doi: 10.12029/gc20210503001

赵振,秦光雄,耿松鹤,陈惠娟,晁嘉豪,张亮. 2023. 西宁地区地热水环境中钢材腐蚀性能及防腐措施建议[J]. 中国地质, 50(6): 1678-1690. Zhao Zhen, Qin Guangxiong, Geng Songhe, Chen Huijuan, Chao Jiahao, Zhang Liang. 2023. Corrosion performance of steel in geothermal water environment in Xining area and suggestions for anti-corrosion measures[J]. Geology in China, 50(6): 1678-1690(in Chinese with English abstract).

西宁地区地热水环境中钢材腐蚀性能及防腐措施建议

赵振^{1,2,3,4},秦光雄^{2,3,4},耿松鹤^{5,6},陈惠娟^{2,3,4},晁嘉豪^{5,6},张亮^{5,6}

 (1. 中国地质大学工程学院,湖北 武汉 430074;2. 青海省环境地质勘查局,青海 西宁 810001;3. 青海省环境地质重点实验室, 青海 西宁 810001;4. 青海九零六工程勘察设计院有限责任公司,青海 西宁 810001;5. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580;6. 中国石油大学(华东),非常规油气开发教育部重点实验室,山东 青岛 266580)

提要:【研究目的】西宁地区中低温地热资源丰富,但地热水矿化度高、腐蚀性强,限制了地热能的高效开发,提出安全经济有效的综合并筒防腐措施,是有效利用高矿化度地热资源的基础和关键。【研究方法】本文针对西宁地区典型地热水样进行采集化验,采用高温高压反应釜,开展了金属挂片腐蚀实验,评价了在开放环境中回灌井筒条件下的钢材腐蚀风险,判断了腐蚀类型,分析了腐蚀规律及其影响因素,最后提出地热水回灌防腐建议。【研究结果】西宁盆地地热水具有较强腐蚀性,主要腐蚀成分为溶解氧、Cl⁻、SO₄²⁻、H⁻等,可对碳钢造成均匀腐蚀、台状腐蚀及少量点蚀,主要腐蚀产物为FeO(OH)及Fe₃O₄;沿回灌井筒向下碳钢腐蚀速率先增大后减小,腐蚀规律与地热水性质、温压场、水流速及混入井筒的溶解氧等都有关系。【结论】通过拟合碳钢腐蚀实验数据,建立经验方程,利用该经验方程得到的预测值与实验值一致性较好。可从防腐管材选择、回灌水预处理、回灌工艺参数优化等角度,采取安全经济有效的综合井筒防腐措施。

关 键 词:地热水回灌;挂片实验;腐蚀速率;氧气腐蚀;防腐措施;地热调查工程

创新点:筛选西宁地区典型地热水样开展了金属挂片腐蚀实验,系统评价了地热水的腐蚀类型、腐蚀规律及其影响因素,揭示了开放环境中回灌井筒条件下的钢材腐蚀风险,并进一步参照Norsok模型的公式形式, 拟合得到碳钢在含氧气地热水中的腐蚀速率新方程,可用于地热水环境下的碳钢腐蚀速率预测,最后 提出了该地区地热井回灌时井筒防腐的新思路,为类似地区高矿化度地热井回灌井筒防腐提供了借鉴。

中图分类号: P314.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2023)06-1678-13

Corrosion performance of steel in geothermal water environment in Xining area and suggestions for anti-corrosion measures

ZHAO Zhen^{1,2,3,4}, QIN Guangxiong^{2,3,4}, GENG Songhe^{5,6}, CHEN Huijuan^{2,3,4}, CHAO Jiahao^{5,6}, ZHANG Liang^{5,6}

(1. School of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. Qinghai Bureau of Environmental Geological Exploration, Xining 810001, Qinghai, China; 3. Qinghai Provincial Key Laboratory of Environmental Geology, Xining

收稿日期:2021-05-03;改回日期:2021-05-31

基金项目:青海省应用基础研究计划项目(2020-ZJ-758)资助。

作者简介:赵振,男,1982年生,正高级工程师,主要从事水文地质、环境地质、地热地质调查评价等工作;E-mail: zhaozhen906@126.com。 通讯作者:秦光雄,男,1986年生,工程师,主要从事水文地质、地热地质调查评价等工作;E-mail: 936096547@qq.com。

810001, Qinghai, China; 4. Qinghai 906 Engineering Survey and Design Institute Co., Ltd., Xining 810001, Qinghai, China;
5. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;
6. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development, Ministry of Education, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: This paper is the result of geothermal survey engineering.

[Objective] Xining area is rich in medium and low temperature geothermal resources, but the high salinity and strong corrosion of geothermal water limit the efficient development of geothermal energy. The proposed safe, economic and effective comprehensive well bucket anticorrosion measures are the basis and key to the effective utilization of high salinity geothermal resources. **[Methods]** In this study, the typical geothermal water in Xining area was collected, and the ionic composition and content of corrosive bacteria were tested. The high– temperature and high– pressure reactor was used to carry out metal plate corrosion tests to evaluate the corrosion performance of geothermal water on different steels under typical wellbore conditions. The corrosion measures for geothermal water reinjection were proposed. **[Results]** The main corrosion components in geothermal water are CI^- , SO_4^{2-} , H⁺ and dissolved oxygen, which cause uniform corrosion, platform corrosion and a small amount of pitting corrosion. The main corrosion products are FeO(OH) and Fe₃O₄; the corrosion rate along the wellbore gradually increases, and the corrosion risk at bottom hole is the greatest. In addition, the corrosion rate has a greater correlation with the geothermal water properties, P-T condition, flow speed and dissolved oxygen mixed into wellbore. **[Conclusions]** By fitting carbon steel corrosion experiment data, an empirical equation is established. The predicted value obtained by using the empirical equation is in good agreement with the experimental value. Safe, cost– effective and comprehensive wellbore anti– corrosion measures can be taken from the perspective of anti– corrosion pipes, reinjection geothermal water pretreatment, reinjection process parameters.

