻垢剂 HPMA-AMPS-PAA, 并利用 6 种实际地热流体验证其阻垢性能。研究表明, 当 HPMA、AMPS 和 PAA 投加量分别为 2、6 mg/L 和 8 mg/L 时, 复配阻垢剂较单一阻垢剂阻垢率提升 25.92%, 在 200°C 高温或 pH=9 条件下, 停留时间为 24 h 时仍可保持 80% 以上阻垢率, 同时 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 等离子由于盐效应可进一步提升阻垢效果。通过对阻垢机理研究得出, HPMA-AMPS-PAA 通过晶格畸变、螯合和分散协同作用, 促使碳酸钙从方解石向球霏石晶型转变, 有效抑制碳酸钙生长。

关键词:地热; 结垢; 绿色阻垢剂; 热力学因素影响; 协同阻垢机理

中图分类号: TQ085.4; TK529

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0163-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.030

Scale inhibition performance and mechanism of green scale inhibitor for calcium carbonate scale in geothermal fluid

GU Yong^{1,2}, XU Bo-wen^{1,2}, WANG Hui-rong^{1,2}, SHI Guang-wei^{1,2},

ZHENG Xiao-fei^{1,2}, RUAN Chuan-xia^{1,2*}

(1. Tianjin Geothermal Exploration and Development-Designing Institute, Tianjin 300250, China;

2. Observation and Research Station of Tianjin Low-Medium Temperature Geothermal Resources,
Ministry of Natural Resources, Tianjin 300250, China)

Abstract: A novel green composite scale inhibitor, HPMA-AMPS-PAA, is developed, and its scaling inhibition performance is validated through using six kinds of actual geothermal fluid. Results indicate that the composite scale inhibitor with HPMA, AMPS, and PAA dosages of 2, 6, and 8 mg/L, respectively exhibits a 25.92% improvement in scaling inhibition efficiency compared to single scale inhibitor. It maintains a scaling inhibition rate of over 80% even after 24 h at 200°C or pH=9. Additionally, the presence of Na⁺, K⁺, and Mg²⁺ further enhances the scaling inhibition effect due to the salt effect. Through studying its mechanism, it is found that HPMA-AMPS-PAA induces a transformation of calcium carbonate from calcite to vaterite crystal form through synergistic effects of lattice distortion, chelation, and dispersion, which inhibiting calcium carbonate growth effectively.

Key words: geothermal energy; fouling; green scale inhibitor; influence of thermodynamic factors; synergistic scale inhibition mechanism

地热资源的科学开发与系统化利用, 不仅为构建清洁低碳能源体系提供持续动能, 更对实现能源消费结构绿色转型具有战略引领作用。然而在实际工程应用中, 以碳酸钙 (CaCO₃) 为主导的地热流体结垢问题严重制约着地热系统的规模化开发^[1]。而药剂阻垢法是目前最为经济有效的方法^[2], 最初含磷阻垢剂由于其成本低、阻垢效果好而被广泛应用, 但其引发的磷元素迁移扩散导致的地下水富营养化及土壤污染等次生环境风险, 已严重威胁地热回灌系统的生态安全性^[3]。在此背景下, 研发兼具

高效阻垢性能与环境友好特性的新型复配阻垢剂成为行业焦点。但单一绿色阻垢剂受限于作用机理单一化缺陷, 难以满足复杂地热流体的阻垢需求, 亟需通过多组分协同增效机制突破技术瓶颈。目前已有部分研究报道, 如李洪建等^[4]针对石南 1631 注水井结垢问题, 采用聚环氧琥珀酸与二乙烯三胺五甲叉磷酸构建 2:1 复配体系时, 在阻垢剂投加量为 80 mg/L 时, 对 CaCO₃ 垢的抑制率可提升至 90.26%。然而当前研究仍存在明显短板: 其一, 目前研究多针对油田和循环冷却水阻垢, 而对地热流

收稿日期: 2025-03-03; 修回日期: 2025-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42272308); 天津市地质矿产勘查开发局项目 (地矿科任 [2024]3 号)

作者简介: 谷永 (1992-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为地热能开发利用, guyong12306@163.com; 阮传侠 (1978-), 女, 博士, 正高级工程师, 研究方向为地热地质、地热资源评价及规划, 通讯联系人, chxruan@163.com。

体结垢研究尚未深入,尤其缺乏实际地热流体的效果验证;其二,阻垢作用受多元热力学条件的影响机制尚需进一步探究;其三,绿色复配药剂协同阻垢机理研究尚未明确阐述。本研究创新性构建了基于 9 种绿色阻垢剂的筛选-复配技术路径,同时对地热流体中常见的影响因素,如停留时间、pH、温度、阴阳离子等对阻垢剂的影响开展研究,最终确定 HPMA-AMPS-PAA 复配体系的最优工况参数。研究表明,该体系在实际地热流体中阻垢效率较单一最优阻垢剂可提升 25.92%,同时在 200℃ 下对实际地热流体的阻垢率可达 100% (完全阻垢)。此外,通过扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析其阻垢机制主要为晶格畸变协同作用、螯合协同作用及分散协同作用。该研究成果为地热系统阻垢技术提供了新的解决方案,对推进地热产业可持续发

