

УДК 546.41'264:544.77.023.523

## ВПЛИВ ІНГІБІТОРА СОЛЕВІДКЛАДЕННЯ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, МОРФОЛОГІЮ ТА СЕДИМЕНТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСАДУ $\text{CaCO}_3$

**В. Б. ОБРАЗЦОВ**, С. Д. РУБЛОВА, О. С. БАСКЕВИЧ

Державний вищий навчальний заклад  
"Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ

Досліджено вплив інгібітора солевідкладень на основі полігексаметиленгуанідину гідрохлориду ОК-2 на морфологію та фазовий склад карбонату кальцію. Встановлено, що інгібітор у розчині призводить до збільшення розмірів кристалів осаду і домінування в ньому голчастих структур. В осаді карбонату кальцію в надлишку знаходяться фази арагоніту і кальциту, а інгібітор в розчині на 21% збільшує вміст кальциту. Причиною виявлених ефектів виявилася адсорбція інгібітора на карбонатних відкладеннях, яку можна описати ізотермою Ленгмюра. Адсорбція інгібітора призвела до перезарядження поверхні  $\text{CaCO}_3$  і збільшення розміру частинок дисперсної фази, що сприяло швидшому її осадженню.

**Ключові слова:** адсорбція, карбонат кальцію, морфологія, седиментація.

Основним компонентом накипу, що утворюється на поверхні теплообміну, є вуглекислий кальцій  $\text{CaCO}_3$ , який може знаходитися в різних поліморфних станах [1–4]. За відсутності інгібіторів і температури 80...100°C в тверду фазу випадає арагоніт з незначною домішкою кальциту [5]. Арагоніт порівняно з кальцитом має підвищену адгезію до поверхні і не змивається водою, внаслідок чого він налипає на поверхні теплообміну. Поліелектроліти, які містять гуанідинові, карбоксильні або фосфонові групи, є перспективними інгібіторами солевідкладення, оскільки здатні утворювати водорозчинні комплекси з іонами кальцію та магнію і адсорбуватися на поверхні кристалів [6]. Запропоновано [7] інгібітор комплексної дії ОК-2 (зміна № 4 в ТУ У 21854083.009-99 від 20.11.2013) на основі полігексаметиленгуанідину гідрохлориду, який знижує солевідкладення і швидкість корозії та має високі біоцидні властивості. Ступінь захисту від солевідкладення за масової концентрації ОК-2 20 mg/l становить 50±5% і не поступається промислового інгібітору ZnОЕДФ, при цьому частина іонів кальцію і магнію випадає у вигляді карбонатних відкладень. Проте вплив інгібітора ОК-2 на кристалізацію карбонату кальцію не розглядали. Через сильну адсорбцію інгібітор вбудовується в осад і в подальшому вимиватиметься. Таким чином, частина інгібітора осідатиме на поверхні обладнання, а частина, випадаючи разом з осадом, впливатиме на седиментаційні властивості [8]. Очевидно, якщо структура осаду під впливом інгібітора змінюється, то це може призвести до зменшення солевідкладень на поверхні теплообміну через те, що утворений осад легко вимиватиметься потоком води. Мета роботи – дослідити седиментаційні властивості і морфологію осаду карбонату кальцію за присутності інгібітора ОК-2.

**Методика роботи.** Для оцінки впливу інгібітора на фазовий склад карбонатних відкладень у конічну колбу, що містить 45 ml розчину 1 M  $\text{CaCl}_2$  і 10 ml розчину 0,1 M  $\text{MgCl}_2$ , додавали 1 ml розчину інгібітора з концентрацією 1 g/l і 45 ml

Контактна особа: Є. Д. РУБЛОВА, e-mail: y.rublova@gmail.com

розчину 1 М NaHCO<sub>3</sub> [6]. Розчини витримували впродовж 1 h за температури 80°C, охолоджували до кімнатної температури і відфільтровували з використанням фільтра “синя стрічка”. Осад висушували за кімнатної температури і аналізували за допомогою дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизованому Cu-K<sub>α</sub>-випромінюванні (40 kV, 20 mA, швидкість запису 1 grad/min). Фазовий склад речовини визначали за набором міжплощинних відстаней і відповідних їм інтенсивностей на підставі отриманих рентгенівських дифрактограм [9–11]. Кількісне співвідношення фаз за відсутності і присутності інгібітора оцінювали за інтенсивністю відповідних ліній кальциту і арагоніту згідно з таким підходом:

$$W_c + W_a = 100\% , \quad (1)$$

$$W_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} , \quad (2)$$

де  $W_c$ ,  $W_a$  – вміст фаз кальциту і арагоніту, %;  $I_c$ ,  $I_a$  – інтенсивність ліній кальциту і арагоніту.

