

文章编号: 1000-8608(2019)05-0471-09

高盐海水中硫酸钙结垢趋势预测及验证

倪 兵, 沈胜强*, 陈 石, 刘晓华

(大连理工大学 能源与动力学院 热能综合利用技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用 Oddo-Tomson 饱和指数法对 CaSO_4 的结垢趋势和 Mg^{2+} 浓度对 CaSO_4 结垢的影响进行预测。研究了温度为 90 ℃时, 不同盐度的海水在静态和动态条件下, 钛管表面 CaSO_4 的结垢情况, 得出了 Oddo-Tomson 饱和指数法在高盐海水中结垢趋势的预测范围。结果表明, 盐度为 6% 时, 采用 Oddo-Tomson 饱和指数法预测 CaSO_4 的结垢趋势与天然海水的实验结果吻合; 盐度为 8% 时, 实验结果与预测结果一致, 通过溶度积判断, 天然海水中少量 CaSO_4 析出, 但没有附着在金属表面; 盐度为 10% 时, 升高温度后, CaSO_4 晶体自发析出, Oddo-Tomson 饱和指数法无法准确给出该过程的预测。

关键词: CaSO_4 ; 海水; 饱和指数; 结垢; 脱盐

中图分类号: TK-9; TK09 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201905006

0 引言

在海水淡化和浓盐水脱盐处理中会产生不同的水垢, 这些水垢不但降低了系统运行效率, 还会造成管道堵塞, 所以水中重金属^[1-2]去除和污垢特性的研究一直备受人们的重视。水垢的成分以 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主。其中 CaSO_4 属于微溶性硬垢。对于这种硬垢, 用来阻垢和除垢的药剂很少, 并且成本很高。因此, 准确预测海水淡化和浓盐水脱盐处理中 CaSO_4 的结垢趋势对脱盐处理技术的开发和利用具有重要意义。

在预测方法的研究中, Langlier 和 Ryznar 先后提出了用来判断水质结垢或腐蚀倾向的 Langlier 饱和指数(LSI)法和 Ryznar 稳定指数(RSI)法, 随着 LSI 的增大或 RSI 的减小, 结垢趋势增加。由于选用 pH 计算结垢的倾向性, LSI 和 RSI 只能用在特定水质的预测中, 在实际应用中有很大的局限性^[3-4]。为此, Puckorius 提出了新的指数法——Puckorius 指数(PSI)法。这种方法通过总碱度来计算结垢的倾向性。通过 PSI、LSI 和 RSI 法分别对碱性水质($\text{pH} > 8$)的结垢趋势进行预测, 结果显示, PSI 法与实际条件更加吻合^[4]。

早期模型中经验关联式简单, 局限于一定范围的热力学条件和离子组成, 因此 Oddo 和 Tomson^[5] 基于油田水溶解度数据, 提出了碳酸盐和 5 种硫酸盐结垢趋势预测方法——Oddo-Tomson 饱和指数法, 这种方法主要考虑了温度、压力以及离子强度、二氧化碳逸出对结垢的影响。实验验证表明, Oddo-Tomson 饱和指数法可以对任意情况下的油、气井进行结垢预测。针对复杂水体的油田水结垢, 王杰祥等^[6]提出了饱和系数法。饱和系数法采用了热力平衡理论, 同时考虑了除温度、压力等以外的矿化度因素, 预测结果与油田的实际结垢倾向比较吻合。

随着预测方法的逐渐成熟, 其应用领域不断扩展。在海水淡化过程中, 由于海水的成分比较复杂, 影响因素众多, 学者们在预测结垢时也选用了不同的预测模型。Al-Rawajfeh 等^[7]通过 LSI 和 RSI 法预测模型, 预测平行进料多效蒸发器中换热管的结垢趋势。结果显示, 当盐水顶温为 64 ℃时, 从蒸发器第一效的顶排传热管到底端传热管, RSI 逐渐减小, LSI 逐渐增大; 从第一效蒸发器出口到最后一效蒸发器出口, RSI 逐渐增大, LSI 逐渐减小。所以, 较大的结垢趋势出现在第一效蒸发

收稿日期: 2019-03-14; 修回日期: 2019-07-21。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(重点项目 51336001); 国家科技支撑计划资助项目(2014BAB09B00, 2014BAB04B01)。

作者简介: 倪 兵(1984-), 女, 博士生, E-mail: 378459679@qq.com; 沈胜强*(1961-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: zzbshen@dlut.edu.cn。

器较低管段上,预测趋势和结果吻合。随后 Al-Rawajfeh 在多效蒸发过程中,将 Oddo-Tomson 饱和指数法和传质与化学反应耦合模型相结合,有效预测了蒸发器中碱性污垢 CaCO_3 的结垢趋势^[8]。针对不同条件,学者们也分别构建了对应的预测模型。Shen 等^[9]开发了强化管混合污垢预测的通用模型。与实验对比表明,这种新的预测模型适用于预测强化管在任何运行工况和水质条件下的污垢热阻。Safari 等^[10]用 Pitzer 离子相互作用模型构建了最小二乘法的溶解模型,预测 BaSO_4 的水溶性。该模型的预测结果与实验检测结果吻合较好,总体相关系数为 0.996。