Key words: geothermal water reinjection; metal plate test; corrosion rate; oxygen corrosion; anticorrosive measures; geothermal survey engineering

Highlights: Screening typical geothermal water samples in Xining area were carried out metal hanging plate corrosion experiments. We systematically evaluated the corrosion types, corrosion rules and influencing factors of geothermal water, revealed the corrosion risk of steel under the condition of recharging shaft in open environment, and further referred to the formula form of Norsok model. A new equation of corrosion rate of carbon steel in geothermal water containing oxygen was obtained, which can be used to predict corrosion rate of carbon steel in geothermal water environment. Finally, a new idea of wellbore corrosion protection in geothermal well recharge in this area was put forward, which provides a reference for wellbore corrosion protection in high salinity geothermal well recharge in similar areas.

About the first author: ZHAO Zhen, male, born in 1982, senior engineer, mainly engaged in hydrogeology, environmental geothermal geothermal geological survey and evaluation work; E-mail: zhaozhen906@126.com.

About the corresponding author: QIN Guangxiong, male, born in 1986, engineer, mainly engaged in hydrogeological and geothermal geological survey and evaluation; E-mail: 936096547@qq.com.

Fund support: Supported by Qinghai Applied Basic Research Project (No.2020-ZJ-758).

1 引 言

地热资源是可再生能源家族的重要成员,具有 丰富的资源潜力(张薇等,2019;马冰等,2021)。随 着中低温地热资源的开采利用规模逐年增大,为避 免地热水开采过程中储层压力亏空和采出水随意 排放造成的环境污染等问题,需要采取及时有效的 地热水回灌等措施(刘久荣,2003; Kaya et al., 2011)。但由于地热水成分复杂、腐蚀性高,回灌过 程中常常面临设备腐蚀问题,导致地热水不能长期 有效的回灌,影响到地热能的高效和经济利用 (Knipe and Rafferty, 1985;吴烨, 2014)。

青海省西宁地区具有丰富的中低温地热资源, 前期进行了大量的资源评估工作,积累了较为丰富 的地质资料(张丰雄等,2006;赵振等,2021),但目 前的开发方式还处于粗放状态,回灌工作尚未开

批

中

启,极大地限制了西宁盆地中低温地热能的高效开 发。与东部天津、山东等地地热资源对比发现(刘 杰等,2012;王婷灏,2019),西宁地区地热水质较 差,含有大量 SO4²⁻和 CO3²⁻等腐蚀性离子、Ca²⁺和 Mg²⁺等结垢离子以及氯化物、硫化物等环境污染成 分,地热储层具有矿化度高、水头高、渗透率低等特 点,给地热水回灌带来极大挑战。因此,需要结合 西宁盆地中低温地热资源自身特点,开展回灌过程 腐蚀结垢风险评估,提出有针对性的防腐防垢措 施,以探索出适合于西宁盆地中低温地热资源的可 持续高效开发利用方式。

本论文针对西宁地区典型地热水进行采样化 验,测定其离子组成;采用高温高压反应釜,开展金 属挂片腐蚀实验,验证了地热水回灌井筒腐蚀风 险,判断了井筒腐蚀类型,分析了井筒腐蚀规律及 其影响因素,进行了经验方程回归,最后提出地热 水回灌防腐建议,为西宁盆地高矿化度地热水开发

利用提供技术支撑。

质

2 地下热水特征及腐蚀性初判

2.1 地下热水水化学特征

在西宁地区中央凸起带即对西宁市附近地区5 口典型地热井(图1)进行水样采集,参考《地下水水 质检验方法》(DZ/T0064.1-80-1993)测定其离子组 成,如表1所示,DR2005和DR2016两口地热井的前 期测定结果亦列在表中即DR2005原和DR2016 原。这些地热水矿化度变化范围较大,在1853~ 48004 mg/L,其中DR2005井由于井壁坍塌遭到浅 层水侵入污染,导致水质与前期测定(DR2005原) 相差较大。根据舒卡列夫分类法(魏振枢,2001), 判断这些地热水水型主要为SO4·Cl-Na型,仅有 8401井为HCO3-Ca型。

研究区地热流体的化学组分主要来自于溶滤 作用,围岩岩性、地下水动力场及地温场是地热流



图1 研究区温泉及地热井及采样分布图 Pti--古元古代片岩;K,h-白垩系河口群砂岩;E,m-古近系马哈拉沟组砂岩;N,x-新近系谢家祖砂岩; Q^{**i}--更新统晚期风积黄土

Fig.1 Hot spring and geothermal wells and sampling distribution map in the study area Pt₁-Paleoproterozoic Schist; K₁h-Cretaceous Hekou Group sandstone; E₃m-Paleogene Mahalagou Formation sandstone; N₁x-Neogene Xiejia Formation sandstone; Q^{ol}-Late Pleistocene wind-blown loess

Table 1	Water quality	y analysis res	ults of typic	cal geothermal	water samp	les in Xining	g area
项目/(mg/L)	DR2005	DR2007	DR2016	药王泉(浅)	8401	DR2005原	DR2016原
K^+	65.81	48.74	80.69	18.22	4.63	124	87.4
Na ⁺	1182	16577.27	15109.09	3648	20.11	11100	12620
Ca ²⁺	24.04	425.55	549.55	41.36	317.4	270.1	418
Mg^{2+}	8.21	140	176.11	19.36	93.69	78.3	149
Ba ²⁺	0.13	< 0.02	0.25	< 0.02	/	0.05	/
Sr^{2+}	0.37	13.83	48.15	2.97	/	6.1	25.7
HCO ₃ ⁻	2810.46	696.97	753.37	2818.45	1313.58	1414	687
CO3 ²⁻	0	25.42	0	64.71	0	0	0
Cl	39.97	9359.19	22634.66	1215.01	7.52	6983	19400
SO4 ²⁻	146.66	20654.24	1224.17	4158.47	45.43	14200	1171
游离CO ₂	10.81	0	14.19	0		30.77	16.7
pН	7.4	8.41	7.2	8.34	6.68	7.56	8.08
矿化度	4344.86	48004.01	40585.95	12036	1852.95	34200	34358
水型	HCO ₃ -Na	$SO_4 \cdot Cl - Na$	Cl–Na	SO ₄ ·HCO ₃ -Na	HCO ₃ -Ca	$SO_4 \cdot Cl - Na$	Cl–Na
拉伸指数LI	0.09	60.51	53.36	2.61	0.05	21.17	50.37
备注	水样污染					前期测定	前期测定

