

УДК 541.8:663.632.75

## ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ НАКИПИ В УСТАНОВКАХ ТЕРМИЧЕСКОГО ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

АГАМАЛИЕВ М.М., НАСИБОВ А.Г., МАМЕДБЕКОВА Р.Г., ДЖАВАДОВА Х.А.

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия.*

Аналитическим методом определены условия термического опреснения Mg-Na-катионированной каспийской воды, которые исключают опасность выпадения сульфатной накипи в области температур (100–200)<sup>0</sup>С и кратности упаривания 2-10. Учтено наличие основных типов ассоциатов - MgSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup>. Установлено, что учёт этих ассоциатов позволяет в среднем в 2 раза повысить допустимую кальциевую жесткость питательной воды термических опреснительных установок по сравнению с традиционными расчётами, в которых не учитывается наличие ассоциатов.

Известно, что термическое опреснение минерализованных вод широко распространено в мировой практике [1]. Эффективность этого метода опреснения зависит от решения проблемы предотвращения сульфатной накипи. В условиях нерешенности этой проблемы накладываются ограничения на максимальную температуру испарения в первой ступени многоступенчатых опреснительных установок (≤ 110<sup>0</sup>С), и кратности упаривания в последней ступени (≤3) [2]. В совокупности это приводит к высоким затратам на опреснение. Метод предварительного Mg-Na-катионирования, разработанный Г.К.Фейзиевым на примере обработки каспийской воды, является одним из эффективных методов предотвращения сульфатного накипеобразования путём удаления кальция из опресняемой воды. Он позволяет снять ограничения на температуру испарения и кратность упаривания, осуществлять термическое опреснение в энергетически выгодных условиях и, как следствие, снижать затраты на опреснение на 30 – 40% [3].

В схемах термического опреснения минерализованных вод с предварительным Mg-Na-катионированием важное значение имеет правильная оценка степени удаления кальция. В настоящей статье приводятся результаты аналитических исследований по оценке допустимых концентраций кальция в Mg-Na-катионированной каспийской воде с учётом присутствия в ней ассоциатов типа MgSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup>. В традиционных расчётах допустимая концентрация кальция определяется по произведению растворимости сульфата кальция и наличие указанных ассоциатов не учитывается, что приводит к существенным ошибкам.

Методика проведения исследований сводилась к решению системы уравнений материального баланса по отдельным компонентам ионов, а также уравнений констант диссоциации и комплексов и уравнения Дебая-Гюккеля. Для каспийской воды расчет концентрации отдельных компонентов с учётом ассоциатов выполняется на основе уравнений материального баланса и уравнений констант диссоциации ассоциатов, диссоциирующих по типу слабых электролитов [4]:

$$C_{Ca^{2+}}^0 = C_{Ca^{2+}} + C_{CaSO_4^0} \quad (1)$$

$$C_{Mg^{2+}}^0 = C_{Mg^{2+}} + C_{MgSO_4^0} \quad (2)$$

$$C_{Na^+}^0 = C_{Na^+} + C_{NaSO_4^-} \quad (3)$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{NaSO}_4^-} + C_{\text{MgSO}_4^0} + C_{\text{CaSO}_4^0} \quad (4)$$

$$K_{\text{NaSO}_4^-} = \frac{C_{\text{Na}^+} \cdot f_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{\text{NaSO}_4^-} \cdot f_{\text{NaSO}_4^-}} \quad (5)$$

$$K_{\text{MgSO}_4^0} = \frac{C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot f_{\text{Mg}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{\text{MgSO}_4^0} \cdot f_{\text{MgSO}_4^0}} \quad (6)$$

$$K_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{\text{CaSO}_4^0} \cdot f_{\text{CaSO}_4^0}} \quad (7)$$

где  $C_{\text{Ca}^{2+}}^0$ ,  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ ,  $C_{\text{Na}^+}^0$ ,  $C_{\text{Mg}^{2+}}^0$  - общие концентрации соответствующего компонента, моль/л;  $C_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ ,  $C_{\text{Na}^+}$ ,  $C_{\text{Mg}^{2+}}$  - ионные концентрации тех же компонентов, моль/л;  $C_{\text{CaSO}_4^0}$ ,  $C_{\text{NaSO}_4^-}$ ,  $C_{\text{MgSO}_4^0}$  - концентрации соответствующих ассоциатов, моль/л;  $K_{\text{NaSO}_4^-}$ ,  $K_{\text{MgSO}_4^0}$ ,  $K_{\text{CaSO}_4^0}$  - константы диссоциации ионных пар;  $f_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ ,  $f_{\text{Na}^+}$ ,  $f_{\text{Mg}^{2+}}$ ,  $f_{\text{CaSO}_4^0}$ ,  $f_{\text{NaSO}_4^-}$ ,  $f_{\text{MgSO}_4^0}$  - коэффициенты активности соответствующих ионов и ассоциатов.