目前,污垢沉积是脱盐处理中普遍存在的问题。对于混合污垢,Oddo-Tomson 饱和指数法建立了硫酸盐 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$) 以及碳酸盐的污垢预测方法。这种方法在石油领域的污垢预测中已有广泛应用^[11-12],并且对每种盐都有对应的预测公式,针对性较强,预测模型完善度较好。王磊等^[13]对油气田采出水中 CaSO_4 的结垢趋势进行预测,水中成垢离子 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 的浓度分别为 325~457、313~609 和 522~607 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,矿化度为 5 165~8 258 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过不同模型与实测结果进行对比分析发现,Oddo-Tomson 饱和指数法的预测和实测结果更加吻合。所以本文采用 Oddo-Tomson 饱和指数法,针对高盐海水中 CaSO_4 的结垢趋势进行预测,并与实验对比,判断该方法在高盐海水结垢中的适用性及适用范围,以期能对海水淡化系统结垢的预防和减缓提供技术依据,而且对脱盐水处理系统的防垢、除垢提供指导作用。

1 Oddo-Tomson 饱和指数法

1.1 预测方法

Oddo-Tomson 饱和指数法可以预测水中沉淀或溶解的倾向性。这种方法考虑了温度、压强和离子强度等因素对结垢趋势的影响。将饱和比 F_s 定义为离子的活度积与溶度积之比^[5],如下式所示:

$$F_s = a(\text{Me})a(\text{An})/K_{sp} \quad (1)$$

式中: $a(\text{Me})$ 为阳离子活度, $a(\text{An})$ 为阴离子活度, K_{sp} 为溶度积。

活度是活度系数和浓度的乘积。活度系数是温度 t ($^{\circ}\text{C}$)、压强 p (MPa) 和离子强度 S_i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的函数。而溶度积也是温度、压强和离子强度的函数。所以在饱和指数的计算中,引入溶度积

进行计算。

饱和指数 I_s 的表达式为

$$I_s = \log F_s = \log(a(\text{Me})a(\text{An})/K_c(t, p, S_i)) \quad (2)$$

或

$$I_s = \log(a(\text{Me})a(\text{An})) + pK_c(t, p, S_i) \quad (3)$$

式中: $pK_c(t, p, S_i) = -\log K_c(t, p, S_i)$, K_c 为使用条件下的溶度积。

Oddo-Tomson 通过大量实验获得 CaSO_4 的饱和指数方程^[5],该方程按国际标准单位制的表达式如下^[14]:

$$\begin{aligned} I_s = & \log(a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})) + 2.52 + \\ & 9.98 \times 10^{-3} \times (1.8t + 32) - 0.97 \times 10^{-6} \times \\ & (1.8t + 32)^2 - 455.15 \times 10^{-5} p - \\ & 1.09 S_i^{1/2} + 0.50 S_i - 3.3 \times 10^{-3} S_i^{1/2} \times \\ & (1.8t + 32) \end{aligned} \quad (4)$$

由于溶液中的金属离子和硫酸根络合形成离子对(CaSO_4^0 、 MgSO_4^0),要求硫酸盐的饱和指数,必须知道金属离子和硫酸根离子的浓度。

CaSO_4 和 MgSO_4 的稳定系数 K_{st} 如式(5)、(6)所示:

$$K_{st, \text{ca}} = a(\text{CaSO}_4^0)/a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) \quad (5)$$

$$K_{st, \text{Mg}} = a(\text{MgSO}_4^0)/a(\text{Mg}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) \quad (6)$$

总溶解的物质质量平衡方程如式(7)~(9)所示:

$$c_{\text{SO}_4} = a(\text{CaSO}_4^0) + a(\text{MgSO}_4^0) + a(\text{SO}_4^{2-}) \quad (7)$$

$$c_{\text{Ca}} = a(\text{CaSO}_4^0) + a(\text{Ca}^{2+}) \quad (8)$$

$$c_{\text{Mg}} = a(\text{MgSO}_4^0) + a(\text{Mg}^{2+}) \quad (9)$$

在相同条件下,硫酸盐络合物的稳定常数近似相等,其计算如下式所示:

$$\begin{aligned} \log K_{st} = & 1.86 + 4.5 \times 10^{-3} \times (1.8t + 32) - \\ & 1.2 \times 10^{-6} \times (1.8t + 32)^2 + \\ & 1.551.5 \times 10^{-5} p - 2.38 S_i^{1/2} + \\ & 0.58 S_i - 1.3 \times 10^{-3} S_i^{1/2} (1.8t + 32) \end{aligned} \quad (10)$$

游离离子浓度按式(11)~(13)计算:

$$\begin{aligned} a(\text{SO}_4^{2-}) = & -(1 + K_{st}(c_M - c_{\text{SO}_4})) + \\ & ((1 + K_{st}(c_M - c_{\text{SO}_4}))^2 + \\ & 4K_{st}c_{\text{SO}_4})^{0.5}/2K_{st} \end{aligned} \quad (11)$$

$$a(\text{Mg}^{2+}) = c_{\text{Mg}}/(1 + K_{st}a(\text{SO}_4^{2-})) \quad (12)$$

$$a(\text{Ca}^{2+}) = c_{\text{Ca}}/(1 + K_{st}a(\text{SO}_4^{2-})) \quad (13)$$

其中

$$c_M = c_{\text{Ca}} + c_{\text{Mg}} + c_{\text{Ba}} + c_{\text{Sr}} \quad (14)$$

式中: c_{Ca} 、 c_{Mg} 、 c_{Ba} 、 c_{Sr} 分别为溶液中物质钙、镁、钡、锶的总浓度。 c_M 中包含所有成垢物质的浓度,海水中主要成垢元素为 Ca 和 Mg。