展具有重要工程应用价值。

1 材料和方法

1.1 实验材料

阻垢剂聚天冬氨酸 (PASP, 固含量 40%), 上海易恩化学技术有限公司; 聚丙烯酸 (PAA, 固含量 50%)、烷基环羧酸盐 (AEC-9), 上海麦克林生化科技有限公司; 聚马来酸酐 (HPMA, 固含量 50%)、聚环氧琥珀酸 (PESA)、聚甲基丙烯酸 (PMAA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 山东优索化工科技有限公司; 烯丙基磺酸钠 (SAS)、苹果酸 (MA)、无水氯化钙、盐酸、氢氧化钠、氯化钠、氯化钾、无水硫酸钠、氯化镁、十水合四硼酸钠、碳酸氢钠, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。实验中所用的 6 口结垢地热井的地热流体成分见表 1。

表 1 选取的 6 口结垢地热井地热流体主要化学组分及含量

地热井号	热储层	pH	Na ⁺ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	K ⁺ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ 浓度/ (mg·L ⁻¹)	矿化度/ (mg·L ⁻¹)
BD-02	雾迷山组	8.33	228.0	56.6	6.37	163.0	25.3	317.0	1020.0
BD-07	雾迷山组	8.39	207.7	49.8	6.80	172.4	31.3	355.1	1018.1
BD-09	雾迷山组	8.03	170.8	44.2	6.80	142.6	38.1	329.5	911.7
JH-14	寒武系	7.85	1200.0	54.4	98.30	2120.0	484.0	245.0	5650.0
JH-16	奥陶系	7.82	1148.0	52.5	106.90	1650.0	445.7	204.4	5093.7
DL-51	雾迷山组	8.09	431.2	82.0	9.20	335.0	30.0	381.4	1695.8

1.2 测试方法

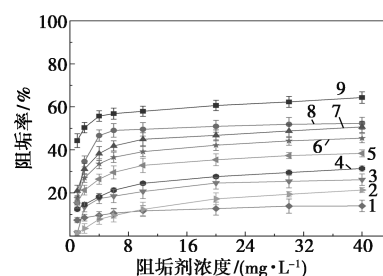
阻垢性能测试参照国家标准《水处理剂阻垢性能的测定: 碳酸钙沉积法》(GB/T 16632—2019); 挂片实验方法参照《水处理剂缓蚀性能的测定—旋转挂片法》(GB/T 18175—2000); 垢样表面 SEM 分析设定条件为加速电压 20 kV, 放大倍数 500~5 000 倍, 垢样 XRD 分析工作电压、工作电流、衍射角、扫描速度分别设置为 40 kV、25 mA、2θ=20~80°、10°/min。

2 结果与讨论

2.1 单组分阻垢剂实验

在 Ca²⁺ (240 mg/L) 和 HCO₃⁻ (732 mg/L) 共存体系中, 于 80℃ 恒温条件下反应 8 h, 考察了 9 种绿色阻垢剂的阻垢性能。由图 1 可知, 各阻垢剂的阻垢率随投加量增加呈增长趋势, 但达到一定浓度后受阈值效应限制而趋于稳定^[5]。其对 CaCO₃ 的阻垢强度顺序为: HPMA > AMPS > PAA > PASP > PESA > PMAA > AEC-9 > MA > SAS, 对应阻垢率分别为 64.31%、52.31%、49.35%、45.42%、38.37%、

31.32%、26.12%、21.32% 和 13.92%。



1—SAS; 2—MA; 3—AEC-9; 4—PMAA; 5—PESA; 6—PASP; 7—PAA; 8—AMPS; 9—HPMA

图 1 80℃ 条件下 9 种不同绿色阻垢剂的阻垢率

由数据可知, 本实验中 HPMA 阻垢率最高, 为 64.31%, 这主要归因于其在富 Ca²⁺ 条件下用做单一阻垢剂时, 易形成不溶性的凝胶, 制约了其阻垢效果^[6]。AMPS 和 SAS 均属于磺酸类阻垢剂, 单独作阻垢剂效果较弱, 常需与其他阻垢剂复配^[7-8]。Zuo 等^[9] 研究发现 PAA 和 PESA 在温度为 30℃ 时其最佳阻垢率为 90% 和 95%, 而当温度为 80℃ 时最佳阻垢率均不超过 50%, 表明 PAA 和 PESA 耐温性