Електронно-мікроскопічні зображення осаду отримували з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106І в режимі роботи у вторинних електронах.

Адсорбцію на межі розчин/карбонат кальцію визначали за зміною поверхневого натягу інгібітора. Поверхневий натяг інгібітора на межі розчин/повітря визначали методом Вільгельмі за допомогою ваги Vibra НТ-120 і платинової пластини з розмірами 59,7×0,3×7,4 mm. Сорбентом слугував CaCO<sub>3</sub> марки “х.ч.” з питомою поверхнею 0,21 m<sup>2</sup>/g. У сухі колби поміщали по 1 g CaCO<sub>3</sub> і заливали розчинами об’ємом 25 ml, що містили різну концентрацію інгібітора. Після закінчення необхідного для адсорбції часу (60 min) розчини фільтрували за допомогою паперового фільтра “синя стрічка”. Вимірювали поверхневий натяг на межі розчин/повітря і визначали залишкову концентрацію інгібітора. Адсорбцію ( $\Gamma$ , mol/m<sup>2</sup>) розраховували за формулою

$$\Gamma = \frac{C_1 - C_2}{S_{sp} m} \cdot V , \quad (3)$$

де  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрації інгібітора до і після адсорбції на карбонаті кальцію, mol/m<sup>3</sup>;  $m$  – маса сорбенту, g;  $V$  – об’єм розчину, взятого для адсорбції, m<sup>3</sup>;  $S_{sp}$  – питома поверхня карбонату кальцію, m<sup>2</sup>/g.

Електрокінетичний потенціал ( $\xi$ ) поверхні карбонату кальцію визначали за швидкістю переміщення заряджених частинок дисперсної фази в електричному полі і розраховували за формулою

$$\xi = \frac{u\eta l_e}{\epsilon\epsilon_0 W} , \quad (4)$$

де  $u$  – швидкість руху частинок, m/s;  $\eta$  – динамічна в’язкість середовища, Pa·s (0,001 Pa·s);  $\epsilon$  – діелектрична проникність води (81);  $\epsilon_0$  – діелектрична стала (8,85·10<sup>-12</sup>);  $W$  – зовнішня напруга, V;  $l_e$  – відстань між електродами, m.

Рівень дисперсної фази фіксували через кожні 10 min упродовж 1 h. Знак заряду колоїдних частинок визначали за напрямком руху межі золь/бокова рідина.

Седиментацію суспензії CaCO<sub>3</sub> у воді (концентрацією 3 g/l) досліджували за допомогою аналітичних ваг Vibra НТ-120. Висота стовпа суспензії становила 0,140 m, а радіус чашки 0,019 m. Здатність до седиментації оцінювали за значенням константи седиментації ( $K_s$ ), яку розраховували за формулою

$$K_s = \frac{2r_H^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} , \quad (5)$$

де  $r_H$  – вірогідні радіуси частинок карбонату кальцію, м;  $\rho$ ,  $\rho_0$  – густини частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища,  $\text{kg/m}^3$ ;  $\eta$  – динамічна в'язкість середовища,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ .

В експерименті використовували солі  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  марки “ч.д.а.” і  $\text{CaCO}_3$  марки “х.ч.”. Розчини готували з використанням бідистильованої води.

**Результати та їх обговорення.** Аналіз мікрофотографій (рис. 1) показав, що за відсутності інгібітора осад мав вигляд витягнутих голчастих кристалів розміром 10...30  $\mu\text{m}$ . Інгібітор у розчині призводив до укрупнення осаду і появи кристалів ромбічної структури. Кристали голчастої і ромбічної структури могли свідчити про поліморфність осаду, а введення інгібітора, очевидно, призводить до зміни його фазового складу.