Oddo-Tomson 饱和指数判断方法: $I_s = 0$,溶

液中固液平衡; $I_s < 0$, 溶液处于欠饱和状态或没有污垢生成; $I_s > 0$, 溶液处于过饱和状态或有污垢生成。

1.2 预测结果

盐度是 1 000 g 海水中 Br^- 和 I^- 被等物质的量的 Cl^- 置换, 碳酸盐转化成氧化物后, 其溶解无机盐的质量。本文预测水质选用大连当地海水。初始海水盐度为 3.5‰, 利用离子色谱分析仪 (Dionex ICS-5000) 检测。由于检测环境呈弱酸性, 采用滴定法检测 HCO_3^- , 结果如表 1 所示。将离子浓度代入饱和指数计算公式中得出 CaSO_4 的结垢趋势, 如图 1 所示。

表 1 海水的主要离子浓度

Tab. 1 Concentration of main ion in seawater

离子	浓度/(mol·L ⁻¹)	离子	浓度/(mol·L ⁻¹)
Na^+	0.490	SO_4^{2-}	0.030
K^+	0.012	HCO_3^-	0.002
Ca^{2+}	0.011	Br^-	0.001
Mg^{2+}	0.066	Cl^-	0.550

根据 Oddo-Tomson 饱和指数判断方法, 当饱和指数大于零时 CaSO_4 结垢。所以图 1 中预测点在直线 $I_s = 0$ 上方时, 有 CaSO_4 沉淀生成。当盐度为 6‰时, 不同温度下的饱和指数均在 $I_s = 0$ 的下方, 溶液处于欠饱和状态, 所以没有 CaSO_4 沉淀生成。当盐度增大到 8‰, 温度为 90 ℃时, CaSO_4 的饱和指数(0.042)大于零, 但与零接近, 此时 CaSO_4 可能成垢, 也可能没有成垢。继续升高温度, 结垢趋势逐渐增强。当盐度为 10% 和 12% 时, 不同温度下的饱和指数均大于零, 达到了成垢条件, CaSO_4 随着温度的升高结垢趋势逐渐加重。

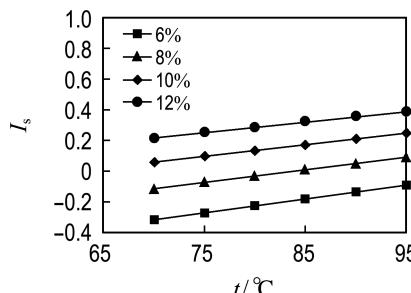


图 1 CaSO_4 在不同温度时的饱和指数

Fig. 1 Saturation index of CaSO_4 with different temperatures

Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 在溶液中容易生成硫酸镁离子对, 改变 CaSO_4 的溶解平衡。并且 Mg^{2+} 对

CaSO_4 具有促进溶解作用^[15]。当 Mg^{2+} 浓度增加时, 硫酸镁离子对增多, 对 CaSO_4 的析出起到阻止作用。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在沉淀初期会形成一层薄膜先于其他晶体覆盖在管子表面, 影响了 CaSO_4 的沉积^[16-18]。所以 Mg^{2+} 浓度可以影响 CaSO_4 的沉积特性。为了分析不同浓度的 Mg^{2+} 对 CaSO_4 析出的影响, 采用 Oddo-Tomson 饱和指数法计算不同 Mg^{2+} 浓度时 CaSO_4 的饱和指数, 计算结果如图 2 所示。海水盐度为 8% 和 10% 时, Mg^{2+} 浓度分别为 0.156 和 0.194 mol·L⁻¹。所以 Mg^{2+} 浓度范围选为 0.09~0.29 mol·L⁻¹。

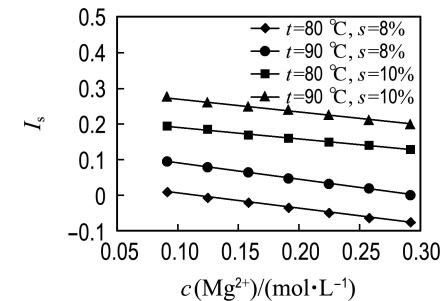


图 2 CaSO_4 在不同 Mg^{2+} 浓度时的饱和指数

Fig. 2 Saturation index of CaSO_4 with different Mg^{2+} concentrations

当盐度为 8‰、温度为 80 ℃时, Mg^{2+} 浓度降到 0.09 mol·L⁻¹ 后, CaSO_4 处于平衡状态没有沉淀析出。所以在此浓度范围内, Mg^{2+} 浓度对 CaSO_4 析出没有影响。当盐度为 8‰、温度为 90 ℃时, 升高 Mg^{2+} 浓度使 CaSO_4 由过饱和状态转变成平衡状态。当 Mg^{2+} 浓度小于 0.15 mol·L⁻¹ 时, 随 Mg^{2+} 浓度的降低结垢趋势逐渐严重。当 Mg^{2+} 浓度大于 0.15 mol·L⁻¹ 后, 随 Mg^{2+} 浓度的升高饱和指数逐渐与零接近, 溶液中固液逐渐平衡。在此浓度范围内改变 Mg^{2+} 浓度可以改变 CaSO_4 的结垢趋势。盐度为 10%, 不同温度下, CaSO_4 均处于过饱和状态, 降低 Mg^{2+} 浓度使 CaSO_4 的结垢加重, 但并没有影响 CaSO_4 是否析出。