差^[9-10]。PASP 在超过 60℃ 后热稳定性下降,阻垢效果减弱,且 Ca^{2+} 耐受性差^[10]。PMAA 的阻垢性能下降可归因于其与 Ca^{2+} 发生反应生成聚丙烯酸钙沉淀,特别是在钙离子浓度较高的环境中,这种相互作用显著降低了其阻垢效率^[11]。AEC-9 和 MA 的阻垢性能均不理想,分别受限于其化学结构及高温分解特性^[12-13]。

2.2 阻垢性能正交复配实验

最优的阻垢剂复配和药剂量投加,对阻垢性能影响至关重要^[14-15],选择 2.1 节中阻垢率前 2 名的 HPMA、AMPS 进行二元复配,及前 3 名的 HPMA、AMPS、PAA 进行三元复配,反应温度为 80℃,时间为 8 h。阻垢性能正交实验分别设置 2 因素(HPMA-AMPS)4 水平和 3 因素(HPMA-AMPS-PAA)4 水平,见表 2。以阻垢率为评价标准,实验结果见表 3。从表 3 可得出 HPMA-AMPS 复配有一定的协同作用,但阻垢率最高为 75.37%,阻垢率较低不予考虑。而 HPMA-AMPS-PAA 复配后协同阻垢效果明显更优,最高为 87.84%,此时 HPMA、AMPS、PAA 浓度分别为 2、4 mg/L 和 6 mg/L。表 3 中 K 值及 R 值的计算均为 HPMA-AMPS-PAA 复配后的阻垢率计算所得,从表 3 中 R 值可以分析出,对阻垢性能影响从大到小排列为 AMPS>PAA>HPMA。把 3 个因素的最优水平组合起来,根据 K 值大小得到其最优的合成条件,即 HPMA 2 mg/L、AMPS 6 mg/L、PAA 8 mg/L。为了确定以上 2 种添加量哪个是最佳方案,通过对方案追加验证性实验后,得出后者复配后阻垢率为 90.23%,故确定复合阻垢剂添加量为 HPMA 2 mg/L、AMPS 6 mg/L、PAA 8 mg/L。

表 2 阻垢性能正交实验因素水平表

水平	$C(\text{HPMA})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C(\text{AMPS})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C(\text{PAA})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	1	1	4
2	2	2	6
3	4	4	8
4	6	6	10

表 3 HPMA-AMPS 及 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢性能正交实验结果

实验 编号	HPMA/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	AMPS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PAA/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	HPMA-AMPS 阻垢率/%	HPMA-AMPS- PAA 阻垢率/%
1	1	1	4	62.35	71.34
2	1	2	6	67.47	77.78
3	1	4	8	71.25	82.81

4	1	6	10	73.56	84.38
5	2	1	6	65.33	77.96
6	2	2	10	68.24	82.33
7	2	4	8	74.22	84.56
8	2	6	4	75.37	87.84
9	4	1	10	68.31	78.24
10	4	2	8	71.33	82.11
11	4	4	4	74.27	78.44
12	4	6	6	75.08	80.24
13	6	1	8	67.42	84.23
14	6	2	4	70.22	78.35
15	6	4	6	72.53	80.21
16	6	6	10	74.38	83.35
K_1	79.08	77.94	78.99		
K_2	83.17	80.14	79.05		
K_3	79.76	81.51	83.43		
K_4	81.54	83.95	82.08		
R	4.09	6.01	4.44		

2.3 地热流体热动力学因素对 HPMA-AMPS-PAA 阻垢性能的影响

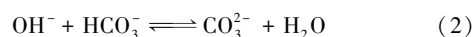
在地热系统中,热动力学因素不仅影响地热流体的开采效率,还直接关系到 CaCO_3 结垢的形成与阻垢效果。本研究对常见的地热流体热动力学因素,如温度、pH、停留时间、离子组成对阻垢性能的影响开展了系统研究。添加浓度为 240 mg/L Ca^{2+} 、732 mg/L HCO_3^- ,复配阻垢剂 HPMA 2 mg/L 、AMPS 6 mg/L 和 PAA 8 mg/L ,考察地热流体 pH、温度、停留时间对复配阻垢剂阻垢性能的影响。根据图 2 可以看出,在初始阶段,阻垢性能随处理时间延长而缓慢提升,达到 4 h 时出现最佳效果,随后则开始呈现下降趋势。 CaCO_3 晶体的生长分为晶核生成的诱导区、快速生长区和稳定区。在 1~4 h 内为晶核生成的诱导阶段,阻垢率上升是由于随着时间延长,参与反应的阻垢基团增多,抑制了 CaCO_3 晶体的形成;4~16 h 为晶核生成的快速生长阶段,随着反应时间的增加, CaCO_3 晶核开始形成, Ca^{2+} 浓度降低,阻垢率缓慢降低;在 16~24 h 阻垢率下降速度有所加快,一方面可能由于该阶段处于稳定区, CaCO_3 晶体生长速率降低,阻垢剂的作用效果减弱^[16],另一方面可能是由于阻垢剂在高温环境下,长时间作用后降解,阻垢作用有所下降^[17]。但同时由图 2(a)可以看出,复配阻垢剂在 200℃ 保持 24 h 后阻垢率仍可以保持在 80% 以上,可见 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂在高温且水力停留时间较长的地热系统中仍

