

材料类型对 CaCO_3 析晶污垢生长特性的影响机理研究

蒋华义¹, 张定周¹, 梁爱国², 蔡航航¹, 孙娜娜¹, 种新民³

(1.西安石油大学 石油工程学院, 西安 710065; 2.克拉玛依红山油田有限责任公司, 新疆 克拉玛依 834000; 3.新疆油田 采油一厂, 新疆 克拉玛依 834000)

摘 要: **目的** 针对油田集输系统结垢情况严重、易造成管线堵塞的问题, 基于集结聚垢除垢法, 研究不同材料类型对碳酸钙析晶污垢的促进效应。**方法** 采用动态模拟剪切实验, 以镀锌铁、铝、13Cr 不锈钢、316L 不锈钢、H62 黄铜和 H59 黄铜 6 种材料为研究对象, 分析 CaCO_3 晶体在不同材料表面的结垢特性。并通过 SEM、XRD 和 EDS 测试, 探究不同材料表面吸附晶体的晶型晶貌、晶粒分布和元素组成, 从而揭示材料类型对析晶污垢生长特性的影响机理。**结果** 材料类型对以 CaCO_3 为主的析晶污垢的生长特性有较为显著的影响。镀锌铁表面的结垢量最大且形成了层状垢, 反应 36 h 时, 其结垢量达 88.8 mg; 13Cr 不锈钢表面的结垢量最小且仍以颗粒的形式分布, 反应 36 h 时, 结垢量为 1.7 mg。镀锌铁长时间的失钙率最高, 反应 36 h 时, 达 9.49%; H59 黄铜的失钙率始终最低, 反应 36 h 时, 仅为 4.77%。**结论** 析晶污垢在材料表面的分布形式和氧化反应结果是污垢生长特性产生较大差异的主要机制: 层状垢将促进结垢, 而颗粒垢则会抑制结垢。此外, 材料表面的氧化反应对结垢的影响具有双重性, 若形成致密的氧化薄层, 会阻碍后续结垢; 反之, 若形成混合垢层, 则促进结垢。

关键词: 镀锌铁; 铝; 不锈钢; 黄铜; 结垢; 结晶; 晶体形貌; 垢物元素

中图分类号: TE832.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0255-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.034

Effect Mechanism of Material Type on Crystallization Growth of CaCO_3 -based Scale

JIANG Hua-yi¹, ZHANG Ding-zhou¹, LIANG Ai-guo², CAI Hang-hang¹, SUN Na-na¹, CHONG Xin-min³

(1.School of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2.Karamay Hongshan Oilfield Company, Karamay 834000, China; 3.No.1 Production Plant of Xinjiang Oilfield Branch Company, Karamay 834000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the promoting effect of different materials on the crystallization of calcium carbonate by the aggregated scale removal method so as to settle the serious scale formation of gathering system and pipeline-clogging in the oil field. Galvanize iron, aluminum, 13Cr stainless steel, 316L stainless steel, H62 brass and H59 brass were used as the research objects in the dynamic simulation shear test to analyze the scale-formation characteristics of CaCO_3 crystal on the surfaces of these different materials. SEM, XRD and EDS were used to study the crystalline morphology, grain distribution and elemental

收稿日期: 2018-07-11; 修订日期: 2018-09-07

Received: 2018-07-11; Revised: 2018-09-07

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划一般项目(青年)(2018JQ5206)

Fund: General Project of Shaanxi Provincial Natural Science Foundation (2018JQ5206)

作者简介: 蒋华义(1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为油气高效处理与输送技术。邮箱: hyjiang@xsyu.edu.cn

Biography: JIANG Hua-yi (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high efficient treatment and transportation of oil and gas.
E-mail: hyjiang@xsyu.edu.cn

composition of deposited crystalline on the surfaces and then explore the mechanism how material type influenced the crystallization growth. Material type had a great effect on the crystallization growth of CaCO_3 -based scale formation. The scale on the surface of galvanized iron was present as the layer scale with the largest volume (88.8 mg after 36 hours). The scale on the surface of 13Cr stainless steel was present in the form of particles with the smallest volume (−1.7 mg after 36 hours). The long-term calcium loss rate of galvanized iron was the highest (9.49% after 36 hours), and that for H59 brass was the lowest (4.77% for 36 hours). The distribution pattern of crystallization fouling on the surface of different materials and the oxidation reaction are main mechanisms for the great diversity in the growth characteristic of the scale. Layered scale can boost scale formation while grain scale acts as inhibitors for scale formation. Oxidation reaction on the surface has dual effect on the scale formation and a dense layer of oxide can prevent subsequent scale formation, while mixed scale is an activator for subsequent scale formation.