2 实验验证

2.1 实验方法

为了验证 Oddo-Tomson 饱和指数法能否有效预测高盐海水中 CaSO_4 的结垢趋势, 分别选用静态和动态实验进行对比。

静态实验装置如图 3 所示。将海水和钛管放在烧杯中, 烧杯放在恒温加热器上, 调整加热台

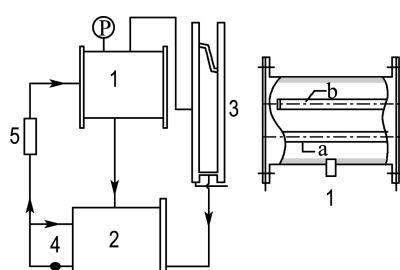
功率使液体达到实验温度。为了减少散热损失,在烧杯外侧包有保温材料。本实验选用直径 25.4 mm、长 20 mm 的钛管,海水盐度分别为 6%、8% 和 10%。在烧杯内放入 200 mL 海水后置入钛管,钛管的轴向与烧杯底部垂直。将液体的温度控制在 90 °C,实验 60 h 后用去离子水溶解钛管表面附着的可溶性盐,烘干后用扫描电镜(SEM)和 X 射线光谱仪(EDX)对污垢的组成进行分析。



图 3 静态实验系统图

Fig. 3 Experimental system diagram of static condition

动态实验采用管外水平管降膜蒸发装置,如图 4 所示。海水在预热水箱中预热后,经由水泵输送到蒸发器中,通过布液管均匀喷淋到实验管,在实验管形成降膜流动,实验管内部选用电加热棒加热。海水受热后经冷凝器循环回到水箱。实验工质选用不同盐度的天然浓缩海水。实验测试段选用直径 25.4 mm、长 550 mm 的钛管,喷淋密度为 $0.06 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验运行 100 h 后取出钛管,用去离子水溶解钛管表面的可溶性盐,烘干后用 SEM 和 EDX 对污垢的组成进行分析。



1 水平管降膜蒸发器;2 水箱;3 冷凝器;4 水泵;

5 流量计;a 实验管;b 布液管

图 4 动态实验系统图

Fig. 4 Experimental system diagram of dynamic condition

2.2 结果及讨论

为了验证 Oddo-Tomson 饱和指数法的预测结果在高盐海水中是否准确,选用实验结果和溶度积规则判断方法共同验证。本实验选用海水温度为 90 °C,盐度分别为 6%、8% 和 10%。

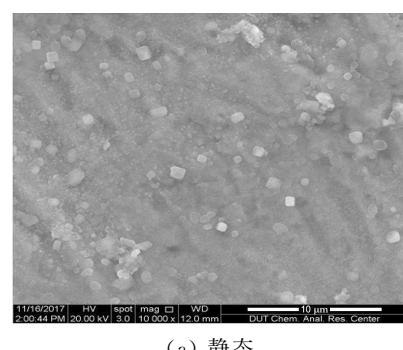
计算盐体系和高离子强度中多组分体系溶度积时,多采用 Pitzer 方法^[19-20]。为判断晶体是否析出,选用 Pitzer 方法^[21-22]计算不同盐度下 CaSO_4 的溶度积 K_{sp} ,结果如表 2 所示。利用实验海水离子浓度计算 CaSO_4 的离子积 Q_i 。溶度积规则: $Q_i > K_{\text{sp}}$, 难溶电解质溶液处于过饱和状态,沉淀析出; $Q_i = K_{\text{sp}}$, 难溶电解质溶液处于饱和状态,沉淀与溶液处于平衡状态; $Q_i < K_{\text{sp}}$, 难溶电解质溶液处于欠饱和状态,无沉淀析出。

表 2 不同盐度下海水中 CaSO_4 的溶度积和离子积

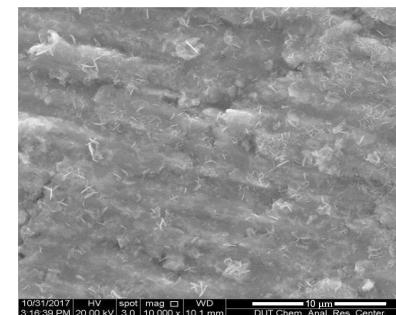
Tab. 2 Solubility product and ionic product of CaSO_4 in seawater at different salinities

盐度/%	溶度积	离子积
6	0.887×10^{-3}	0.727×10^{-3}
8	0.960×10^{-3}	1.030×10^{-3}
10	1.089×10^{-3}	1.280×10^{-3}

图 5(a)、(b) 是盐度为 6% 时,在静态和动态条件下,选用天然海水为工质的钛管表面放大 10 000 倍后污垢 SEM 微观形貌。图 6 是图 5 中对应钛管表面垢层 EDX 能谱图。表 3 是图 6 中对应元素的质量分数。



(a) 静态



(b) 动态

图 5 盐度为 6% 时钛管表面 SEM 图

Fig. 5 SEM images of titanium tube surface at a salinity of 6%

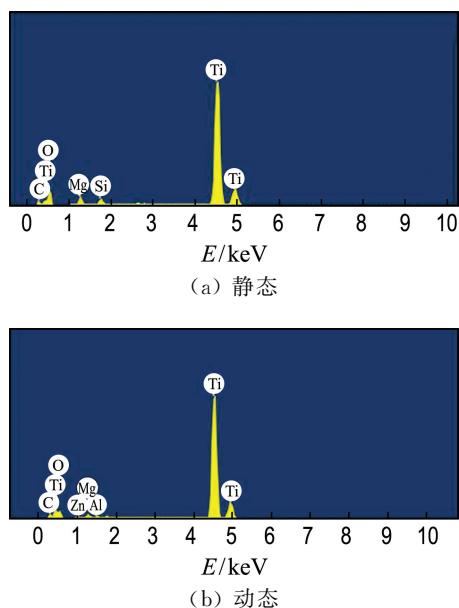


图 6 盐度为 6% 时钛管表面 EDX 能谱图

Fig. 6 EDX energy spectrum of titanium tube surface at a salinity of 6%

从图 5 可知, 钛管表面主要附着的污垢为片状的 $Mg(OH)_2$, 没有观察到 $CaSO_4$ 形态的晶体析出。实验中选用钛管, 所以 EDX 元素分析中 Ti 的含量高于其他元素。钛管表面附着大量的氢氧化物, 所以 O 的含量较高。从表 3 可知, 在静态和动态