表1 西宁地区典型地热水样水质分析结果 Table 1 Water quality analysis results of typical geothermal water samples in Xining are

体水化学组分变化的主要因素(赵振等,2015;邢一 飞等,2022)。地下热水为碎屑岩类裂隙孔隙承压 水,地下热水阳离子均以Na⁺占绝对优势,阴离子以 SO₄²⁻和Cl⁻含量最高,为盐水或卤水,属Cl·SO₄-Na 型水,热流体矿化度较高,一般为20~52 g/L(图2) (张森琦等,2013)。研究区地热流体的水化学类型 具有清晰的分带特征,从盆地外围到盆地中心,水 化学类型经历重碳酸型水→硫酸盐型水→氯化物 型水的带状演化,分别对应盆地周边地下水积极交



图 2 西宁盆地典型地热井水化学 piper 图 Fig.2 Piper map of hydrochemistry in the typical geothermal well of Xining Basin

替带、内带地下水缓慢交替带和盆地中心地下水停 滞交替带(赵振等,2015)。

2.2 地下热水腐蚀性初判

常压开放环境中,西宁地热水中的主要腐蚀成 分有溶解氧、Cl⁻、SO₄²⁻、游离CO₂、H⁺(pH)等(赵金 平等,2004),其中Cl⁻、SO₄²⁻等离子会增加地热水电 导率,不均匀吸附在金属局部,使金属表面原子活 化,促进地热水腐蚀;CO₂、O₂等气体可以与Fe发生 电化学反应;H⁺可与碳钢和低合金钢发生还原反 应。通过分析得到,各地热水间Cl⁻+SO₄²⁻含量相对 关系与他们之间矿化度相对关系相同;地热水pH 多呈弱碱性;部分地热水含有游离CO₂。此外,还应 注意到,在开放或半开放式回灌环境中,空气极易 侵入回灌水,常压下溶解氧在水中的含量可达9.22 mg/L,当有5%体积的空气掺和进入回灌水时(5% 为大排量离心水泵允许混入的最大气体含量),回 灌水中溶解氧含量可达20.61 mg/L以上,给回灌设 备、井筒带来极大腐蚀风险。

根据地热水离子组成,计算地热水的拉申指数 (LI),初步判断各地热水的腐蚀性。拉申指数表达 式为:

夜~ 並病注力 L 条组成(76) Table 2 Chemical composition of metal coupons (%)											
钢材	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Мо	V	Al	Cu
J55	0.31	0.27	1.38	≤0.028	≤0.028	≤0.25	≤0.25	/	/	/	/
N80	0.24	0.22	1.19	0.013	0.004	0.036	0.0028	0.021	/	/	< 0.019
P110	0.26	0.20	1.40	0.009	0.003	0.150	0.012	0.010	/	/	< 0.010
13Cr	0.2	0.39	0.4	0.027	0.001	13.20	0.14	0.02	0.08	0.004	0.01
304	0.035	0.51	1.18	0.035	0.029	17.58	8.01	/	/	/	/
316	< 0.08	<1.00	<2.00	< 0.035	< 0.030	16-18.5	10-14	2-3	/	/	/

注:水样:DR2007、DR2016、DR2005、药王泉、8401等5种真实地热水。气体:纯度99.9%N2。

mg/L;ALK为总碱度,按照等当量的CaCO₃(mg/L) 表示。

利用拉伸指数评估地热水腐蚀性的判断标准 为:当LI<0.5时无腐蚀,当0.5<LI<3.0时轻微腐蚀, 当3.0<LI<10.0时为中等腐蚀,当LI>10.0时为强腐 蚀(Larson and Sollo, 1967)。DR2005、药王泉、8401 地热水由于矿化度较低,LI<3,属于无腐蚀或轻微 腐蚀;而DR2007、DR2016、DR2005原、DR2016原地 热水的LI>10,均达到强腐蚀水平。拉伸指数考虑 因素简单,只适合于预判,因此笔者采用台架实验 和高温高压反应釜,模拟井筒条件,开展了详细的 金属挂片实验,来评价地热水的腐蚀性。

3 地热水回灌井筒腐蚀风险评价实验

采用广口瓶模拟常压井口条件,采用高温高压 反应釜模拟井底条件,开展金属挂片腐蚀实验,确 定腐蚀类型,测量腐蚀速率,明确腐蚀位置,评价地 热水回灌井筒腐蚀风险。

3.1 实验设备与方法

3.1.1 实验设备

常压腐蚀实验主要采用广口瓶以及恒温箱。 高温高压腐蚀实验主要采用高温高压腐蚀搅拌式 反应釜(图3)。该实验装置最大工作压力25 MPa, 最大工作温度150℃,具备电磁搅拌功能,转速可 调,在0~2000 r/min,反应釜容积在1.5 L。

3.1.2 实验材料

挂片:J55、N80、P110、13Cr、304、316,均为Ⅱ型 标准件(7.2 cm×0.4 cm×0.2 cm)。其中前3种为普 通碳钢,后3种为不锈钢。挂片的元素组成如表2 所示。

3.1.3 实验步骤

采用高温高压反应釜进行挂片腐蚀实验步骤



图 3 高温高压腐蚀搅拌式反应釜(a—实物图;b—原理图) Fig.3 High temperature and high pressure corrosion stirred reactor (a-Physical drawing, b-Schematic drawing)