KEY WORDS: galvanized iron; aluminum; stainless steel; brass; fouling; crystallization; crystal morphology; scale elements; XRD patter analysis

油田注水系统普遍存在不配伍性水掺混、运行参数波动大等问题,容易使得油田在生产、集输等过程中出现严重的结垢情况^[1-2]。学者们关于温度、压力、流速等外界因素对材料表面污垢类型、晶型晶貌、结垢速率的影响已经有了较为全面的认识^[3-8]。近年来,有关析晶污垢在不同金属表面的生长特性也引起了一些学者的关注。

金属材料类型对污垢的结晶析出有较为显著的影响。盛健、张华等^[9-10]发现不锈钢 SS304 和 316 以及紫铜表面结垢量接近,而黄铜表面结垢量较低。紫铜表面小晶粒非常多且形成致密污垢层,而黄铜表面小晶粒之间仍有间距并未互相连接。黄铜和紫铜在结垢前期就形成很多小晶粒,但黄铜表面对颗粒的粘附能力比紫铜低,使得黄铜结垢量偏低。K. H. Teng 等^[11]对比了铜、铝、碳钢、黄铜、不锈钢 5 种材料在实验条件下的结垢量后发现,铜的结垢量最大,不锈钢的结垢量最低,铝、碳钢、黄铜的结垢量居于二者之间且依次降低。S. N. Kazi 等^[12]发现在实验条件下,3 种不同材料表面结垢量的大小顺序为:铝 > 黄铜 > 不锈钢。他们认为 CaCO_3 的结晶过程是吸热反应,具有较高导热率的材料会传递更多的热量到材料表面,促进晶核的形成以及晶体的生长,最终导致较大的结垢量。范舟等^[13]将特殊黄铜合金用于 N80 钢,以提升其电化学防垢效果,结果表明:特殊黄铜合金在模拟油气田产生水中能阻碍 CaCO_3 晶体成核,进而起到了良好的防垢效果。综上,学者们的研究对材料抑垢的发展起到了一定的推动作用。但一方面,不同类型材料表面析晶污垢的生长机理尚未达成一致;另一方面,材料对污垢生长的促进作用的研究尚处于起步阶段,还需进一步深入探究。

基于此,本文将采用动态模拟剪切实验,以镀锌铁、铝、13Cr 不锈钢、316L 不锈钢、H62 黄铜和 H59 黄铜 6 种材料为研究对象,对比分析 CaCO_3 晶体在不同材料表面的结垢特性。同时,通过 SEM 和 EDS 测试,探究不同材料表面吸附污垢的晶型晶貌、晶粒

分布和元素组成,进而揭示材料类型对析晶污垢生长特性的影响机理,以此对油田注水管道的防垢及促垢起到一定程度的指导作用。

1 实验部分

1.1 原料

本文以某油田注入水为实验溶液,采用离子色谱法和双指示剂法分析其中的离子组成,以化学试剂配制的模拟水进行实验,水样 pH 为 7.4,主要离子成分如表 1 所示。

表 1 实验水样离子成分表
Tab.1 Ion composition of water sample in experiment

Component type	Componentsname	Concentration/(mg·L ⁻¹)
Positive ion	Na ⁺	7150.61
	K ⁺	15.05
	Ca ²⁺	644.01
	Mg ²⁺	183.44
Anion	Cl ⁻	11944.69
	HCO ₃ ⁻	1338.37
	PO ₄ ³⁻	299.79
	SO ₄ ²⁻	40.15

从上表可以看出,水样中主要的成垢阳离子是 Ca^{2+} ,主要的成垢阴离子是 HCO_3^- 。因此,材料表面所形成的污垢以 CaCO_3 为主,这也与现场实际的结垢情况相符。实验中所使用的试剂均符合 SY/T 0600—2009《油田水结垢趋势预测》的规定。它们的等级、依据标准如表 2 所示。

实验所用试片均符合 HG/T 3523—2008《冷却水化学处理标准腐蚀试片技术条件》中 I 型试片的要求,试片尺寸均为 50 mm×25 mm×2 mm,试片表面光洁度均为 7 级。实验前,试片保存在煤油中,使用时用脱脂棉及丙酮清理。

表 2 化学试剂表
Tab.2 Chemical reagents

Drug name	Drug purity	Standard	Drug name	Drug purity	Standard
CaCl_2	Analytical purity	Q/HG 3209—88	Na_2SO_4	Analytical purity	GB/T 9853—2008
MgCl_2	Analytical purity	GB/T 672—2006	NaHCO_3	Analytical purity	GB/T 640—1997
NaCl	Analytical purity	GB/T 1266—2006	NaOH	Analytical purity	GB/T 629—1997
KCl	Analytical purity	GB/T 646—2011	EDTA	Analytical purity	GB/T 601—2002
Na_3PO_4	Analytical purity	HG/T 3493—2000	TEOA	Analytical purity	Q/HG 3156—99

1.2 实验仪器

实验所使用的仪器包括：德国赛多利斯的 sartorius BS224S 精密电子分析天平（分度值 0.1 mg）；瑞士万通的 930 集成型离子色谱仪；上海昂尼仪器仪表有限公司的 AM110W-T 型数显电动搅拌器；北京科伟永兴仪器有限公司的 HH-S8 型恒温水浴；日本电子公司的 JSM-6390A 扫描电子显微镜，配有能谱分析仪（EDS）；黄骅菲斯福实验仪器有限公司的 DZ-1AII 真空干燥箱；浩孟科技（香港）有限公司的 D8 ADVANCE A25 X 射线衍射仪。