Определение коэффициентов активности ионов проводились по уравнению Дебая – Гюккеля.

$$\lg f_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{J}}{1 + Bb_i \sqrt{J}} \quad (8)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $b_i$  – коэффициенты, зависящие от вида ионов, принимались по данным [4];  $Z_i$  – валентность;  $J$  – ионная сила раствора рассчитывалась по известной формуле [4].

Константы диссоциации ассоциатов в зависимости от температуры рассчитывались по следующим уравнениям:

$$K_{\text{MgSO}_4^0} = \exp\left(2030 \frac{1}{T} - 12,27\right) \quad (9)$$

$$K_{\text{NaSO}_4^-} = \exp\left(1650 \frac{1}{T} - 6,95\right) \quad (10)$$

$$K_{\text{CaSO}_4^0} = \exp\left(2030 \frac{1}{T} - 11,51\right) \quad (11)$$

В исследованиях была охвачена область высокотемпературной дистилляции от 100 до 180<sup>0</sup>С. Кратность упаривания варьировалась в интервале 2 – 10. Расчёты были выполнены на ЭВМ в соответствии с блок схемой, приведенной на рисунке.

Алгоритм расчёта сводится к следующей последовательности операций. В качестве исходных данных задавались ионным составом каспийской воды, декарбонизированной подкислением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, мг-экв/л ( $C_{\text{Na}^+} = 136$ ;  $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 72$ ;  $C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} = 76$ ;  $C_{\text{Cl}^-} = 140$ ), произведением растворимости CaSO<sub>4</sub>. Значения последних приняты на основании ранее полученных данных [5] и приведены ниже:

t, °С	100	120	140	160	180	200
PP <sub>CaSO<sub>4</sub></sub> , (моль/л) <sup>2</sup>	1,74·10 <sup>-6</sup>	6,3·10 <sup>-7</sup>	3,71·10 <sup>-7</sup>	1,58·10 <sup>-7</sup>	8,3·10 <sup>-8</sup>	6,1·10 <sup>-8</sup>