如下:①采用无水乙醇清洁挂片,并测量挂片的质量及尺寸;②将挂片做好标记放入反应釜中,注入 真实地热水,检查密封性;③根据设计要求,将反应 釜抽真空后,注入N2使反应釜压力达到设计值;④ 设置反应釜温度,开启搅拌装置至预设转速;⑤腐 蚀实验时间为10天,实验结束后,降温、排气卸压、 取出挂片,对挂片进行清洁和称重,计算腐蚀速率。

常压腐蚀实验步骤与高温高压腐蚀实验步骤类 似,但采用广口瓶作为反应容器。需要将金属挂片 放于广口瓶中,采用橡胶塞密封,然后将广口瓶置于 室温或者放于温箱中让挂片进行腐蚀,腐蚀时间为 10天,腐蚀前后的处理方法与高温高压实验相同。

金属挂片腐蚀速率计算公式可表示为:

$$V = \frac{W_0 - W_1}{S \times t} \tag{1}$$

式中, V^- 为腐蚀速率, $g/(cm^2 \cdot h); W_0$ 为试件的初 始重量, $g; W_1$ 为清除腐蚀产物后的试件重量,g; S为 试件的表面积, $m^2; t$ 为腐蚀时间, h_0

为更直观了解钢材的腐蚀速率,一般现场习惯 采用腐蚀深度表示腐蚀速率:

$$V_{\rm L} = \frac{V^{-} \times 8.76}{\rho} \tag{2}$$

式中, V_L 为腐蚀的深度指标,mm/a; ρ 为试件的 密度, g/cm^3 。

3.1.4 实验方案

由于真实地热水样有限,因此只采用真实地热

水进行井筒腐蚀风险验证实验和腐蚀类型判断,采 用自配水进行井筒腐蚀规律及其影响因素评价实 验,实验方案如表3所示。前3组腐蚀验证实验采 用5种真实地热水样进行常压+常温、常压+69℃、 12 MPa+57℃三个典型工况条件下的腐蚀实验,其 中常压实验模拟回灌井口条件,地热水暴露在空气 环境中,金属挂片沉浸在水面以下;高压实验模拟 的是回灌井筒下部地热储层中部条件,反应釜中充 满地热水,不脱氧,采用高压氮气保压,转子转速为 200 r/min,模拟井筒中地热水流动。后3组腐蚀规 律实验参考DR2005 井筒条件,采用自配水进行井 筒温压、转速及腐蚀性气体等因素影响评价。

3.2 实验结果及分析

3.2.1 井筒腐蚀风险及腐蚀类型判断

井口及井底条件下实验(前3组)测得的金属挂 片腐蚀速率如图4所示,通过分析可以得到3方面 认识:

(1)不同工况条件下地热水的腐蚀性不同

参考石油领域注水水质的行业标准0.076 mm/a, 可保持钢管使用6~20年。常温常压条件下3种碳 钢的腐蚀速率均低于行业标准0.076 mm/a,均在 0.05 mm/a以下;常压高温条件下部分碳钢接近甚至 超过行业标准,在0.028~0.096 mm/a;而在高温高压 条件下,碳钢的腐蚀速率达到了0.087~0.385 mm/a, 大大超过行业标准。虽然3种不锈钢在不同工况条

Table 5 Experimental scheme for evaluating corrosion performance of geothermal water in welldore							
序号	压力/MPa	温度/℃	气体	转速/(r/min)	地热水	挂片	备注
					DR2007, DR2016,		
1	常压	20	空气	静止	DR2005、药王泉、	6种	井口条件
					8401		
					DR2007、DR2016、		
2	常压	69	空气	静止	DR2005、药王泉、	6种	井口条件
					8401		
			父中大洪水 无限层		DR2007、DR2016、		
3	12	57	金中 允 俩小, 小脫氧,	200	DR2005、药王泉、	6种	井底条件
			木用 N2 休压		8401		
4 4/8/12/16	32/44/57/69	釜中充满水,不脱氧	200	白 町 DD200.5.1	(Feb	温压影响,对应井深400m,	
			200	目的DR2005Y	0 个叶	800 m, 1200 m, 1600 m	
5	12	57	全充满水不脱氧	0, 400	自配DR2005Y	6种	转速影响
			抽真空脱氧后充入N ₂				
6	12	57	空气分压0.5 MPa	200	自配DR2005Y	6种	气体影响
			CO ₂ 分压0.5 MPa				

表3井筒地热水腐蚀性能评价实验方案



图4不同温压条件不同地热水中金属挂片的腐蚀速率 Fig.4 The corrosion rates of metal plates in geothermal water are different under different temperature and pressure conditions

件下的腐蚀速率均小于行业标准,但随着工况条件 变得苛刻,腐蚀速率也逐渐增大;总体上,不同工况 条件下的腐蚀速率排序为:12 MPa+57℃>常压+ 69℃>常温常压。

(2)不同地热水对钢材的腐蚀性存在差异

常温常压和高温高压条件下,同一地热水中3 种碳钢间和3种不锈钢间的腐蚀性差异较小,常压 高温条件下,腐蚀性差异较大,其中测得的DR2005 地热水中J55的腐蚀速率异常高,可能为实验误 差。地热水对三种碳钢(J55、N80、P110)的腐蚀速 率明显高于三种高合金不锈钢(13Cr、304、316),腐 蚀环境越苛刻,两者的差异越大。参考高温高压实 验结果,不同地热水对碳钢的腐蚀性排序为:8401> DR2007>药王泉(YWQ)>DR2016>DR2005,对不锈 钢的腐蚀性排序为:药王泉(YWQ)> DR2016> 8401> DR2007> DR2005。

舭

质

根据钢材在不同地热水中的高温高压实验结 果,进行钢材腐蚀速率与地热水性质相关性分析 (图5),得到:①碳钢腐蚀速率随地热水矿化度增加 整体呈先增长后减小的趋势;②随着pH值增大,碳 钢腐蚀速率先减小后增大,pH=7左右腐蚀速率最 小,而在pH极高或极低情况在腐蚀速率均较高。 矿化度和pH同时影响碳钢的腐蚀速率,在腐蚀速 率与矿化度的关系图中,矿化度1853×10⁻⁶和 48004×10⁻⁶处出现高腐蚀速率,这可能是由于其对 应的8401和DR2007地热水的pH处于较低值 (6.68)或较高值(8.41)。综合来看,地热水pH值对 碳钢腐蚀速率的影响应大于矿化度。常压腐蚀规 律与高压腐蚀规律有一定相似性,不锈钢腐蚀速率 较小,与地热水性质相关性不明显。