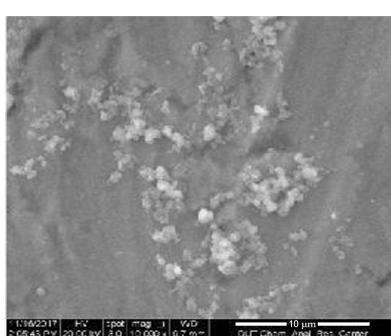
表 3 盐度为 6% 时污垢成分和含量

Tab. 3 Composition and content of scaling at a salinity of 6%

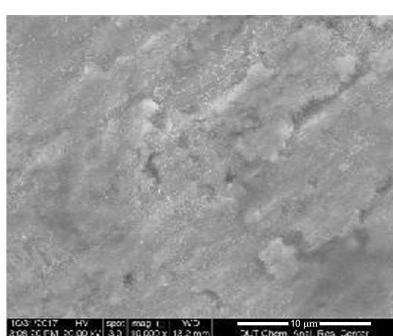
元素	质量分数/%	
	静态	动态
C	5.47	7.46
O	33.79	22.43
Mg	2.31	1.13
Ti	57.29	68.12
其他	1.14	0.86

的实验结果中, Mg 元素的质量分数分别为 2.31%、1.13%, 在成垢元素中所占比例较高。在元素检测中没有 Ca 和 S。通过 SEM 和 EDX 可知, 在盐度为 6% 时, 污垢的主要成分是 $Mg(OH)_2$, 没有 $CaSO_4$ 析出。根据 Oddo-Tomson 饱和指数判断方法可知, 当温度为 90 ℃、盐度为 6% 时, $CaSO_4$ 饱和指数 (-0.137) 小于零, 处于欠饱和状态, 没有沉淀。根据溶度积规则可知, 此时 $CaSO_4$ 溶度积 (0.887×10^{-3}) 大于其对应的离子积 (0.727×10^{-3}), $CaSO_4$ 处于欠饱和状态没有析出。所以 Oddo-Tomson 饱和指数法在静态和动态的结垢预测结果与实验结果吻合。

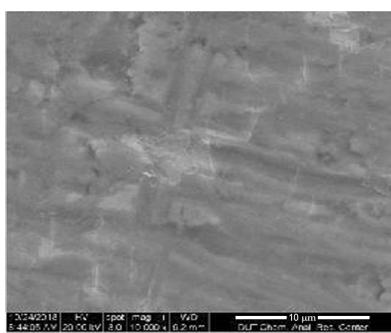
图 7(a)、(b) 是盐度为 8% 时, 在静态和动态



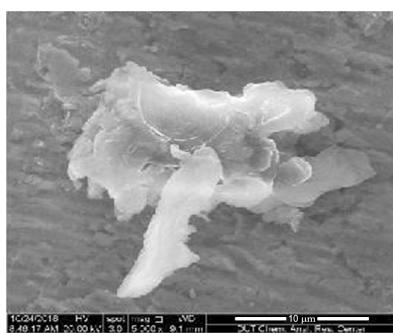
(a) 静态天然海水



(b) 动态天然海水



(c) 静态人工海水

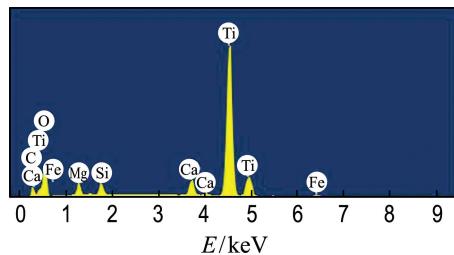


(d) 静态人工海水(晶体)

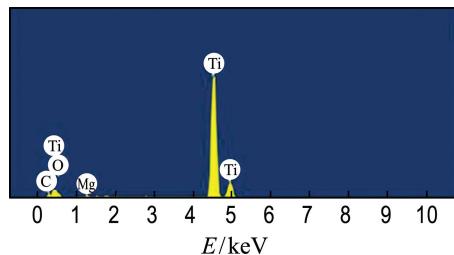
图 7 盐度为 8% 时钛管表面 SEM 图

Fig. 7 SEM images of titanium tube surface at a salinity of 8%

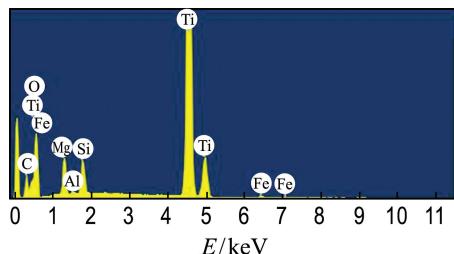
条件下,选用天然海水为工质的钛管表面放大 10 000 倍后污垢 SEM 微观形貌。图 7(c)、(d)是盐度为 8% 时,在静态条件下,选用人工海水为工质的钛管表面放大 10 000 和 5 000 倍后污垢 SEM 微观形貌。图 8 是图 7 中钛管表面污垢的 EDX 能谱图。表 4 是图 8 中对应元素的质量分数。