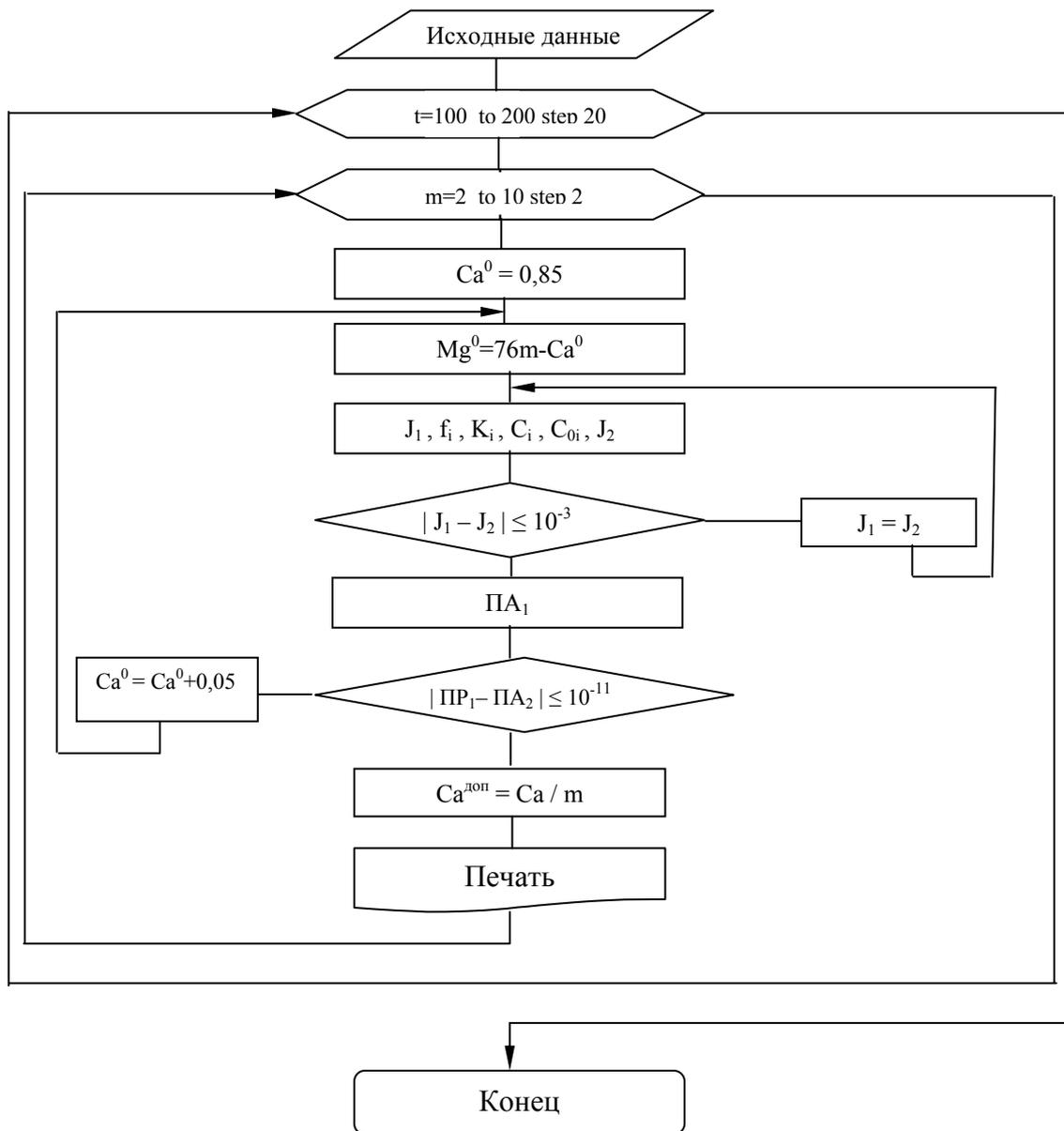


Рисунок. Блок–схема расчёта допустимых концентраций кальция.

Для фиксированных значений температуры испарения и кратности упаривания в интервале 0,85 – 10 мг-экв/л варьировалась общая концентрация кальция. Содержание магния вычислялось как разность между общей жесткостью и принятой концентрацией кальция. По этим данным рассчитывалась ионная сила  $J_1$ , коэффициенты активности ионов  $f_i$ , истинные концентрации ионов  $C_i$ , константы диссоциации ассоциатов  $K_i$ , концентрации ассоциатов  $C_{oi}$ , произведение активности истинных концентраций кальция и сульфата. Полученное значение произведения активности сравнивалось с соответствующим для принятой температуры значением  $PP_{CaSO_4}$ . Допустимая концентрация кальция в Mg-Na-катионированной воде, подаваемой на термическое опреснение, определялась как частное от деления общей концентрации кальция на кратность упаривания.

Как видно из блок-схемы, расчёт выполнялся методом последовательного приближения. Одним из результатов расчётов является количественная оценка концентраций ассоциатов. Согласно полученным данным, низкое содержание кальция в Mg-Na-катионированной воде обуславливает практически полное отсутствие ассоциата  $CaSO_4^0$  в концентратах. Для области температур термической дистилляции 120, 160<sup>0</sup>C и крат-

ности упаривания  $2 \div 10$ , характерны концентрации  $\text{MgSO}_4^0$  0,0184-0,2017 моль/л,  $\text{NaSO}_4^-$  значительно ниже: 0,004-0,071 моль/л (таблица 1).

Таблица 1. Концентрации ассоциатов  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{NaSO}_4^-$  в Mg-Na-катионированной каспийской воде и её концентратах (моль/л).

Кратность упаривания, m	Температура испарения, t, °C			
	120		160	
	$\text{MgSO}_4^0$	$\text{NaSO}_4^-$	$\text{MgSO}_4^0$	$\text{NaSO}_4^-$
1	0,0184	0,0042	0,0198	0,0048
2	0,0383	0,0104	0,0398	0,0107
4	0,0782	0,0238	0,0798	0,0249
6	0,1186	0,0384	0,1199	0,0399
8	0,1596	0,0539	0,1604	0,0557
10	0,2009	0,0699	0,2017	0,0713

Как следует из полученных данных, увеличение температуры приводит к небольшому росту концентрации ассоциатов. Более заметное влияние оказывает кратность упаривания. Увеличение кратности упаривания до десяти приводит к росту концентрации  $\text{MgSO}_4^0$  в 10 – 11 раз,  $\text{NaSO}_4^-$  в 15-17 раз. Таким образом, превалируют ассоциаты типа  $\text{MgSO}_4^0$ . Их содержание в 2,8-4,4 раза превышает содержание ассоциатов  $\text{NaSO}_4^-$ .