(3)不锈钢可满足不同地热水的防腐要求

通过对比可得,3种不锈钢可大大降低井筒腐 蚀速率,均可满足5种地热水的防腐要求,其中对于 SO4·Cl-Na和Cl-Na型地热水,316不锈钢防腐效 果最好,13Cr不锈钢的腐蚀速率较其他不锈钢要高 一些,可能与13Cr中抗腐蚀元素如Cr、Ni、Mo、Ti等 的含量稍少一些有关,而对于HCO3-Ca型地热水, 13Cr钢具有较优的防腐效果;对于3种碳钢,可满足 井口防腐要求,但不能满足井底防腐要求,在高温 高压条件下抗腐蚀性存在差异,但差别不大。

对不同工况条件下不同地热水中的金属挂片 腐蚀产状进行观察(图6),发现不锈钢几乎无腐蚀, 挂片表面仍保留着金属原有的光泽,而碳钢的腐蚀 较严重,其腐蚀产物中疏松部分脱落入地热水中, 使水变为红棕色,而黑色致密产物则与未完全脱落 的红棕色疏松产物共同依附在金属挂片表面。相 对于药王泉地热水,8401地热水中分散的碳钢腐蚀 产物更多,说明8401地热水对碳钢的腐蚀性更强, 这与测定的碳钢在该地热水中具有较高的腐蚀速 率相符。





对12 MPa、57℃条件下N80挂片在8401地热水 中的腐蚀形貌进行局部放大观察,对腐蚀产物组成 进行能谱(EDS)以及X射线衍射分析(XRD),结果 如图7所示。在局部放大图中可看出(图7),在金属 基体表面形成了红棕色的疏松产物膜以及黑色的致 密产物膜。其中,疏松产物膜分布分散,表面不平 整;而致密腐蚀产物膜整体均匀平整,无明显开裂部 位。点蚀现象不明显,仅局部存在一定的点蚀坑,这 可能是由于水中CF、SO4²在金属局部的不均匀吸 附,使金属原子活化而产生了点蚀坑。因此认为碳 钢在高温高压情况下的腐蚀主要为均匀腐蚀、台状 腐蚀,并存在少量的点蚀情况。在腐蚀产物的能谱 解析图中,Fe、O元素分别占47.35%、24.33%,为腐蚀 的主要产物,而探测到的Cl元素印证了Cl⁻在局部吸 附导致点蚀的想法。从XRD分析中可得到腐蚀产 物主要包括γ-FeO(OH)、NaCl、β-FeO(OH)、Fe₃O₄ 等,其中γ-FeO(OH)以及β-FeO(OH)为红棕色,可 认为是属于腐蚀产物膜的疏松部分组成,而Fe₃O₄为 黑色,是腐蚀产物膜中致密部分的主要组成,可对 基体起到保护作用。

综上认为,在开放式地热水回灌系统中,回灌 并筒存在腐蚀风险,地热水中的主要腐蚀成分为溶



图 6 实验结束后地热水样颜色及金属挂片腐蚀产状(以药王泉及 8401 地热水为例) Fig.6 The color of the geothermal water sample and the corrosion pattern of the metal hanging sheet after the experiment (Take Yawang Spring and 8401 Geothermal water as example)



图 7 N80 金属挂片在 8401 地热水中的腐蚀形貌及腐蚀产物组成分析(12 MPa、57℃) Fig.7 Corrosion morphology and corrosion product analysis of carbon steel N80 in geothermal water 8401 (12 MPa, 57℃)

解氧、Cl⁻及SO₄²⁻等,对碳钢主要造成均匀腐蚀、台 状腐蚀及少量坑蚀,腐蚀产物主要为FeO(OH)和 Fe₃O₄。

3.2.2 井筒腐蚀规律及影响因素分析

自配水的成分组成按照真实地热水中的主要 离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻和HCO₃⁻) 设置,且pH通过NaOH调至与真实地热水相同。自 配水与真实水的腐蚀速率对比,可发现自配水的腐 蚀速率与真实水在同一数量级上,但腐蚀速率略高 于真实水(图8)。这是由于:一方面是自配水中矿 化度较低,氧气溶解量较多;另一方面是自配水中矿 缺少真实水中微量的阴离子,对腐蚀过程的抑制大 大降低。因此,采用自配水得到的腐蚀规律以及防 腐措施更为保守。

(1)温压的影响

地热水回灌过程中沿井筒向下温度和压力是 逐渐升高,因此采用自配DR2005Y地热水,在搅拌 速度为200 r/min下,评价温度、压力对金属管材腐 蚀速率的影响。随着温度、压力升高,碳钢腐蚀速 率先增大后减小,最高值出现在12 MPa、57℃附近, 为0.398~0.465 mm/a(图9)。由于本组实验中腐蚀 性气体逸度较小,碳钢腐蚀速率应主要受温度影 响。温度对碳钢的腐蚀速率具有双重影响,即当温 度小于57℃时,温度升高对碳钢表面电化学反应的 促进作用占主导,致使碳钢腐蚀速率随温度升高而 增大;当温度大于57℃时,温度升高降低O₂等腐蚀 性气体在水中溶解度占主导,导致钢材腐蚀速率又 随温度升高而降低。对于不锈钢管材,随着温度、 压力升高,其腐蚀速率逐渐增大,在0.002~0.037 mm/a范围内,远小于行业标准。

(2)流速的影响

回灌水流速对金属管材腐蚀速率的影响如图10 所示。转子转速0r/min、200r/min、400r/min分别对 应地热水的线性流速0m/s、1.047m/s、2.093m/s。 随着转速增大,J55、N80及P110三种碳钢的腐蚀速 率先快速增加,而后变缓慢增加,当流速超过1.047