可发挥良好的阻垢效果。

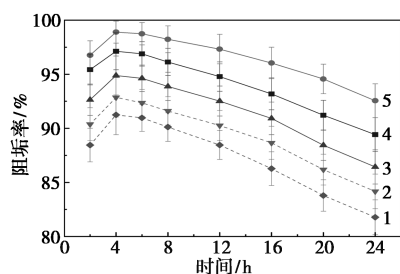
根据我国地热资源的特征,150℃ 以下的中低温地热占据主导地位^[18],考虑到这一实际情况,本次研究将温度的研究最高设定为 200℃。由图 2(a)可知,在 30~60℃,随着温度的升高,阻垢率相应升高,60℃ 时阻垢率最高为 98.89%,这种现象或源于温度偏低,无法为阻垢剂与 Ca²⁺ 的相互作用提供足够的活化能,致使低温条件下阻垢率不高;当温度超过 60℃ 后,阻垢率呈下降趋势,这可能是由于温度的升高导致 CaCO₃ 溶解度降低而析出;此外,高温环境下 Ca(HCO₃)₂ 会迅速分解为 CaCO₃。在 200℃ 的高温条件下,阻垢率仍能保持在 91.25% 的较高水平,这表明 HPMA-AMPS-PAA 具有较宽的温度适应范围。

图 2(b) 的结果显示,在不添加阻垢剂的情况下,将溶液 pH 调整为 3 和 5 时,初始阶段的阻垢率较高,但随着时间推移,阻垢率显著下降。这一现象可能与反应式(1)的发生有关,当 pH 较低时反应正向进行,生成了 H₂CO₃,导致 CO₃²⁻ 浓度降低,从而难以与 Ca²⁺ 直接反应形成 CaCO₃ 沉淀。当溶液中 H⁺ 消耗完毕,发生逆向反应,导致生成的 HCO₃⁻ 继续与

Ca²⁺ 生成 CaCO₃。可见,在不添加阻垢剂时,pH 较低时能够抑制结垢,但是阻垢时间维持很短。由图 2(b) 可得出该复配阻垢剂的 pH 最佳适用范围为 3~9,特别当 pH 为 3~7 时,反应 24 h 后阻垢率仍均大于 95%,显然相比于仅调节 pH,添加阻垢剂后的阻垢成效更为突出。根据式(2)可知,随着 pH 的上升,CO₃²⁻ 浓度增加,从而促进了 CaCO₃ 的生成;同时,OH⁻ 会与 Ca²⁺ 形成 Ca(OH)₂,导致阻垢效率下降。而且,pH 过高时,HPMA-AMPS-PAA 阻垢剂中的羧基等阻垢基团对 Ca²⁺ 的螯合、分散等作用降低,这也会导致阻垢效率下降^[19]。在实际地热流体中,pH 通常较为稳定,除少数特殊地区外,地热流体的 pH 基本维持在 6~9 之间^[20-21],由以上分析可知实际应用中当 pH<7 时无需调节 pH,而 pH>7 时通过加酸调节至 7 左右加入 HPMA-AMPS-PAA 阻垢剂即可达到良好的阻垢效果。

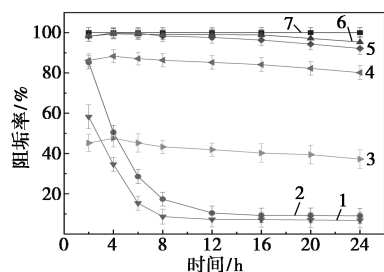


地热流体中普遍存在的离子主要包括 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 等。本研究重点探讨了这些离子对阻垢剂性能的影响,从地域分布来看,我国除山西大部分区域和赣南地区外,其他地区的地热流体总矿化度普遍较低,通常不超过 2 000 mg/L^[20-21]。添加浓度为 240 mg/L Ca²⁺、732 mg/L HCO₃⁻,反应温度为 60℃,反应时间为 4 h,pH=9,加入浓度为 50、100、500、1 500 mg/L 和 2 000 mg/L 的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻,结果见图 3。由图 3 可以看出,添加 SO₄²⁻、Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 后,随着离子浓度的增加,阻垢率逐渐升高。这可能由于随着离子浓度的增加,阴阳离子之间的相互吸引和牵制作用增强,从而降低了 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 碰撞并结合的概率,抑制了结垢进程。此外,本实验中发现 Mg²⁺ 在浓度为 500 mg/L 时阻垢率可升高至 100%,当 Mg²⁺ 浓度持续增加时,阻垢率开始逐渐下降。这可能是由于当浓度超过 500 mg/L 时,体系中 Mg²⁺ 和 Cl⁻ 之间的静电作用显著增强,使其以多离子缔合的形式而形成离子团或离子束,从而降低了作用于 CaCO₃ 溶解的静电引力,盐效应作用随之减弱。此外,从图 3 可知,随着 Ca²⁺ 与 HCO₃⁻ 浓度的增加,阻垢率呈下降趋势,这可能是由于发生了可逆反应式(3),随着 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度的升高促使反应向 CaCO₃ 沉淀的方向进行,致使溶液中 CaCO₃ 量增加,从而削弱了阻垢效果。同时,当 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度的升高,两者之间碰撞机会增多,加速了 CaCO₃ 的生成,降低了 HPMA-