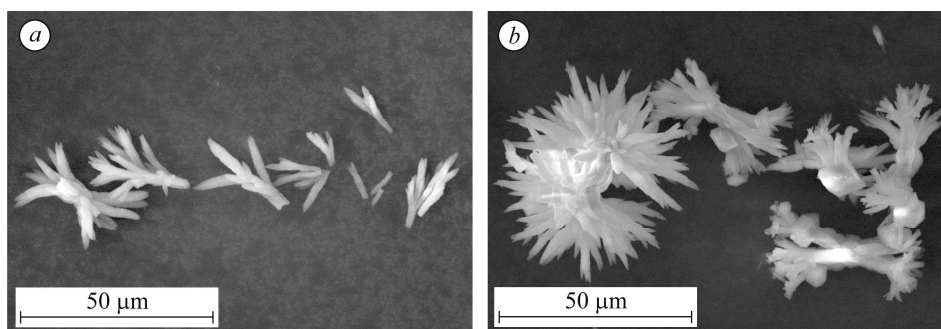


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення осаду карбонату кальцію за відсутності (a) і присутності інгібітора ОК-2 (b) ( $C_{\text{ОК-2}} = 10 \text{ mg/l}$ ).

Fig. 1. Electron microscopic images of the calcium carbonate precipitate in the absence (a) and in the presence of the inhibitor OK-2 (b) ( $C_{\text{OK-2}} = 10 \text{ mg/l}$ ).

Отримано рентгенофазові дифрактограми осаду карбонату кальцію за відсутності і присутності інгібітора (рис. 2), аналіз яких показав, що домінуючими фазами були кальцит і арагоніт.

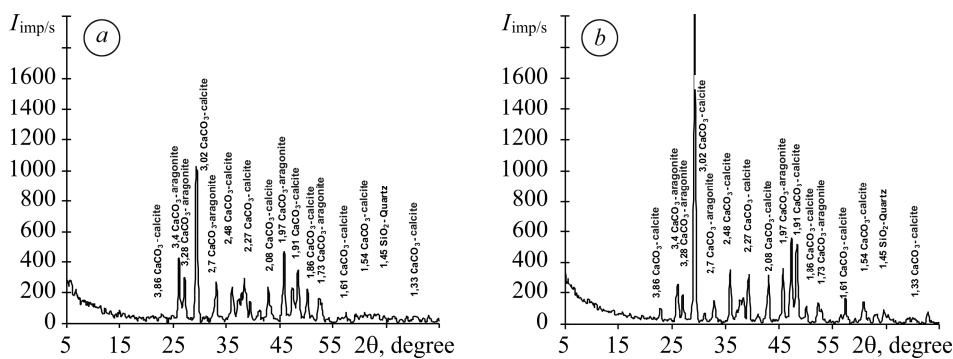


Рис. 2. Рентгенофазові дифрактограми карбонату кальцію за відсутності (a) і присутності ОК-2 (b) ( $C_{\text{ОК-2}} = 10 \text{ mg/l}$ ).

Fig. 2. X-rays diffraction of calcium carbonate in the absence (a) and in the presence of OK-2 (b) ( $C_{\text{OK-2}} = 10 \text{ mg/l}$ ).

Введення інгібітора збільшувало вміст фази кальциту на 21%: за  $C_{\text{ОК-2}} = 0 \text{ mg/l}$  –  $W_c = 60,1\%$ ,  $W_a = 39,9\%$ , а за  $C_{\text{ОК-2}} = 10 \text{ mg/l}$  –  $W_c = 81,1\%$ ,  $W_a = 18,9\%$ .

Основною причиною зміни морфології і фазового складу осаду може бути адсорбція інгібітора на гранях кристалів осаду, що формуються. Попередньо для визначення адсорбції на поверхні карбонату кальцію отримали залежність поверхневого натягу на межі розчин/повітря від концентрації інгібітора (рис. 3a). Внаслідок адсорбції інгібітора знижувалася його концентрація в розчині і збільшувався поверхневий натяг. Зі значень залишкових концентрацій інгібітора, отриманих після адсорбції за формулою (3), розраховані його поверхневі надлишки і побудована ізотерма адсорбції, яка виявилася лінійною в координатах Ленгмюра (рис. 3b).