图 8 真实地热水与自配水腐蚀速率对比(12 MPa、57℃、200 r/min)

Fig.8 Comparison of corrosion rates in real geothermal water and prepared geothermal water (12 MPa, 57°C, 200 r/min)



图9温度-压力对腐蚀速率的影响 Fig.9 The effect of temperature-pressure on corrosion rate



图 10 水流速对腐蚀速率的影响 Fig.10 The effect of water velocity on corrosion rate

m/s时(200 r/min),碳钢腐蚀速率受水流速的影响 变小,腐蚀速率0.398~0.465 mm/a,不同碳钢之间的 腐蚀速率差异较小。13Cr、304和316三种不锈钢的 腐蚀速率几乎不受水流速的影响,腐蚀速率在 0.007~0.025 mm/a,低于行业标准0.076 mm/a。在 水流作用下,水中去极化剂扩散到金属表面的速率





和腐蚀产生的Fe²⁺离开金属表面的速率均增大,且 附着在金属挂片上的疏松腐蚀产物膜也更容易脱 落,裸露出新的金属表面与水中腐蚀成分进行反 应,这些机理都大大促进了管材的腐蚀速率,尤其 对于腐蚀速率较高的碳钢,促进效果明显。

(3)气体的影响

 O_2 分压对金属管材腐蚀速率的影响如图 11 所示。在 12 MPa、57℃、200 r/min条件下,随 O₂分压 增大,碳钢的腐蚀速率呈直线上升,当 O₂分压为 0.105 MPa时(空气分压 0.5 MPa),碳钢腐蚀速率达 到 1.345~1.661 mm/a,远超行业标准。当 O₂分压为 0时(真空脱氧),可大大降低碳钢的腐蚀速率,但仍 存在一定腐蚀速率,这主要是由水中 H⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 离子造成。不锈钢腐蚀速率对 O₂分压不敏感,变化 范围在 0.007~0.077 mm/a,绝大部分结果远低于行 业标准。此外,对比空气分压和 CO₂分压均为 0.5 MPa时的腐蚀速率发现,两者的腐蚀速率相近,但 空气分压 0.5 MPa时,O₂分压仅为 0.105 MPa,低于 CO₂分压 0.5 MPa,说明 O₂对碳钢的腐蚀性要大于 CO₂(图 12)。

3.2.3氧气腐蚀速率经验方程回归

根据前文中温压场、氧气分压、流速、pH以及矿 化度等各项因素对碳钢氧气腐蚀的影响规律,参考 经典CO₂腐蚀模型Norsok,对其中的公式形式进行 改进,在原模型中温压、气体分压以及pH的基础上 增加了流速以及矿化度的影响项,通过Origin软件, 利用实验数据对方程中的系数进行回归求解 (Woollam and Hernandez, 2006)。回归经验方程如 下所示:

 $V_{\rm corr} = F(t) \times F(f) \times F(S) \times F(pH) \times F(C)$ (3)









图13 腐蚀速率预测结果与实验数据对比 Fig.13 Comparison of corrosion rate between prediction results and experimental data

其中:

$$F(t) = a_{1}t^{3} + a_{2}t^{2} + a_{3}t + a_{4}$$

$$F(f) = a_{15} \times f_{crg}^{a_{16}}$$

$$F(S) = \left(\frac{4S}{19}\right)^{a_{5}+a_{6}\log(f_{crg})} + a_{7}$$

$$F(pH) = 0.25 \times (a_{8}pH^{3} + a_{9}pH^{2} + a_{10}pH + a_{11})$$

$$F(C) = e^{1.3(a_{12}+a_{13}e^{-\frac{C}{716117}} + a_{14}e^{-\frac{C}{9808}})}$$

$$f_{crg} = 10^{P \times (-0.00178263 - 0.001397)}P_{crg}$$

$$S = 0.5 \times \rho_{w} \times f \times \nu_{w}^{2},$$

$$f = 0.001375 \left[1 + \left(20000\frac{Ra}{D} + 10^{6}\frac{\mu_{w}}{\rho_{w}\mu_{w}D}\right)^{0.33}\right]$$

式中,Vcorr为腐蚀速率,mm/a;t为温度,℃;fcrr为 腐蚀性气体逸度,bar;P为总压力,bar;T为温度,K; S为管壁切应力, $Pa; \rho_w$ 为地热水密度, $kg/m^3; f$ 为摩 擦系数,无量纲;v_w为流速,m/s;u_w为地热水粘度, Pa·s; Ra 为粗糙度, 取 0.19 mm; D 为管径, mm; C 为 地热水矿化度,10-6;a1~a16为方程系数,a1=-1.91× 10^{-5} , $a_2=1.48 \times 10^{-3}$, $a_3=0.03971$, $a_4=-1.03095$, $a_5=$ $0.01322, a_6 = -0.1927, a_7 = 0.13796, a_8 = -0.0856, a_9 =$ $2.07701, a_{10} = -16.81763, a_{11} = 45.93017, a_{12} = 0.26028,$ $a_{13}=1.30529, a_{14}=-1.33186, a_{15}=1, a_{16}=0.62$

利用经验方程预测实验条件下的腐蚀速率并 与实验结果进行对比,结果如图13所示。预测值-实验值散点图沿对角线 y=x 分布,预测结果与实验 数据有较好一致性,预测误差基本在20%以内。该 经验方程适用于氧分压<0.5 MPa、温度 20~70℃、地 热水环境下的碳钢腐蚀速率预测。

地热水回灌井筒防腐措施 4

根据实验得到的腐蚀速率影响规律,可提出以 下井筒防腐思路:(1)在实验结果中,不锈钢的腐蚀 速率远低于碳钢的腐蚀速率,因此可以在关键部位 如井口、泵等处使用不锈钢材料,降低腐蚀风险。 (2)温度较低时普遍可保持较低的腐蚀速率,因此 在注入过程中,在回灌水中的热量充分利用后将低 温回灌水注入,可保持较低的水温,腐蚀速率较 慢。(3)流速较低时腐蚀速率也较慢,因此可以减小 注入速度来降低腐蚀速率,但要注意注入速度降低 使得地热水与井筒热交换增强,地热水温度升高反