1— $T=200^{\circ}\text{C}$, pH=8; 2— $T=150^{\circ}\text{C}$, pH=8; 3— $T=80^{\circ}\text{C}$, pH=8;
4— $T=30^{\circ}\text{C}$, pH=8; 5— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=8

(a) 不同温度下的阻垢率

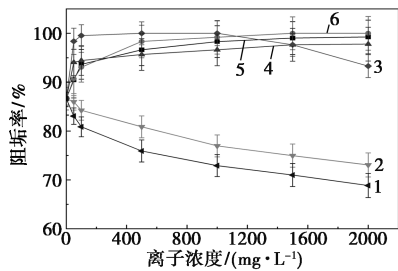
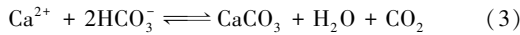


1— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=5, 未加阻垢剂; 2— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=3, 未加阻垢剂;
3— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=11, 加阻垢剂; 4— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=9, 加阻垢剂;
5— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=7, 加阻垢剂; 6— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=5, 加阻垢剂;
7— $T=60^{\circ}\text{C}$, pH=3, 加阻垢剂

(b) 不同 pH 下的阻垢率

图 2 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂
在不同条件下的阻垢率

AMPS-PAA 的阻垢性能。



1—HCO₃⁻; 2—Ca²⁺; 3—Mg²⁺; 4—K⁺; 5—Na⁺; 6—SO₄²⁻

图 3 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂在不同浓度离子下的阻垢率

2.4 实际地热流体的阻垢效果验证

为了进一步验证 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂在实际地热流体中的阻垢效果,本研究采集了 6 口天津结垢地热井的地热流体。6 份水样中加入 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 后,确保 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度均为 240 mg/L 和 732 mg/L,反应温度为 200℃,反应时间为 24 h,未调节 pH;其中对照组为纯水,由于所取 6 口井地热流体 pH 均在 8 左右,对照组 pH 调节为 8,反应结果如图 4 所示。由图 4 可知,实际地热流体阻垢效果均较对照组更高,阻垢率最高可达到 100%,其原因可能为实际地热流体中含有的离子成分由于盐效应促进了复合阻垢剂的阻垢效果。结合以上分析可知,复配阻垢剂 HPMA-AMPS-PAA 能够广泛适用于实际地热流体的 CaCO₃ 阻垢。同时结合表 1 得出,实际地热流体矿化度越高,即离子含量越高其阻垢性能越强,进一步验证了离子对阻垢剂阻垢效率的提升。

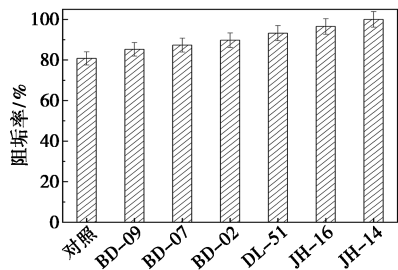


图 4 对照及 6 种实际地热流体的阻垢率

此外,选择地热流体 BD-09,通过挂片实验研究其阻垢效果,挂片材质为不锈钢,尺寸为 50 mm×25 mm×2 mm,反应温度为 200℃,转速 100 r/min,实验结果如表 4 所示。当未添加阻垢剂时,12 h 和 24 h 时挂片结垢速率分别为 5.27、6.47 g/(m²·d),明显高于加阻垢剂后的结垢速率 2.13、1.13 g/(m²·d)。

同时,对比 12 h 和 24 h 结垢速率可发现,未加阻垢剂结垢速率逐渐加快,而加入阻垢剂后随着时间增加结垢速率逐渐降低。图 5 为挂片实验的照片,由图可知,未加阻垢剂时,挂片上垢样为硬垢且密集,难以去除;当添加阻垢剂后,挂片上的垢为软垢且稀疏,很容易被水冲掉而不沉积。通过以上对实际地热流体的实验分析,进一步证明了 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂对地热流体有良好的阻垢效果,可在地热流体实际阻垢应用中大力推广。

表 4 挂片实验结果

时间/h	挂片初重/g	挂片末重/g	结垢量/g	单位面积结垢速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	
未添加阻垢剂	12	18.786	18.865	0.079	5.27
	24	18.961	19.155	0.194	6.47
添加阻垢剂	12	18.764	18.796	0.032	2.13
	24	18.813	18.847	0.034	1.13