1.3 实验方法

实验前将清洁后的试片放入 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 30 min，待冷却到室温后，用精密电子分析天平称量并编号，以便与结垢后试片质量比较，以得到污垢质量。实验时首先用 EDTA（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）络合滴定法测定所配溶液中 Ca^{2+} 的含量；再将 6 枚准备好的试片悬挂于自制的试片悬挂架上，使试片中部署于液位高度的二分之一处，各试片反应溶液为 900 mL，且处在 25 ℃ 恒温水浴中。实验中保持转速始终为 150 r/min，模拟实际动态工况的同时，确保过饱和和水样始终处于混合均匀的状态。实验结束后，将经过适度清洗的试片置于 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 30 min，冷却到室温后称量，并采用 EDTA 络合滴定法测定反应结束后水样中 Ca^{2+} 的含量。

实验共进行 6 组，持续时间分别为 6、12、18、24、30、36 h。为保证实验数据可靠性，实验结果均测量三次后取平均值，且各工况均做一次重复性实验。

2 实验结果与讨论

2.1 材料类型对结垢量和失钙率的影响

将各材料试片悬挂于 900 mL、25 ℃ 溶液中，恒定转速 150 r/min，分别反应 6、12、18、24、30、36 h 后，各材料结垢量及失钙率的实验结果如图 1、图 2 所示。

由图 1、2 可以看出：1）随着时间的推移，镀锌铁的结垢量最大，其余材料的结垢量由大到小依次为：H62 黄铜>H59 黄铜>316L 不锈钢>13Cr 不锈钢>铝。2）镀锌铁、H62 黄铜及 H59 黄铜的结垢量随时

间推移呈单调递增，316L 不锈钢、13Cr 不锈钢及铝的结垢量随时间推移呈现出先增大后减小的变化趋势，且 13Cr 不锈钢的结垢量在第 30 h 时变为负值。3）铝的失钙率先减小，而后从第 12 h 时开始持续增长，其余 5 种材料的失钙率随时间推移呈单调递增。4）H59 黄铜的失钙率始终最低；316L 不锈钢的初始失钙率较大，但 36 h 范围内增幅最小；13Cr 不锈钢和镀锌铁的初始失钙率较小，但在 36 h 范围内显著增长；H62 黄铜的短时失钙率较大，但增幅从第 24 h 开始趋于平缓。5）反应 36 h 后，镀锌铁的失钙率最大，13Cr 不锈钢、铝、H59 黄铜次之，H59 黄铜失钙率最小。

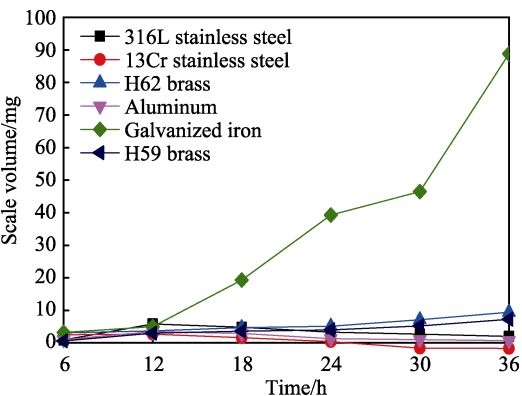


图 1 各材料结垢量变化趋势图
Fig.1 Variation trend of scale volume for each material

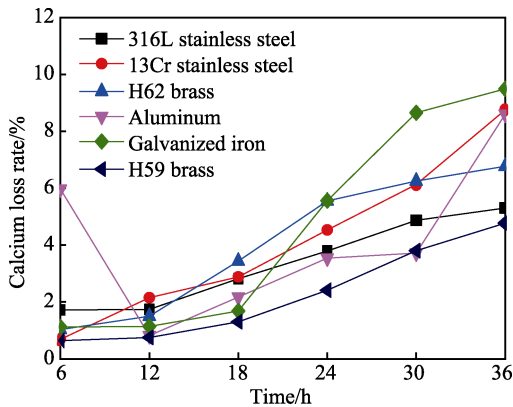


图 2 各材料失钙率变化趋势图
Fig.2 Variation trend of calcium loss rate for each material

此外，图 1 还显示，316L 不锈钢、铝及 13Cr 不锈钢的结垢量在 6~12 h 范围内增幅较大，但第 12 h

后结垢量开始减少。结垢量往往在经过增长缓慢的诱导期后,才会出现大幅增长的现象,因此认为这三种材料的诱导期较短,均小于 6 h。镀锌铁较短反应时间内的结垢量较小,但第 12 h 后开始大幅增长,据此判断其诱导期为 12 h。同理可以看到, H62 黄铜、H59 黄铜有较长的诱导期,均在 24 h 左右。这是因为不锈钢类材料、铝及镀锌铁都具有较高的表面能,而黄铜类材料的表面能在 6 种材料中最低^[14-16]。学者的研究表明,表面能是影响不同金属材料结垢诱导期的因素之一^[17-19],较低的表面能使得材料的结垢诱

导期较长,这也与实验结果相一致。

综上,不同材料表面的结垢量及失钙率差值较大,且随时间的变化趋势各异,表明材料类型对以 CaCO_3 为主的析晶污垢的生长有较为显著的影响,同时,材料的表面能通过控制诱导期而影响到结垢量。