Table 4 Anti-corrosion measures for geothermal wells					
类型	方法				
选用耐度如材质	非金属材质:各种塑料管、玻璃钢、碳纤维钢				
见用唧肉氓的灰	不锈钢:高合金不锈钢、镍基合金、钛合金等				
公居其房上依 佐沙巨	金属镀层:主要镍磷合金镀层、双层镀层等				
亚 周至成上 修 即 休 伝	非金属涂层:聚氨酯树脂、环氧树脂、橡胶、玻璃鳞片、富锌等防腐涂料				
阴极保护	以金属锌为牺牲阳极的阴极保护				
新 	对地热水进行预处理,除去O2、CO2、H2S等酸性气体				
顶处理	加入除氧剂(如亚硫酸盐)、井口设置氮气保护装置				

表4 地热井防腐措施

而会加剧腐蚀。(4)氧气侵入回灌水时,造成的腐蚀 速率约等同于其5倍浓度的CO2所造成的腐蚀速 率,因此需要注意回灌流程的封闭性;若无法避免 氧气进入,需要在回灌前进行氧气去除,以保证氧 气含量处于极低的水平。

除此之外,地热领域的常规防腐方法已有较多 的研究和应用,主要包括了防腐涂层、管线内衬防 腐技术、不锈钢与非金属防腐管材设计、隔氧注防 腐抑制剂、电化学保护等防腐设计(高向东等, 2001;李晓源等,2003;邵昆,2009;朱立群等,2010; 马建军等,2019)。对于新井主要考虑管材选择、表 面保护等方法,对于老井主要考虑防腐剂和电化学 保护方法。受制于地热开发的经济性和环保要求, 可以用于地热井的防腐措施如表4所示。优先从管 材上考虑,主要考虑采用耐腐蚀的不锈钢或非金属 材质,或采用具有金属镀层或非金属涂层的碳钢, 另外玻璃钢也具有较好的前景;其次,可以辅助采 取阴极保护,对地热水进行预处理等。一般情况 下,为确保地热井长期安全运行,需要根据地热井 工况条件,采取多种防腐技术联合使用的综合防腐 措施(刘明言和朱家玲,2011)。

5 结 论

(1)西宁地区地热水具有较强腐蚀性,主要腐 蚀成分为溶解氧、Cl⁻、SO4²⁻、游离CO2、H⁺。地热水 对碳钢的腐蚀性大于不锈钢,井口常压条件下碳钢 腐蚀速率在0.028~0.096 mm/a,井底高温高压条件 下碳钢腐蚀速率在0.087~0.385 mm/a。

(2)不同地热水具有不同的腐蚀性能,与其矿 化度和pH相关性较大,其中,地热水pH值对碳钢腐 蚀速率的影响大于矿化度,而不锈钢腐蚀性与地热 水性质相关性不明显。碳钢腐蚀破坏形式主要为 均匀腐蚀、台状腐蚀及少量点蚀,腐蚀产物主要为 疏松的FeO(OH)及致密的Fe₃O₄。

(3)根据Norsok模型中的公式形式,通过拟合 碳钢腐蚀实验数据,得到对应的适合于地热水氧气 腐蚀的经验方程,其计算结果与实验结果有较好的 一致性,可用于常规地热水环境下的碳钢腐蚀速率 预测。

(4)在开放或半开放回灌系统中,地热水回灌 井筒将存在明显的腐蚀风险,混入地热水中的溶解 氧是造成井筒腐蚀的重要原因,氧分压越大,腐蚀 速率越快。沿井筒腐蚀趋势变化总体上由井筒温 度场控制,一般沿井筒向下碳钢腐蚀速率会先增大 后减小,这由温度对碳钢腐蚀的双重作用决定。此 外流速对井筒腐蚀有促进作用。

(5)对于回灌井防腐措施,优选考虑采用防腐 管材,包括耐腐蚀的不锈钢或非金属材质,或采用 具有金属镀层或非金属涂层的碳钢。另外可采用 对地热水进行预处理以及阴极保护等方式,根据实 际工况,采取更安全、经济、有效的防腐措施。

References

- Gao Xiangdong, Cheng Guiping, Wang Zhaoyu. 2001. A.T.O cermet coating used in geothermal water pipeline internal protection[J]. Corrosion and Protection, 22(2): 64–65, 86 (in Chinese with English abstract).
- Kaya E, Zarrouk S J, O'Sullivan M J. 2011. Reinjection in geothermal fields: A review of worldwide experience[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(1): 47–68.
- Knipe E C, Rafferty K D. 1985. Corrosion in low- temperature geothermal applications[J]. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 91(2B-1): 81-91.
- Larson T E, Sollo F R. 1967. Loss in water main carrying capacity[J]. Journal–American Water Works Association, 59(12): 1565–1572.
- Li Xiaoyuan, Wen Jiuba, Li Quanan. 2003. Anticorrosion technology of downhole tubing in oil and gas fields[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 15(5): 272–276 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jie, Song Meiyu, Tian Guanghui. 2012. Current status of the development and utilization of geothermal resources in Tianjin and suggestions for sustainable development and utilization[J]. Geological Survey and Research, 35(1): 67–73 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jiurong. 2003. Development status of geothermal recharge[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 30(3): 100-104 (in Chinese with English abstract).
- Liu Mingyan, Zhu Jialing. 2011. Research progress on anti-corrosion and anti- scaling in the utilization of geothermal energy[J]. Progress in Chemical Industry, 30(5): 1120-1123 (in Chinese with English abstract).
- Ma Bing, Jia Lingxiao, Yu Yang, Wang Huan. 2021. The development and utilization of geothermal energy in the world[J]. Geology in China, 48(6): 1734–1747 (in Chinese with English abstract).
- Ma Jianjun, He Ting, Zhang Chuang. 2019. Anticorrosion technology of high temperature geothermal well pipeline[J]. Oil and Gas Field Surface Engineering, 38(S1): 131–134 (in Chinese with English abstract).