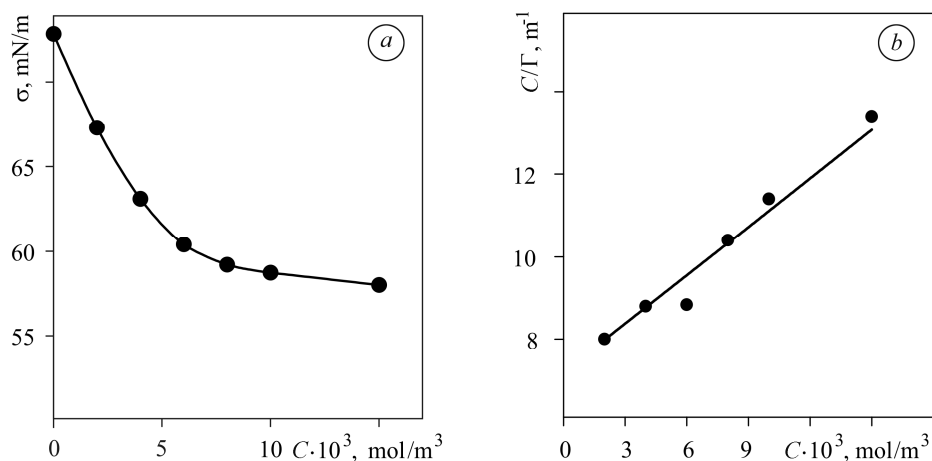


Рис. 3. Залежність поверхневого натягу від концентрації інгібітора ОК-2 (a) та ізотерма адсорбції на межі розчин/ $\text{CaCO}_3$  (b) ( $S_{sp} = 0,21 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $T = 290 \text{ K}$ ).

Fig. 3. Dependence of surface tension on concentration of the ОК-2 inhibitor and adsorption isotherms at the boundary solution/ $\text{CaCO}_3$  (b) ( $S_{sp} = 0.21 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $T = 290 \text{ K}$ ).

На підставі ізотерми отримали граничну адсорбцію інгібітора на поверхні карбонату кальцію ( $\Gamma_\infty = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$ ) і константи адсорбційної рівноваги ( $B = 54,3 \text{ m}^3/\text{mol}$ ). Отримані значення вільної енергії Гіббса  $-37,0 \text{ kJ/mol}$  свідчать про сильну адсорбцію інгібітора на поверхні карбонату кальцію. Внаслідок того, що інгібітор ОК-2 створений на основі катіонного поліелектроліту, за його адсорбції на поверхні  $\text{CaCO}_3$  можлива зміна зарядів кристалу. Для оцінки цього явища методом електрофорезу виміряна швидкість руху дисперсної фази карбонату кальцію у водному середовищі і за співвідношенням (4) розраховані значення електрокінетичного потенціалу частинок (див. таблицю). Виявилось, що за відсутності інгібітора поверхня кристалів карбонату кальцію має негативний заряд, зумовлений дисоціацією поверхневих сполук з утворенням іонів  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{OH}^-$  [12]. За присутності інгібітора поверхня осаду перезаряджається через адсорбцію позитивно зарядженого поліелектроліту, що може викликати злипання частинок.

#### Седиментаційні характеристики частинок карбонату кальцію за присутності інгібітора ( $C_{\text{ОК-2}} = 10 \text{ mg/l}$ )

Параметр	$\xi$ , mV	$r_H \cdot 10^5$ , m	$K_s \cdot 10^4$ , s
Без інгібітора	-18,6	2,3	2,0
З інгібітором	9,9	2,6	2,6

Для оцінки впливу інгібітора на седиментацію суспензії карбонату кальцію отримали залежності маси осаду від часу (рис. 4а), з яких видно, що частинки карбонату кальцію полідисперсні. В присутності ОК-2 накопичувалося більше осаду, що може бути пов'язано з агрегацією кристалів під впливом адсорбції інгібітора. Цьому сприяло зниження абсолютного значення заряду поверхні кристалів. Для підтвердження цього припущення отримали значення найвірогідніших радіусів кристалів. Вони відповідали максимумам диференціальних кривих розподілу, які представляли собою залежність масової функції розподілу  $F$  від радіуса частинок (рис. 4б).

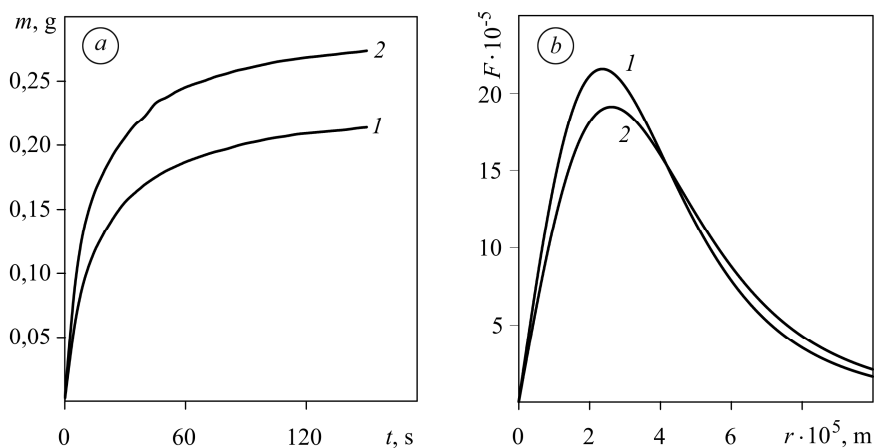


Рис. 4. Залежність маси утвореного осаду карбонату кальцію від часу (а) і диференціальні криві розподілу частинок за радіусами карбонату кальцію (б) за відсутності (1) і присутності (2) інгібітора.