2.2 材料类型对污垢晶体分布及形貌的影响

采用配有 EDS 的扫描电子显微镜,观察各材料表面的晶型晶貌、晶粒分布,结果如图 3 所示。

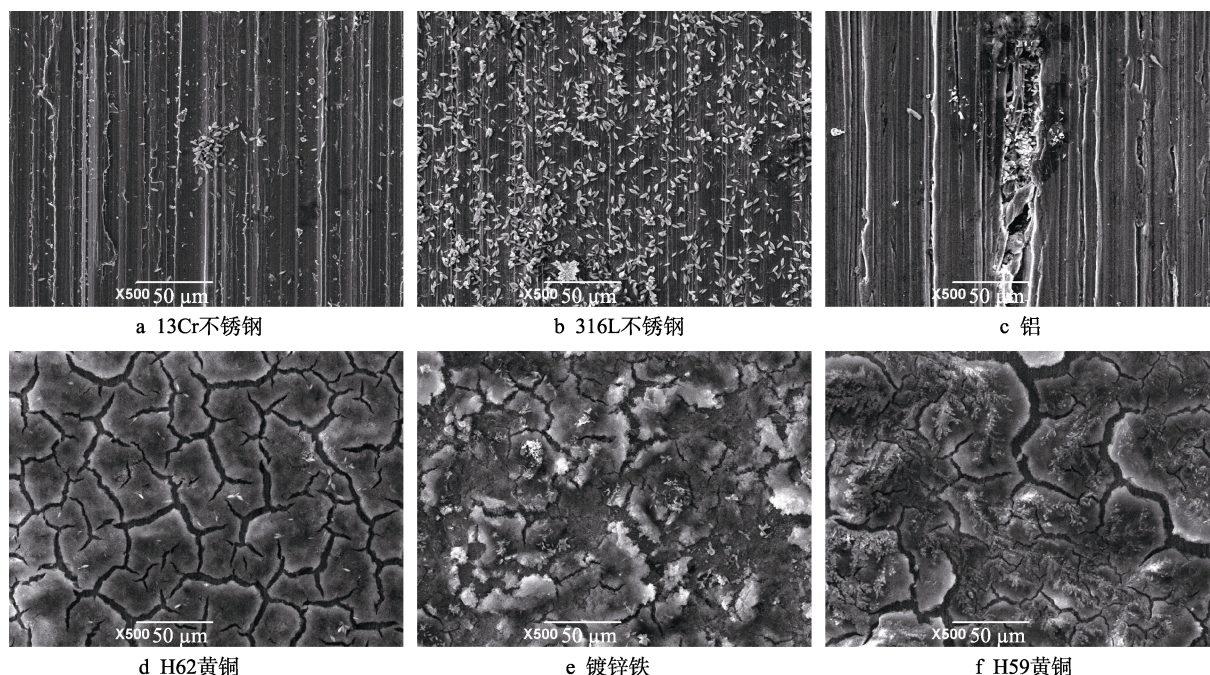


图 3 各材料表面污垢晶体的 SEM 图 (500×)

Fig.3 SEM analysis of scale crystals on each material surface (500×): a) 13Cr stainless steel; b) 316L stainless steel; c) Al; d) H62 brass; e) galvanized iron; f) H59 brass

图 3a—c 显示, 13Cr 不锈钢、316L 不锈钢及铝表面的污垢以细小颗粒的形式分布,大多数颗粒之间没有相连,未能形成层状垢。而颗粒垢的抗剥离能力较差^[20],且随着时间的推移,溶液中的成垢离子以其为核心继续结晶析出,使得垢颗粒体积不断增大,受到来自溶液的剪切力不断增强,当垢颗粒上受到的剪切力大于其与材料表面之间的粘附力时,垢颗粒被溶液剥离,从材料表面脱落,这也是这 3 种材料结垢量先增大后减小的内在机理。因为脱落污垢中的成垢离子以碳酸钙结晶的形式存在,不再是游离态的形式,因此这三种材料的失钙率仍然持续增长。与此同时,三种材料表面污垢颗粒的分布密集程度为 316L 不锈钢>13Cr 不锈钢>铝,这也与三种材料结垢量的大小关系相对应。

由图 3d—f 可以看出,成垢离子在 H62 黄铜、镀锌铁、H59 黄铜 3 种材料的表面形成了层状垢,层状垢相对颗粒分布的污垢而言,其在材料表面附着得更加紧密^[21],因此这三种材料的失钙率及结垢量稳步

增长。

此外,从图 3 还可以看到,6 种材料表面污垢的晶体形貌相同,均为中间大两头小的纺锤体型晶体^[22-23],结合图 4 中的 XRD 测试结果可以看到,这些垢污晶体都以 CaCO_3 为主,但其晶型较为复杂,包含多种方解石、文石及球霏石型晶体。这是由于实验所用溶液成分复杂,为贴合现场生产实际工况,溶液中多种无机盐离子共存,所加入的 MgCl_2 ^[24]、 Na_3PO_4 ^[25]等均会对以 CaCO_3 为主的污垢的晶型造成较大的影响,尤其是磷酸盐作为一种晶型控制剂,会使得晶体形貌向纺锤体型转变^[26]。