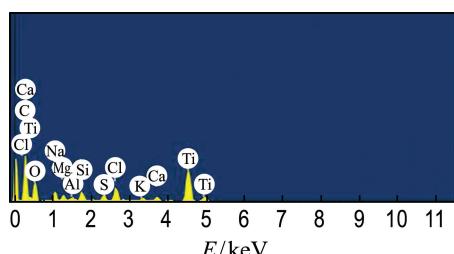
(a) 静态天然海水



(b) 动态天然海水



(c) 静态人工海水



(d) 静态人工海水(晶体)

图 8 盐度为 8% 时钛管表面 EDX 能谱图

Fig. 8 EDX energy spectrum of titanium tube surface at a salinity of 8%

如表 4 所示,天然海水垢层中成垢元素 Mg 所占比例仍然较高,Ca、S 元素的含量可以忽略。

表 4 盐度为 8% 时污垢成分和含量

Tab. 4 Composition and content of scaling at a salinity of 8%

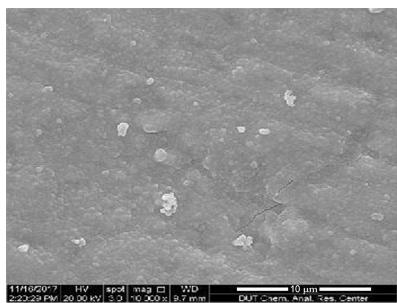
元素	质量分数/%			
	静态天然 海水	动态天然 海水	静态人工 海水	静态人工 海水(晶体)
C	6.54	8.20	8.99	22.74
O	36.71	16.63	39.90	32.22
Mg	2.80	0.79	3.18	2.16
Ti	52.72	74.09	45.26	24.57
Ca	0.03	—	—	1.90
S	0.03	—	—	2.08
Na	—	—	—	5.34
Cl	—	—	—	5.48
其他	1.18	0.29	2.66	3.51

这说明天然海水在盐度为 8% 时,静态和动态实验下污垢成分仍以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主,没有 CaSO_4 沉淀。根据 Oddo-Tomson 饱和指数判断方法可知,温度为 90 °C,盐度为 8% 时, CaSO_4 的饱和指数(0.042)接近于零。此时 CaSO_4 可能结垢,也可能不结垢。根据溶度积规则可知, CaSO_4 的离子积(1.030×10^{-3})大于溶度积(0.960×10^{-3}),所以溶液达到过饱和状态,此时会有少量晶体析出。通过对比发现,Oddo-Tomson 饱和指数法的结垢预测结果和实验结果一致,但与溶度积规则的判断结果不同。由溶度积规则判定在盐度为 8% 时,天然海水中少量 CaSO_4 析出,但没有附着在金属表面。

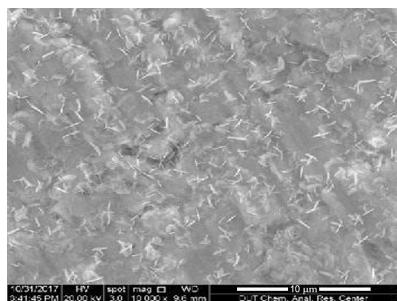
天然海水中 Mg^{2+} 含量偏高,所以在静态条件下选用盐度为 8% 的人工海水进行实验。人工海水中 Mg^{2+} 浓度为 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,通过计算饱和指数(0.085)接近 0.1。此时在人工海水中 CaSO_4 的结垢倾向强于天然海水。但由于饱和指数仍然很小, CaSO_4 的结垢趋势较弱。在扫描电镜中没有观察到 CaSO_4 形态的晶体,如图 7(c)所示。但在钛管局部表面有不定形的块状晶体出现,如图 7(d)所示。图 8(d)是通过 EDX 对晶体局部的检测结果。晶体中 Ca 和 S 的质量分数分别为 1.90% 和 2.08%,如表 4 所示。说明块状污垢是含有 S、Ca 的混合晶体,此时 CaSO_4 有结垢趋势。Oddo-Tomson 饱和指数法在计算时把 Mg^{2+} 浓度的影响拟合到公式中,因此可以预测出 Mg^{2+} 浓度不同时的 CaSO_4 结垢趋势。

图 9(a)、(b)是盐度为 10% 时,在静态和动态

条件下,选用天然海水为工质的钛管表面放大 10 000 倍后污垢 SEM 微观形貌。图 10 是图 9 中钛管表面垢层 EDX 能谱图。表 5 是图 10 中对应元素的质量分数。

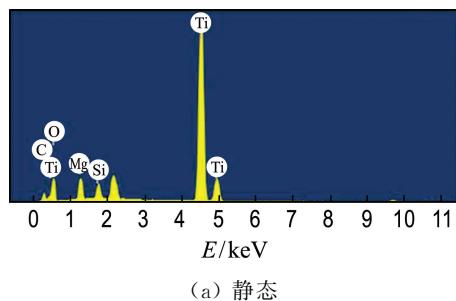


(a) 静态

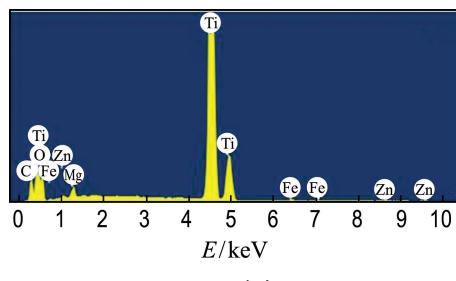


(b) 动态

图 9 盐度为 10% 时钛管表面 SEM 图
Fig. 9 SEM images of titanium tube surface at a salinity of 10%