- Shao Kun. 2009. Pipeline corrosion and its control in the development and utilization of geothermal water[J]. Pipeline Technology and Equipment, (2): 52–53, 59 (in Chinese with English abstract).
- Wang Tinghao. 2019. Evaluation of geothermal resources and target selection in Shandong Province[J]. Petrochemical Technology, 26 (7): 114–115 (in Chinese with English abstract).
- Wei Zhenshu. 2001. Environmental Water Chemistry[M]. Beijing: Textbook Publishing Center of Chemical Industry Press (in Chinese).
- Woollam R C, Hernandez S. 2006. Assessment and comparison of CO₂ corrosion prediction models[C]//SPE 100673- MS, SPE International Oilfield Corrosion Symposium, Aberdeen, UK.
- Wu Ye. 2014. Research on Geological Environmental Problems and Key Technologies of Shallow Geothermal Energy Development[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Xing Yifei, Wang Huiqun, Li Jie, Teng Yanguo, Zhang Baojian, Li Yanyan, Wang Guiling. 2022. Chemical field of geothermal water in Xiong'an New Area and analysis of influencing factors[J]. Geology in China, 49(6): 1711–1722 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Fengxiong, Yang Jiakai, Liu Shuying, Yan Weide. 2006. Discussion on the distribution of geothermal resources in Xining area[J]. Science and Technology Information, 21(6): 138–139 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Senqi, Xu Weilin, Yan Weide, Wang Jianrong, Li Qijiang, Shi Weidong. 2013. Geothermal Geology of Xining Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Zhang Wei, Wang Guiling, Liu Feng, Xing Linxiao, Li Man. 2019. Characteristics of geothermal resources of sedimentary basins in China[J]. Geology in China, 46(2): 255–268 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Jinping, Wang Xinyi, Han Pengfei, Jiao Shuqiang. 2004. Research on the evaluation and protection technology of scaling and corrosion of geothermal water in the eastern plain of Henan Province[J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 32(1): 118–122 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhen, Yu Piaoluo, Chen Huijuan, Luo Yinfei, Zhao Dongyang, Bian Jiang. 2015. Genesis analysis and resource evaluation of Xining geothermal field in Qinghai Province[J]. Geology in China, 42(3): 803–810 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhen, Qin Guangxiong, Luo Yinfei, Chao Jiahao, Geng Songhe, Zhang Liang. 2021. Characteristics of geothermal water and risk of recharge scaling in the Xining Basin[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 48(5): 193–204 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Liqun, Wu Kunhu, Li Weiping, Liu Huicong. 2010. Simulating the

corrosion and scaling of 304 stainless steel pipes and galvanized steel pipes in geothermal water[J]. Acta Physico–Chimica Sinica, 26(1): 39–46 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

质

- 高向东,成桂萍,王昭宇.2001.A.T.O金属陶瓷涂料用于地热水管道 内防护[J].腐蚀与防护,22(2):64-65,86.
- 李晓源, 文九巴, 李全安. 2003. 油气田井下油管的防腐技术[J]. 腐蚀 科学与防护技术, 15(5): 272-276.
- 刘杰, 宋美钰, 田光辉. 2012. 天津地热资源开发利用现状及可持续 开发利用建议[J]. 地质调查与研究, 35(1): 67-73.
- 刘久荣. 2003. 地热回灌的发展现状[J]. 水文地质工程地质, 30(3): 100-104.
- 刘明言,朱家玲.2001. 地热能利用中的防腐防垢研究进展[J]. 化工进展, 30(05): 1120-1123.
- 马冰, 贾凌霄, 于洋, 王欢. 2021. 世界地热能开发利用现状与展望[J]. 中国地质, 48(6): 1734-1747.
- 马建军, 何亭, 张闯. 2019. 耐高温地热井管线防腐技术[J]. 油气田地 面工程, 38(S1): 131-134.
- 邵昆.2009.地热水开发利用中的管道腐蚀及其控制[J].管道技术与 设备,(2):52-53,59.
- 王婷灏. 2019. 山东省地热资源评价及靶区优选[J]. 石化技术, 26 (7): 114-115.
- 魏振枢. 2001. 环境水化学[M]. 北京: 化学工业出版社教材出版中 心.
- 吴烨. 2014. 浅层地热能开发的地质环境问题及关键技术研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 邢一飞, 王慧群, 李捷, 滕彦国, 张保健, 李燕燕, 王贵玲. 2022. 雄安 新区地热水的化学场特征及影响因素分析[J]. 中国地质, 49(6): 1711-1722.
- 张丰雄,杨家凯,刘淑英,严维德.2006.西宁地区地热资源分布规律 探讨[J].科技资讯,21(6):138-139.
- 张森琦,许伟林,严维德,王建荣,李其江,石维栋.2013.西宁盆地地 热地质[M].北京:地质出版社.
- 张薇, 王贵玲, 刘峰, 邢林啸, 李曼. 2019. 中国沉积盆地型地热资源 特征[J]. 中国地质, 46(2): 255-268.
- 赵金平, 王心义, 韩鹏飞, 焦述强. 2004. 河南省东部平原地热水结垢 与腐蚀评价及防护技术的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 32(1): 118-122.
- 赵振, 于漂罗, 陈惠娟, 罗银飞, 赵东阳, 边疆. 2015. 青海省西宁地热 田成因分析及资源评价[J]. 中国地质, 42(3): 803-810.
- 赵振,秦光雄,罗银飞,晁嘉豪,耿松鹤,张亮.2021.西宁盆地地热水 特征及回灌结垢风险[J].水文地质工程地质,48(5):193-204.
- 朱立群, 吴坤湖, 李卫平, 刘慧丛. 2010. 模拟地热水中 304 不锈钢管 和镀锌钢管的腐蚀与结垢[J]. 物理化学学报, 26(1): 39-46.

1690