由此可见,材料表面污垢的分布形式是影响结垢程度的重要原因之一。形成层状垢使得污垢在金属表面粘附紧密,能持续堆积,长时间结垢量可观;而颗粒垢易被剥离,降低了污垢的沉积速度。因此,使用能形成颗粒垢的材料,是注水管道减缓结垢的发展方向之一,而使用能形成层状垢的材料,有利于物理法聚垢除垢。

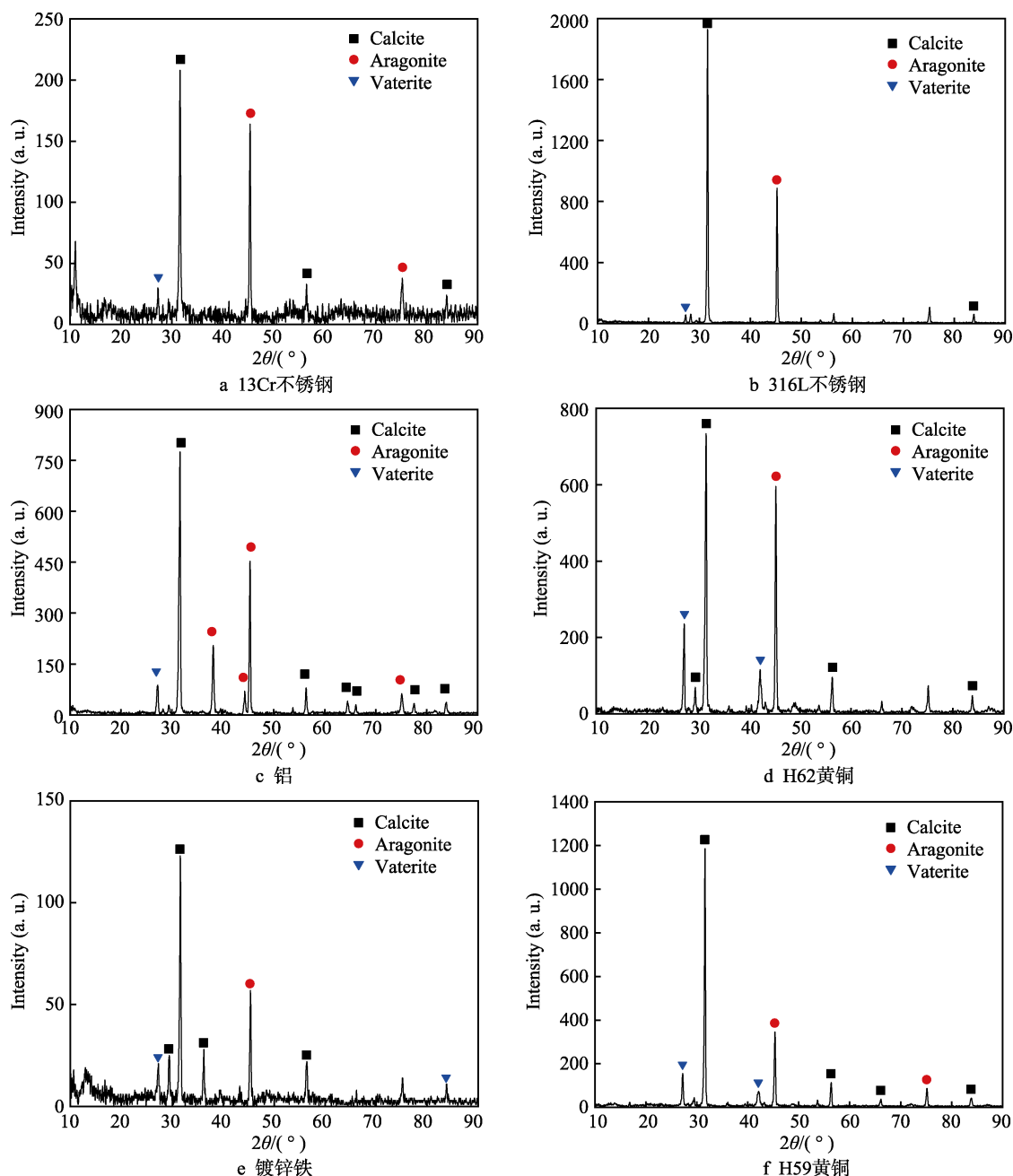


图 4 各材料表面污垢晶体的 XRD 图

Fig.4 XRD analysis of scale crystals for each material surface: a) 13Cr stainless steel; b) 316L stainless steel; c) Al; d) H62 brass; e) galvanized iron; f) H59 brass

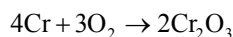
2.3 材料类型对污垢晶体元素组成的影响

在各材料试片表面随机取 6 个点进行 EDS 检测, 取平均值后的检测结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 各材料在结垢过程中均发生了一定程度的氧化反应, 有部分金属离子参与到了成垢过程中。从宏观上看, 结垢过程中, 结垢与腐蚀同时发生, 各材料表面的污垢中, Ca^{2+} 含量由大到小依次为: 316L 不锈钢>镀锌铁>铝>13Cr 不锈钢>H62 黄铜>H59 黄铜。其中, H59 黄铜表面的污垢中杂质离子较多, 由成垢离子依靠均相、异相成核^[9]形成的有效垢含量最少, 因此其结垢