(a) 静态



(b) 动态

图 10 盐度为 10% 时钛管表面 EDX 能谱图
Fig. 10 EDX energy spectrum of titanium tube surface at a salinity of 10%

表 5 盐度为 10% 时污垢成分和含量

Tab. 5 Composition and content of scaling at a salinity of 10%

元素	质量分数/%	
	静态	动态
C	7.08	9.48
O	33.47	22.07
Mg	3.87	1.18
Ti	53.60	66.74
其他	1.97	0.52

当盐度增大到 10% 时,在静态和动态实验的垢层中,没有 Ca 和 S 元素。根据 Oddo-Tomson 饱和指数判断方法,此时 CaSO_4 的饱和指数为 0.21,溶液中 CaSO_4 会形成沉淀。由于成垢离子浓度升高, Mg^{2+} 浓度对 CaSO_4 晶体析出的影响减弱。根据溶度积规则,此时 CaSO_4 的离子积 (1.280×10^{-3}) 和溶度积 (1.089×10^{-3}) 的差值变得较大,所以会有大量 CaSO_4 析出。但析出的 CaSO_4 晶体没有形成沉淀。这是由于当盐度增大到 10% 时, CaSO_4 晶体以均相成核的方式被析出,悬浮在溶液中。此时均相成核的晶体在溶液中起到晶种的作用,为晶体继续析出提供生长位点,此后晶体会以二次成核的方式析出,所以管壁上没有 CaSO_4 晶体附着。由此可见,当溶液中 CaSO_4 晶体浓度逐渐升高,达到极限溶解度后,Oddo-Tomson 饱和指数法的结垢预测就会发生偏差。当溶液中初级成核所提供的生长位点可以使后析出的晶体均以二次成核的方式析出时,预测结果不再准确。

3 结语

通过 Oddo-Tomson 饱和指数法对高盐海水中 CaSO_4 的结垢趋势进行预测,得出高盐海水在金属表面形成 CaSO_4 污垢受 Mg^{2+} 浓度的影响趋势,研究结果对浓盐水处理及有效防垢有一定的指导意义。

海水盐度为 6% 时,溶液中没有 CaSO_4 析出, Oddo-Tomson 饱和指数法的预测和实验结果一致。在海水盐度为 8% 时, Mg^{2+} 浓度的不同影响了 CaSO_4 晶体析出,此时可以正确预测出高盐海水中不同 Mg^{2+} 浓度下 CaSO_4 的结垢趋势。盐度增加到 10% 时,没有 CaSO_4 沉积,是由于析出的晶体没有沉积在金属表面。Oddo-Tomson 饱和指

数法未考虑因成垢离子含量过高, CaSO_4 会以二次成核的方式析出的情况, 此时对 CaSO_4 结垢趋势的预测和实验结果不一致。因此 Oddo-Tomson 饱和指数法可以准确预测 CaSO_4 结垢趋势的范围是: 在改变条件时, 溶液中 CaSO_4 的含量未超过其极限溶解度。在此范围内 CaSO_4 不会以均相成核的方式析出。

Oddo-Tomson 饱和指数法在海水盐度低于 8% 时可以有效预测 CaSO_4 的结垢趋势。在高盐海水中, 不同离子浓度对 CaSO_4 极限溶解度影响的研究较少, 所以进一步研究离子浓度对 CaSO_4 极限溶解度的影响, 并与 Oddo-Tomson 饱和指数法相结合, 可以更准确地预测 CaSO_4 的结垢趋势。

参考文献:

- [1] LI Xingui, MA Xiaoli, SUN Jin, et al. Powerful reactive sorption of silver (I) and mercury (II) onto poly(*o*-phenylenediamine) microparticles [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(3): 1675-1684.
- [2] LI Xingui, LIU Rui, HUANG Meirong. Facile synthesis and highly reactive silver ion adsorption of novel microparticles of sulfodiphenylamine and diaminonaphthalene copolymers [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(22): 5411-5419.
- [3] 纪永亮. 饱和指数的研究与发展概述 [J]. 工业水处理, 1986, **6**(4): 8-12.
- JI Yongliang. Research and development overview of the saturation index [J]. *Industrial Water Treatment*, 1986, **6**(4): 8-12. (in Chinese)
- [4] 周本省. 介绍一种新的水质判断指数——Puckorius 指数 [J]. 化工给排水设计, 1995(1): 7-9.
- ZHOU Bensheng. A new water quality index — Puckorius index [J]. *Water Supply and Drainage Design in Chemical Industry*, 1995 (1): 7-9. (in Chinese)
- [5] ODDO J E, TOMSON M B. Why scale forms in the oil field and methods to predict it [J]. *SPE Production & Facilities*, 1994, **9**(1): 47-54.
- [6] 王杰祥, 秦积舜, 樊泽霞, 等. 饱和系数法在歧口 17-2 油田结垢预测中的应用 [J]. 石油大学学报(自然科学版), 1998, **22**(4): 52-54.
- WANG Jiexiang, QIN Jishun, FAN Zexia, et al. Application of the saturation coefficient method for predicting scale in Qikou 17-2 oilfield [J]. *Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science)*, 1998, **22**(4): 52-54. (in Chinese)
- [7] AL-RAWAJFEH A E, GLADE H, ULRICH J. Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO_2 release [J]. *Desalination*, 2005, **182**(1/2/3): 209-219.
- [8] AL-RAWAJFEH A E. Modeling of alkaline scale formation in falling film horizontal-tube multiple-effect distillers [J]. *Desalination*, 2007, **205**(1/2/3): 124-139.
- [9] SHEN Chao, CIRONE C, WANG Xinlei. A method for developing a prediction model of water-side fouling on enhanced tubes [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, **85**: 336-342.
- [10] SAFARI H, SHOKROLLAHI A, JAMIALAHMADI M, et al. Prediction of the aqueous solubility of BaSO_4 using Pitzer ion interaction model and LSSVM algorithm [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, **374**(9): 48-62.
- [11] 管丽, 汪伟英, 涂乙, 等. 油田水碳酸钙结垢预测及实验验证 [J]. 石油天然气学报, 2010(1): 336-338, 342.
- GUAN Li, WANG Weiying, TU Yi, et al. Scaling tendency and experimental verification of calcium carbonate in oilfield water [J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2010 (1): 336-338, 342. (in Chinese)
- [12] 袁存光, 唐仕明, 于剑峰, 等. 江苏油田卤水输送管道中硫酸钙结垢趋势预测 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2011, **35**(4): 154-156.
- YUAN Cunguang, TANG Shiming, YU Jianfeng, et al. Scaling trend prediction of calcium sulfate in brine pipeline in Jiangsu Oilfield [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2011, **35**(4): 154-156. (in Chinese)
- [13] 王磊, 唐红伟, 高雨. 油气田地面集输系统结垢预测模型研究 [J]. 管道技术与设备, 2012(3): 12-13.
- WANG Lei, TANG Hongwei, GAO Yu. Study of gathering system scaling prediction [J]. *Pipeline Technique and Equipment*, 2012 (3): 12-13. (in Chinese)
- [14] 俞进桥, 张继超. 用 Oddo-Tomson 饱和指数法预测油井结垢 [J]. 油气采收率技术, 1999, **6**(1): 79-86.
- YU Jinqiao, ZHANG Jichao. The scaling tendency prediction by Oddo-Tomson's saturation index method in the oil well [J]. *Petroleum Recovery Efficiency Technology*, 1999, **6** (1): 79-86. (in Chinese)

Chinese)

- [15] 刘同海, 窦 焰, 方 羊, 等. Al^{3+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 对二水硫酸钙结晶的影响 [J]. 化工学报, 2016, **67**(s1): 296-301.
- LIU Tonghai, DOU Yan, FANG Yang, et al. Influence of Al^{3+} , Na^+ and Mg^{2+} on crystallization of calcium sulfate dihydrate [J]. **CIESC Journal**, 2016, **67**(s1): 296-301. (in Chinese)
- [16] WILDEBRAND C, GLADE H, WILL S, et al. Effects of process parameters and anti-scalants on scale formation in horizontal tube falling film evaporators [J]. **Desalination**, 2007, **204**(1/2/3): 448-463.
- [17] KRÖMER K, WILL S, LOISEL K, et al. Scale formation and mitigation of mixed salts in horizontal tube falling film evaporators for seawater desalination [J]. **Heat Transfer Engineering**, 2015, **36**(7/8): 750-762.
- [18] STÄRK A, LOISEL K, ODIOT K, et al. Wetting behaviour of different tube materials and its influence on scale formation in multiple-effect distillers [J]. **Desalination and Water Treatment**, 2015, **55**(9): 2502-2514.
- [19] 宋彭生, 姚 燕, 孙 柏, 等. Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 Pitzer 热力学模型 [J]. 中国科学: 化学, 2010, **40**(9): 1286-1296.
- SONG Pengsheng, YAO Yan, SUN Bai, et al. Pitzer model of thermodynamics for the Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ system [J]. **Scientia Sinica: Chimica**, 2010, **40**(9): 1286-1296. (in Chinese)
- [20] WANG Dan, YANG Yuyan, ZHANG Xueping, et al. Mean activity coefficients of NaCl in $\text{NaCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 298, 15 K by potential difference method [J]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2016, **61**(9): 3027-3033.
- [21] WHITFIELD M. The extension of chemical models for sea water to include trace components at 25 °C and 1 atm pressure [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1975, **39**(11): 1545-1557.
- [22] WHITFIELD M. A chemical model for the major electrolyte component of seawater based on the Brønsted-Guggenheim hypothesis [J]. **Marine Chemistry**, 1973, **1**(4): 251-266.

Prediction and verification of calcium sulfate scaling tendency in high salinity seawater

NI Bing, SHEN Shengqiang*, CHEN Shi, LIU Xiaohua

(National United Engineering Center of Thermal Energy Integration, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The scaling tendency of CaSO_4 and influence of Mg^{2+} concentration on CaSO_4 deposition are predicted by Oddo-Tomson's saturation index method. When the temperature is 90 °C, the precipitation of CaSO_4 in diverse salinity seawater is studied under static condition and dynamic condition on the surface of titanium tube. The prediction range of scaling tendency in high salinity seawater is obtained for Oddo-Tomson's saturation index method. The results show that when the salinity is 6%, the scaling tendency of CaSO_4 predicted by Oddo-Tomson's saturation index method is highly coherent with the experimental results of natural seawater; when the salinity is 8%, the predicted scaling tendency of CaSO_4 is coherent with the experimental results, and according to the rules of solubility product, a small amount of CaSO_4 precipitates from natural seawater, but does not adhere to the metal surface; when the salinity is 10%, CaSO_4 crystals spontaneously precipitate after elevating temperature, therefore Oddo-Tomson's saturation index method can not correctly predict this process.

Key words: CaSO_4 ; seawater; saturation index; scaling; desalination