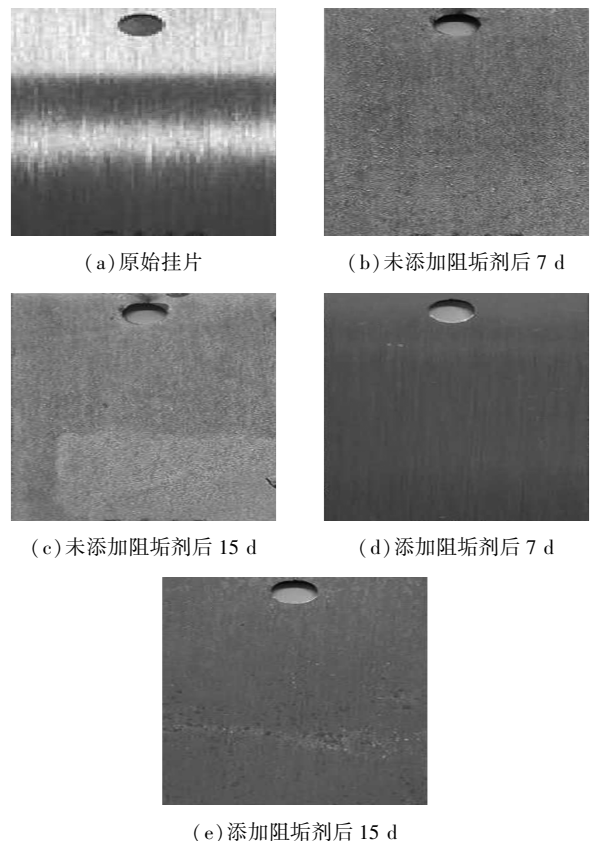


图 5 挂片实验结果

2.5 复配阻垢剂的阻垢机制探讨

为进一步研究 HPMA-AMPS-PAA 的阻垢机理,利用 SEM 和 XRD 对阻垢剂作用前后的地热流体垢样的形貌和晶型分析。反应温度为 200℃,反应时间为 24 h,未添加阻垢剂和加入 HPMA-AMPS-

PAA 阻垢剂后 CaCO_3 晶体的 SEM 和 XRD 表征如图 6 及图 7 所示。根据图 6(a)、(b) 和图 7(a) 分析,在不添加阻垢剂的情况下, CaCO_3 晶体呈现出规则且光滑的立方体结构,属于最稳定的方解石晶型。然而,从图 6(c)、(d) 和图 7(b) 可以看出,加入 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂后,方解石晶体转变为粉末状,形态不规则,全部转化为热力学最不稳定的球霏石晶型。这表明方解石的晶体结构发生了畸变,晶粒尺寸减小,呈现出良好的分散状态。方解石因其结构稳定、质地坚硬且附着力强,容易在管道