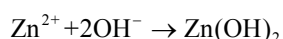
量较大, 但失钙率最低, H62 黄铜与其类似。而 316L 不锈钢表面污垢中的 Ca^{2+} 占比虽然最大, 但污垢以颗粒的形成存在, 粘附性较差, 因此结垢量及失钙率均不大。13Cr 不锈钢、镀锌铁及铝表面污垢中的 O 元素含量较高。其中, 13Cr 不锈钢中的铬在干燥空气中较为稳定, 但在碱性溶液中结垢时, 发生氧化反应形成了 Cr_2O_3 氧化薄层^[27], 如式 (1) 所示; 镀锌铁表面的锌层较为活泼, 且在碱性环境中易产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀^[14], 如式 (2) 所示; 铝与溶液中的溶解氧反应, 生成了 Al_2O_3 薄层, 如式 (3) 所示, 且反应时间越长, 氧化层越大, 颜色越深, 如图 5 所示。

表 3 各材料表面污垢晶体的 EDS 检测表
Tab.3 EDS analysis of scale crystals on each material surface

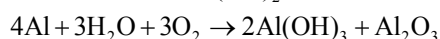
Element	13Cr stainless steel	316L stainless steel	H59 brass	H62 brass	Galvanized iron	Aluminum	%
C	9.19	8.72	5.61	5.85	10.36	10.05	
O	31.19	29.28	19.15	25.24	33.61	33.36	
Na	0.25	0.13	7.18	0.73	0.66	0.29	
P	3.57	3.69	11.21	18.11	1.12	3.49	
S	0.15	0.08	0.11	0.19	0.06	0.11	
Cl	0.16	0.21	11.19	0.28	0.7	0.09	
Ca	44.35	54.32	29.15	40.57	49.31	48.80	
Cr	2.38	—	—	—	—	—	
Fe	8.78	3.62	0.24	0.16	0.52	—	
Cu	—	—	9.07	6.00	—	—	
Zn	—	—	7.19	4.20	3.67	—	
Al	—	—	—	—	—	3.99	



(1)



(2)



(3)



图 5 铝试片氧化示意图

Fig.5 Schematic diagram of oxidation reaction on the surface of aluminum specimen

Cr_2O_3 薄层及 Al_2O_3 薄层的表面能较低^[27], 使得两种材料表面污垢的粘附性和润湿性降低^[17], 进而导致结垢量下降^[28-29], 这与 SEM 结果相对应。然而, 这两种材料的失钙率与表面污垢中的 Ca^{2+} 含量较高, 这是因为成垢离子能快速地在两种材料表面结晶析出, 使得失钙率不断增大, 但其抗剥离性因表面发生氧化反应而逐渐降低, 从而使得两种材料的结垢量

不断下降。综上, 发生较强烈的氧化反应是这两种材料结垢量降低的主要原因。

此外, 镀锌铁表面虽然也发生了氧化反应, 但其表面污垢中的锌、铁元素含量较低, 氧化反应程度相对平缓, 在一定程度上反而促进了结垢反应的进行, 这与前人的研究结果一致^[30-32]。

综上所述, 金属材料表面发生氧化反应对结垢过程的影响是双重的。若在结垢过程中, 金属氧化而形成了致密的氧化薄层, 则因其理化性质通常较为稳定且表面能较低, 会阻碍后续结垢, 使得整体结垢程度降低, 起到抑制结垢的作用。反之, 金属氧化产物不断生成, 与溶液中析出的污垢混合堆积在材料表面时, 将起到促进污垢生长的作用。因此, 选择能形成致密氧化薄层的材料可起到阻垢防垢效果; 而选择能形成混合垢的材料将有利于物理法聚垢除垢。以上两种类型材料分别从防垢和聚垢两方面有效缓解油田注水管道和设备的结垢堵塞问题。

3 结论

本文以某油田注水管道中的污水为研究对象, 采用动态模拟剪切实验研究成垢离子在不同材料表面的结垢特性, 并通过 SEM 及 EDS 做进一步的机理研究, 主要结论如下:

1) 不同材料表面的结垢量及失钙率差值较大, 且随时间的变化趋势各异, 表明材料类型对以 CaCO_3 为主的析晶污垢的生长有较为显著的影响。同时, 表面能较大的材料结垢诱导期往往较短, 从而加速了整个结垢过程的进行。

2) 成垢离子在不同材料表面形成的晶体分布形式各异, 若材料表面形成的是颗粒垢, 则因其粘附性较差, 所形成的污垢易被剥离, 一定程度上起到了防垢抑垢作用; 若材料表面形成的是层状垢, 则污垢的

抗剥离性较强, 能促进结垢过程的进行, 起到促进结垢的作用。

3) 不同材料表面发生的氧化反应对结垢过程的影响是双重的。若金属表面能形成致密的氧化薄层, 则能阻碍后续结垢, 从而起到抑垢防垢的作用; 反之, 若金属表面能形成混合垢, 则能促进介质结垢, 从而起到聚垢除垢的作用。