Значение истинных концентраций накипеобразующих компонентов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в области температуры испарения 100 – 200°C и ионной силы J от 0,2 до 1,9 приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения равновесных истинных концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ионов в концентратах Mg-Na-катионированной каспийской воде.

t	J (m)					
	0,2 (1)	0,4 (2)	0,8 (4)	1,2 (6)	1,55 (8)	1,9 (10)
100	28/5,56	49,7/6,01	88,7/6,74	123,9/7,27	156,2/7,55	186/7,75
120	25,5/2,56	45,9/2,83	83,1/3,28	116,9/3,52	148,3/3,66	177,5/3,8
140	23,8/1,88	43,5/2,15	79,8/2,52	113,3/2,75	144,4/2,9	173,6/3,07
160	22,5/0,99	41,9/1,18	78,1/1,37	111,9/1,55	143,6/1,65	173,4/1,72
180	21,78/0,68	41,1/0,78	78,08/0,96	112,8/1,06	145,8/1,15	177/1,21
200	21,2/0,58	41/0,75	79,4/0,91	116,1/1,04	150,9/1,13	184/1,18

Примечание: в числителе  $\text{SO}_4^{2-}$ , в знаменателе  $\text{Ca}^{2+}$ , мг-экв/л.

Как видно, истинная концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  в пределах каждой кратности упаривания несколько снижается, причём это снижение сильнее выражено в области низких значений кратности упаривания. Кроме того, в области высоких J наблюдается некоторый минимум концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  для области температуры 140-160°C. Увеличение кратности упаривания при постоянной температуре приводит к существенному росту концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ : в среднем в 7,5 раз. Влияние температуры и ионной силы на равновесную концентрацию кальция имеет несколько иной характер: с увеличением температуры концентрация кальция увеличивается в 7 -10 раз, а с увеличением кратности упаривания только в 1,3-2 раз.

В таблице 3 приведены результаты расчётов допустимых концентраций кальция от температуры испарения и кратности упаривания, вычисленные в двух вариантах:

Таблица 3. Допустимые концентрации кальция в Mg-Na-катионированной каспийской воде, используемой для питания термических опреснительных установок.

M	t, °C				
	100	120	140	160	180
2	3/1,46	1,415/0,65	1,075/0,48	0,589/0,26	0,39/0,14
4	1,685/0,72	0,821/0,34	0,63/0,25	0,343/0,14	0,228/0,105
6	1,21/0,48	0,58/0,22	0,46/0,17	0,26/0,098	0,18/0,081
8	0,94/0,35	0,46/0,17	0,36/0,13	0,21/0,075	0,14/0,069
10	0,77/0,27	0,38/0,13	0,31/0,1	0,17/0,06	0,12/0,058

Примечание: числитель с учётом ассоциатов, знаменатель – без учёта ассоциатов, мг-экв/л.

с учётом наличия ассоциатов и без учёта такового. Согласно полученным данным, учёт наличия ассоциатов позволяет в среднем в два раза повысить общую концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  в питательной воде опреснительных установок без опасности выпадения  $\text{CaSO}_4$ . Она составляет от 0,12 до 3 мг-экв/л, если не учитывать наличие ассоциатов, то допустимая концентрация кальция составляет 0,06-1,46 мг-экв/л.

Для удобства практического использования результатов исследования и выполнения оптимизационных расчётов многоступенчатых опреснительных установок, данные по зависимости допустимой общей концентрации кальция в питательной воде были подвергнуты статистической обработке. Получена следующая эмпирическая формула для расчёта этого показателя при произвольных значениях температуры испарения, кратности упаривания в исследуемой области:

$$C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{доп}} = 10^{b_0} \cdot t^{b_1} \quad (12)$$

где  $b_0$  и  $b_1$  эмпирические коэффициенты, зависящие от кратности упаривания и аппроксимируемые по выражениям:

$$b_0 = 0,0103m^2 - 0,2825m + 8,0396 \quad (13)$$

$$b_1 = -0,0019m^2 + 0,066m - 3,6442 \quad (14)$$

Средняя относительная погрешность этой формулы составляет 5%, что вполне приемлемо для практических расчётов.