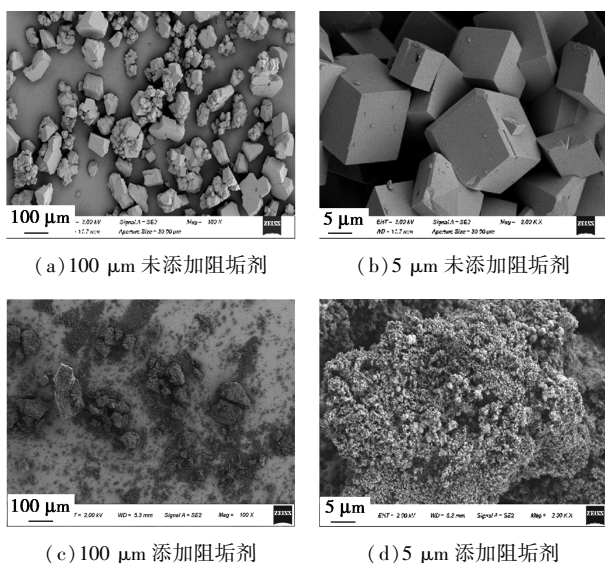


图 6 添加 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂前后的 CaCO_3 晶体 SEM 图

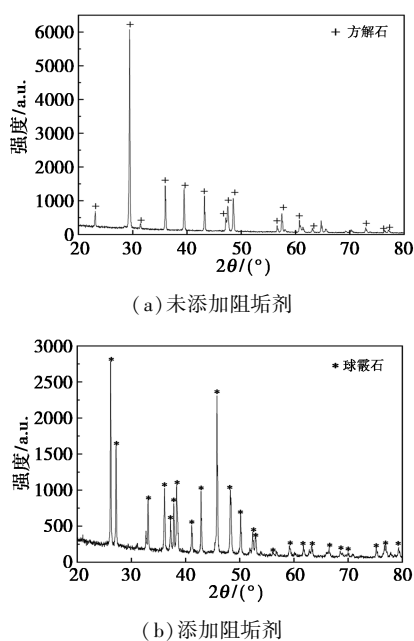


图 7 添加 HPMA-AMPS-PAA 阻垢剂前后 CaCO_3 晶体 XRD 图

或换热器表面沉积。相较于其他 CaCO_3 晶型,球霏石因其结构疏松、稳定性较差,表现出更高的溶解特性。其热力学性质显示,该晶型具有较大的溶解度积和较高的自由能,这种特性使其更易溶解,并在流体作用下被迁移。由此可见,HPMA-AMPS-PAA 阻垢剂的加入抑制了方解石的生长,同时诱导了球霏石的形成,从而实现了阻垢的效果。

不同阻垢剂含有的阻垢基团不同,HPMA 含羧基,AMPS 含磺酸基和酰胺基,PAA 含有羧基。羧基基团的阻垢机制为螯合作用^[22]和晶格畸变^[23];磺酸基基团属于强酸基团,能够适合于高温和高 pH 水质,阻垢机制为螯合作用^[22,24]、晶格畸变^[25]和分散作用^[26];酰胺基阻垢机制包括螯合作用^[22,24]、晶格畸变作用^[27]和分散作用^[28]。螯合作用表现为阻垢基团能与水中的 Ca^{2+} 结合,形成水溶性良好的稳定配合物,从而降低 Ca^{2+} 的含量,抑制沉淀生成;晶格畸变表现为吸附在 CaCO_3 晶体表面,干扰晶体的有序排列,形成疏松易碎的垢层;分散作用表现为通过静电排斥和空间位阻效应,分散已形成的微小 CaCO_3 垢颗粒,防止其聚集沉积。

酰胺基的存在会改变 CaCO_3 晶体表面的电荷分布和化学环境,干扰其生长过程,与羧基和磺酸基共同作用时,这种机制还能进一步强化晶格畸变效应,导致其生长过程更加紊乱;磺酸基和酰胺基可以与羧基共同参与对 Ca^{2+} 的螯合作用,磺酸基通过其强负电性与 Ca^{2+} 结合,酰胺基通过其氮原子和氧原子上的孤电子对与 Ca^{2+} 形成配位键,与羧基共同构建多元螯合体系。这种多元螯合体系对 Ca^{2+} 的结合能力更强,能够更显著地降低溶液中 Ca^{2+} 的活性,抑制 CaCO_3 的成核和晶体生长;磺酸基提供强静电排斥(负电性),酰胺基提供空间位阻,共同防止 CaCO_3 微晶沉积在地热管道或设备表面,起到协同分散作用。可见,HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂对 CaCO_3 的阻垢机制主要为晶格畸变协同、螯合协同及分散协同作用。

3 结论

(1) 绿色阻垢剂 HPMA、AMPS 和 PAA 有良好的协同作用,当 HPMA、AMPS 和 PAA 投加量分别为 2、6 mg/L 和 8 mg/L 时复配阻垢效果最优,阻垢率较单一阻垢剂最优阻垢率高 25.92%。将 HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂用于 6 口地热井的实际地热流体,发现有良好的阻垢效应,最优时可实现完全阻垢,且阻垢率随着矿化度升高而增大。

(2) HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂有较宽的温度适应能力和耐酸碱性能,在 200℃或 pH 为 9 的条件下,停留时间 24 h 后,阻垢率仍可以保持在 80%以上。同时发现,HPMA-AMPS-PAA 复配阻垢剂阻垢率随反应时间和温度增加呈先升高后降低的趋势,4 h 和 60℃为最佳反应条件。最佳 pH 适用范围为 3~9,同时发现只调节 pH 不加阻垢剂时,初始阻垢率较高,但维持时间较同时添加阻垢剂持续很短。

(3) 地热流体中常见离子 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} , 随着其投加量的增加,由于盐效应,阻垢率呈上升趋势,但当 Mg^{2+} 含量高于 500 mg/L 时,阻垢率会有所下降; Ca^{2+} 和 HCO_3^- 随其投加量的增加,由于同离子效应,阻垢率呈下降趋势。