参考文献:

- [1] 孙哲, 赵兴国, 李资收, 等. 曲堤油田结垢机理研究与防治[J]. 装备环境工程, 2018, 15(8): 16-20.
SUN Zhe, ZHAO Xing-guo, LI Zi-shou, et al. Mechanism of scaling and prevention measures in Qudi oilfield[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(8): 16-20.
- [2] 李俊莉, 张颖, 刘彦锋, 等. 靖安油田注水管线结垢原因分析及新型高效阻垢剂的研制[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 22-27.
LI Jun-li, ZHANG Ying, LIU Yan-feng, et al. Scaling analysis of waterflooding pipeline in Jing'an oilfield and study of a novel high-efficiency scale inhibitor[J]. Surface technology, 2016, 45(8): 22-27.
- [3] KAZI S N, DUFFY G G, CHEN X D. Mineral scale formation and mitigation on metal and a polymeric heat exchanger surface[J]. Applied thermal engineering, 2010, 30: 2236-2242.
- [4] KAZI S N, DUFFY G G, CHEN X D. Fouling and fouling mitigation on heat metal surfaces[J]. Desalination, 2012, 288: 126-134.
- [5] 王珂, 储开建, 马彬, 等. CO_2 环境下油管腐蚀与涂层油管应用研究[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 1-6.
WANG Ke, CHU Kai-jian, MA Bin, et al. Tubing corrosion and application of coated tubing in CO_2 environment [J]. Surface technology, 2016, 45(8): 1-6.
- [6] VAZIRIAN M M, CHARPENTIER T V J, PENNA M D O, et al. Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: as adhesion and deposition process[J]. Journal of petroleum science and engineering, 2016, 137: 22-32.
- [7] KEOGH W, NEVILLE A, HUGGAN M, et al. Deposition of inorganic carbonate, sulfate and sulfide scales on anti-fouling surfaces in multiphase flow[J]. Energy & fuels, 2017, 31(11): 11838-11851.
- [8] 徐志明, 郭进生, 黄兴, 等. 水质参数与板式换热器结垢的关联[J]. 化工学报, 2011, 62(2): 344-347.
XU Zhi-ming, GUO Jin-sheng, HUANG Xing, et al. Relationship between water quality parameters and fouling in plate heat exchangers[J]. Journal of chemical industry and engineering, 2011, 62(2): 344-347.
- [9] 盛健, 张华, 赵萍. 不同水质下铜表面 CaCO_3 污垢初始阶段生长特性[J]. 热能动力工程, 2013, 28(2): 196-201.
SHENG Jian, ZHANG Hua, ZHAO Ping. Initial growth characteristics of the CaCO_3 fouling on copper surfaces of a heat pump water heater under various water qualities[J]. Journal of engineering for thermal energy and power, 2013, 28(2): 196-201.
- [10] 盛健, 张华, 赵萍, 等. 60 $^{\circ}\text{C}$ 静态时碳酸钙析晶污垢初始阶段生长机理[J]. 高效化学工程学报, 2014, 28(3): 542-548.
SHENG Jian, ZHANG Hua, ZHAO Ping, et al. Mechanism of initial crystallization fouling of calcium carbonate under static conditions at 60 $^{\circ}\text{C}$ [J]. Journal of chemical engineering of Chinese universities, 2014, 28(3): 542-548.
- [11] TENG K H, KAZI S N, AMIRI A, et al. Calcium carbonate fouling on double-pipe heat exchanger with different heat exchanging surfaces[J]. Powder technology, 2017, 315: 216-226.
- [12] KAZI S N, TENG K H, ZAKARIA M S, et al. Study of mineral fouling mitigation on heat exchanger surface[J]. Desalination, 2015, 367: 248-254.
- [13] 范舟, 伏进文, 刘建仪, 等. 特殊黄铜合金用于 N80 钢的电化学防垢效果[J]. 机械工程材料, 2017, 41(4): 44-48.
FAN Zhou, FU Jin-wen, LIU Jian-yi, et al. Electrochemical anti-scale effect of special brass alloy used for N80 steel [J]. Materials for mechanical engineering, 2017, 41(4): 44-48.
- [14] 杨大章, 柳建华, 吕静, 等. 不同金属材料与海水温度对海水结垢影响的实验研究[J]. 热能动力工程, 2016, 31(11): 50-54, 120-121.
YANG Da-zhang, LIU Jian-hua, LYU Jing, et al. Experimental study of the influence of various metal materials and seawater temperature on seawater-caused fouling[J]. Journal of engineering for thermal energy and power, 2016, 31(11): 50-54, 120-121.
- [15] 邱振波, 张精卫, 徐志明. 材料表面能影响污垢诱导期的实验研究与理论分析[J]. 东北电力大学学报, 2008, 28(1): 45-48.
QIU Zhen-bo, ZHANG Jing-wei, XU Zhi-ming. Experimental investigation and theoretical analysis on the effect of surface energy upon the fouling induction period[J]. Journal of Northeast Dianli University Natural Science Edition, 2008, 28(1): 45-48.
- [16] 王淑欣, 霍慧征, 杨清. 结垢诱导期的实验研究与理论分析[J]. 科技情报开发与经济, 2009, 19(7): 138-141.
WANG Shu-xin, HUO Hui-zheng, YANG Qing. The experimental research and theoretical analysis on induction period of scaling (IPS)[J]. SCI-tech information development & economy, 2009, 19(7): 138-141.
- [17] 李楠楠, 李国禄, 王海斗, 等. 表面自由能的计算方法及其对材料表面性能影响机制的研究现状[J]. 材料导报, 2015, 29(11): 30-35, 40.
LI Nan-nan, LI Guo-lu, WANG Hai-dou, et al. Research progress of surface free energy's computing methods and the influence on the properties of material surface[J]. Material review, 2015, 29(11): 30-35, 40.
- [18] KRÄTZ L J. Kinetics and quantity of crystallization fouling on polymer surfaces: Impact of surface characteristics and process conditions[J]. Heat transfer engineering, 2015, 36(7-8): 715-720.
- [19] CHEONG W C, GASKELL P H, NEVILLE A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate[J]. Journal of crystal growth, 2013, 363(3): 7-21.
- [20] CHEN T, NEVILLE A, YUAN M. Calcium carbonate scale formation—Assessing the initial stages of precipitation and deposition[J]. Journal of petroleum science & en-