В работе [6] приведены формулы для расчёта остаточной кальциевой жесткости при Mg-Na-катионировании вод широкого класса. Применительно к каспийской воде эти формулы трансформируются в следующие выражения:

Для противоточной регенерации катионита КУ-2:

$$C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{прт}} = (3,33g + 42) \cdot \exp(-0,18g) \cdot \left(\frac{212}{C_p}\right)^2 \quad (15)$$

Для прямоточной регенерации катионита КУ-2:

$$C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{прм}} = 337,8 \cdot \exp(-0,26g) \cdot \left(\frac{212}{C_p}\right)^2 \quad (16)$$

где  $g$  – удельный расход смеси магниевых и натриевых солей на регенерацию катионита, г-экв/л,  $C_p$  – концентрация регенерационного раствора, мг-экв/л.

Расчёт остаточной концентрации Mg-Na-катионированной каспийской воды для наиболее характерных условий опреснения с использованием собственных концентратов для регенерации катионита ( $g=10$  г-экв/л) даёт следующие значения: для прямоточной регенерации – 0,25 мг-экв/л, для противоточной регенерации – 0,12 мг-экв/л. Сравнение этих данных с данными таблицы 3 показывает, что даже с использованием наи-

более простых в эксплуатации прямоточных фильтров достигается остаточная концентрация кальция, позволяющая упаривать Mg-Na-катионированную морскую воду до 150<sup>0</sup>С при кратности упаривания, равной десяти. А при кратности, равной четырём, испарение может быть проведено и при 180<sup>0</sup>С. При использовании противоточных фильтров достигаемая остаточная концентрация кальция исключает опасность сульфатного накипеобразования во всей исследуемой области.

Таким образом, аналитическими исследованиями установлено, что при термическом опреснении Mg-Na-катионированной каспийской воды значительная часть сульфат ионов связывается в ассоциат типа  $MgSO_4^0$ , что позволяет примерно вдвое повысить допустимую общую концентрацию кальция в питательной воде без опасности образования сульфатной накипи. Результаты настоящих исследований представляют интерес как с точки зрения выбора безнакипного режима работы многоступенчатых термических опреснительных установок, так и оптимальных технологических схем Mg-Na-катионированной каспийской воды.

1. Слесаренко В.Н. Опреснение морской воды. М.: Энергоатомиздат, 1991, 278с.
2. Слесаренко В.Н. Дистилляционные опреснительные установки. М.: Энергия, 1980, 241с.
3. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения и обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат, 1988, 192с.
4. Сень Л.И., Якубовский Ю.В. Парогенераторные установки на морской воде. Л.: Судостроение, 1979, 232с.
5. Агамалиев М.М., Крикун М.М., Насибов А.Г. Растворимость сульфата кальция в концентратах минерализованных вод //Химия и технология воды,1993,т.15, №1, с.46-50.
6. Агамалиев М.М. Экологически совершенные технологии опреснения и комплексного использования минерализованных вод. Баку, ЭЛМ, 2001, 143с.

## **DƏNİZ SUYUNUN TERMİKİ ŞİRİNLƏŞDİRMƏ QURĞULARINDA SULFAT ƏRPİNİN QARŞISININ ALINMASI.**

**AĞAMALIYEV M.M., NƏSİBOV A.Q., MƏMMƏDBƏYOVA R.H., CAVADOVAX.A.**

Analitik üsulla Mg-Na-kationlaşdırılmış xəzər suyunun 100-200<sup>0</sup>С temperatur və 2 – 10 buxarlanma dəffəliyinin həddində termiki şirinləşdirməsi zamanı  $CaSO_4$  çökməsinin qarşısının alınması şərtləri təyin edilmişdir. Dəniz suyunda  $MgSO_4^0$ ,  $NaSO_4^-$ ,  $CaSO_4^0$ , assosiatlarının mövcudluğu nəzərə alınmışdır. Göstərilmişdir ki, assosiatların mövcudluğunun nəzərə alınmayan ənənəvi hesablamalardan fərqli olaraq onların nəzərə alınması kalsiumun buraxıla bilən konsentrasiyasını orta hesabla iki dəfə artırmağa imkan verir.

## **PREVENTION $SO_4$ IN INSTALLATIONS OF SEA WATER THERMAL DESALINATION**

**AGAMALIYEV M.M., NASIBOV A.H., MAMEDBEKOVA R.H., DJAVADOVA X.A.**

The analytical method determines conditions thermal desalination Mg-Na- cation exchange of the Caspian water, which exclude danger of loss  $SO_4$  in the field of temperatures 100-200<sup>0</sup>С and degree steam 2-10. The presence of the basic types assosiats -  $MgSO_4^0$ ,  $NaSO_4^-$ ,  $CaSO_4^0$ . is taken into account. Is established, that the account these assosiats allows on the average in 2 times to raise admitted Ca rigidity of nutritious water thermal desalination of installations.