(4) HPMA-AMPS-PAA 复合阻垢剂含羧基、磺酸基和酰胺基阻垢基团,其协同阻垢机理主要为晶格畸变协同、螯合协同作用及分散协同作用。

参考文献

- [1] Zhu L, Ma Y, Ahmad A A, *et al.* A new inhibitor of quaternary copolymer against calcium carbonate scaling in high-temperature geothermal fluids[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 65: 105754.
- [2] Zhang M L, Ruan Z, Han Y, *et al.* Controllable synthesis of polyaspartic acid; Studying into the chain length effect for calcium scale inhibition[J]. *Desalination*, 2024, 570: 117080.
- [3] Su Y, Yang F, Wang B, *et al.* Reinjection of cooled water into sandstone geothermal reservoirs in China: A review [J]. *Geosciences Journal*, 2018, 22(1): 199–207.
- [4] 李洪建, 刘文举, 赵守新, 等. 复配阻垢剂对碳酸钙阻垢效果及垢晶微观形貌影响[J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(8): 3252–3259.
- [5] Yu R, Lei H, Tian Z. Study on scale and corrosion inhibition performance of phosphorus-free copolymer hydroxyethyl methacrylate-acrylic acid-sodium allyl sulfonate[J]. *Crystals*, 2023, 13(3): 418–433.
- [6] Shen Z H, Li J S, Xu K, *et al.* The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) on the crystal of calcium carbonate [J]. *Desalination*, 2012, 284(4): 238–244.
- [7] Cui C, Zhang S. Synthesis, characterization and performance evaluation of an environmentally benign scale inhibitor IA/AMPS copolymer[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(24): 9472–9482.
- [8] Liu Z, Wang S, Zhang L, *et al.* Dynamic synergistic scale inhibition performance of IA/SAS/SHP copolymer with magnetic field and electrostatic field[J]. *Desalination*, 2015, 362(15): 26–33.
- [9] Zuo Y, Yang W, Zhang K G, *et al.* Experimental and theoretical studies of carboxylic polymers with low molecular weight as inhibitors for calcium carbonate scale [J]. *Crystals*, 2020, 10(5): 406–419.
- [10] Chhim N, Haddad E, Neveux T, *et al.* Performance of green antiscalants and their mixtures in controlled calcium carbonate precipitation conditions reproducing industrial cooling circuits [J]. *Water Research*, 2020, 186(1): 1–13.
- [11] Ravichandran K, Narayanan S. Effective screening of scaling inhibitors for cooling water systems-Development of an accelerated electrochemical method [J]. *Corrosion Reviews*, 2002, 20(1/2): 105–114.
- [12] 陈哲, 李宾, 袁晓, 等. 低磷环保循环水处理阻垢缓蚀剂的复配、性能与机理[J]. *材料保护*, 2022, 55(5): 99–112.
- [13] Ouyang X, Qiu X, Lou H, *et al.* Corrosion and scale inhibition properties of sodium lignosulfonate and its potential application in recirculating cooling water system [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(16): 5716–5721.
- [14] Yao Q, Zhan R F, Ren H G, *et al.* Carboxyl or phosphate functionalization polyamidoamine dendrimer efficient scale inhibitor: Preparation and properties [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1252: 132130.
- [15] Oshchepkov M, Tkachenko S, Popov K. Synthesis and applications of fluorescent-tagged scale inhibitors in watertreatment. A review [J]. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2019, 8: 480–511.
- [16] Magarkar A, Karakas E, Stepniewski M, *et al.* Molecular dynamics simulation of PEGylated bilayer interacting with salt Ions: A model of the liposome surface in the bloodstream [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(14): 4212–4219.
- [17] Zhang Y M, Niu J P, Li Q X. Synthesis and properties evaluation of sodium fatty alcohol polyoxyethylene ether sulfonate [J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2010, 47(1): 34–39.
- [18] 李健, 武江元, 杨震, 等. 地热发电技术及其关键影响因素综述 [J]. *热力发电*, 2022, 51(3): 1–8.
- [19] Li C, Zhang C, Zhang W. The inhibition effect mechanisms of four scale inhibitors on the formation and crystal growth of CaCO_3 in solution [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 13366.
- [20] 宋军超. 地热水吸附除垢及干热岩地热换热器涂层的防腐防垢性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [21] Guo Q. Hydrogeochemistry of high-temperature geothermal systems in China: A review [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(10): 1887–1898.
- [22] 王恒, 钟显康, 扈俊颖. 马来酸酐四元共聚物阻垢剂的阻垢规律及机理 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(5): 1120–1128.
- [23] 肖杨杨. 羧基碳量子点阻垢剂的优化制备及阻垢机理的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- [24] Shi Y P, Li Z, Li Z S, *et al.* Synthesis and evaluation of scale inhibitor with high-temperature resistance and low corrosion capability for geothermal exploitation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 218: 110976.
- [25] Zhang S P, Qu H J, Yang Z, *et al.* Scale inhibition performance and mechanism of sulfamic/amino acids modified polyaspartic acid against calcium sulfate [J]. *Desalination*, 2017, 419: 152–159.
- [26] 杨本仙. 无磷缓蚀阻垢剂的复配与机理探究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [27] Zhang K F, Chen F J, Han J, *et al.* Evaluation of arginine-modified polyepoxysuccinic acid as anti-scaling and anti-corrosion agent [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2021, 44(6): 1131–1140.
- [28] 余嵘, 刘扬, 王增科, 等. SAS/AMPS/IA 共聚物中官能团对碳酸钙的协同阻垢作用 [J]. *材料导报*, 2021, 35(2): 2207–2212. ■