- gineering, 2015, 46(3): 185-194.
- [21] 李志文, 樊栓狮, 刘文忠, 等. 超声波对开水器内 CaCO_3 结垢行为及其形态的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2256-2261.
- LI Zhi-wen, FAN Shuan-shi, LIU Wen-zhong, et al. Effect of ultrasonic on behavior and morphology of calcium carbonate fouling within water boiler[J]. Journal of chemical industry and engineering, 2015, 66(6): 2256-2261.
- [22] THRIVENI T, UM N, NAM S Y, et al. Factors affecting the crystal growth of scalenohedral calcite by a carbonation process[J]. Journal of the korean ceramic society, 2014, 51(2): 107-114.
- [23] WANG J, WEI P, LIU P, et al. Identifying appropriate conditions for producing spindle—Like causticizing precipitated calcium carbonate for paper filler applications[J]. Bioresources, 2012, 7(4): 5894-5903.
- [24] 马俊, 刘华彦, 梁锦, 等. 两种重要形貌的碳酸钙的可控合成及生长机理探讨[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(2): 227-232.
- MA Jun, LIU Hua-yan, LIANG Jin, et al. Controllable synthesis of calcium carbonate with needle—Like and cubic morphologies and the crystal growth mechanisms[J]. Journal of materials science & engineering, 2011, 29(2): 227-232.
- [25] 师城, 陆现彩, 蔡元峰, 等. 水热条件下方解石-磷灰石转化机制影响因素初探[J]. 矿物学报, 2018, 38(1): 58-63.
- SHI Cheng, LU Xian-cai, CAI Yuan-feng, et al. Apatite formation from calcite under hydrothermal environment: Transforming mechanisms and influencing factors[J]. Acta mineralogica sinica, 2018, 38(1): 58-63.
- [26] 俞佩佩. 磷酸盐对超细碳酸钙形貌控制作用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- YU Pei-pe. Study on the control effect of phosphate on the morphology of ultrafine calcium carbonate[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [27] 高明, 孙奉仲, 曲超, 等. 不同换热管表面抗垢性能的试验[J]. 山东大学学报(工学版), 2005(5): 37-40.
- GAO Ming, SUN Feng-zhong, QU Chao, et al. Experimental research on the anti-fouling characteristics of the heat exchange tubes[J]. Journal of Shandong University (engineering science), 2005(5): 37-40.
- [28] HIDEMA R, TOYODA T, SUZUKI H, et al. Adhesive behavior of a calcium carbonate particle to solid walls having different hydrophilic characteristics[J]. International journal of heat and mass transfer, 2016, 92: 603-606.
- [29] BOGACZ W, LEMANOWICZ M, AL-RASHED M H, et al. Impact of roughness, wettability and hydrodynamic conditions on the incrustation on stainless steel surfaces[J]. Applied thermal engineering, 2016, 112: 352-361.
- [30] 彭壮, 付田田, 李丹. 油田管道室内静态结垢模拟实验研究[J]. 当代化工, 2016, 45(2): 247-249, 252.
- PENG Zhuang, FU Tian-tian, LI Dan. Indoor simulation experiment research on oil field pipeline fouling[J]. Contemporary chemical industry, 2016, 45(2): 247-249, 252.
- [31] LI Y, ZOU Y, ZHAO L, et al. Investigation of adhesion of CaCO_3 crystalline fouling on stainless steel surfaces with different roughness[J]. International communications in heat & mass transfer, 2011, 38(6): 730-733.
- [32] 刘清云, 张兴华, 李毓枫, 等. 集中结垢与腐蚀控制技术在长庆油田的应用[J]. 石油机械, 2011, 39(1): 64-66.
- LIU Qing-yun, ZHANG Xing-hua, LI Yu-feng, et al. Focus on scale and corrosion control technology applied in changqing oilfield[J]. China petroleum machinery, 2011, 39(1): 64-66.