Fig. 4. Dependence of precipitated calcium carbonate mass on time (a) and differential distribution curves of the calcium carbonate particles by radii (b) with ОК-2 inhibitor of concentration 0 mg/l (1) and 10 mg/l (2).

Обробляли седиментаційні результати за припущення, що домінуючою формою кристалів була сфера. Аналіз значень  $r_H$  (див. таблицю) показав, що за присутності ОК-2 розмір кристалів карбонату кальцію збільшувався через коагуляцію частинок. Зростання радіуса частинок карбонату кальцію сприяло швидшому осадженню дисперсної фази, що підтверджувалося збільшенням константи седиментації.

Отримані кристали карбонатів кальцію і магнію за присутності інгібітора, згідно з результатами електронної мікроскопії, виявилися більшими, ніж за його відсутності (див. рис. 1), що вочевидь пов'язано зі збільшенням коагуляції частинок осаду. При цьому візуально осад за присутності інгібітора виявився розпушеним. Таким чином, інгібітор ОК-2 змінює його структуру та збільшує фазу кальциту. Осад краще змиватиметься водою, що призводитиме до зниження солевідкладень на поверхні обладнання.

#### ВИСНОВКИ

Інгібітор ОК-2 призводить до збільшення розмірів кристалів осаду карбонатів кальцію і магнію та появи кристалів ромбічної структури. Встановлено, що осад в основному складався з фаз кальциту і арагоніту. За присутності інгібітора вміст фази кальциту збільшився на 21%.

Основною причиною зміни морфології і фазового складу осаду є адсорбція інгібітора на поверхні кристалів. Дослідження адсорбції показало, що вона адекватно описується ізотермою Ленгмюра, а високе значення енергії Гіббса, свідчить про хорошу адсорбцію інгібітора на поверхні кристалів осаду, що призводить до

перезарядження поверхні  $\text{CaCO}_3$  і збільшення розміру частинок дисперсної фази. Зростання радіуса частинок сприяло швидшому осадженню дисперсної фази. Осад, що утворюється за присутності ОК-2 легко вимиватиметься водою.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано влияние ингибитора солеотложений на основе полигексаметиленгуанидина гидрохлорида ОК-2 на морфологию и фазовый состав карбоната кальция. Установлено, что ингибитор в растворе приводит к укрупнению кристаллов осадка и доминированию в нем игольчатых структур. В осадке карбоната кальция в избытке находятся фазы арагонита и кальцита, а ингибитор в растворе на 21% увеличивает содержание кальцита. Причиной обнаруженных эффектов оказалась адсорбция ингибитора на карбонатных отложениях, которую можно описать изотермой Ленгмюра. Адсорбция ингибитора приводила к перезарядке поверхности  $\text{CaCO}_3$  и увеличению размера частиц дисперсной фазы, что способствовало более быстрому ее осаждению.

**SUMMARY.** The effect of scale inhibitor based on polyhexamethyleneguanidine hydrochloride ОК-2 on the morphology and phase composition of calcium carbonate was investigated. It was established that the presence of the inhibitor in the solution led to the increase in crystal size and dominance of needle structures in the sediment. Aragonite and calcite phases are in excess in the sediment of calcium carbonate and the presence of the inhibitor in solution increases the amount of calcite by 21%. The reason of the effect is the inhibitor adsorption on carbonate sediments that can be described by Langmuir isotherm. The adsorption of the inhibitor led to recharging of the  $\text{CaCO}_3$  surface and to the increase in the size of the dispersed phase, which contributed to its faster deposition.

**Робота виконана в межах держбюджетної теми № 0113U000016.**

1. Morse J. W., Arvidson R. S., and Luttge A. Calcium carbonate formation and dissolution // Chem. Rev. – 2007. – **107**, № 2. – С. 342–381.
2. Shanmukha P. G., and Subramanian V. K. Polymorphism in  $\text{CaCO}_3$  – effect of temperature under the influence of EDTA (di sodium salt) // Desalination. – 2012. – **297**. – P. 38–47.
3. Manoli F. and Dalas E. Calcium carbonate over growth on elastic substrate // J. Cryst. Growth. – 1999. – **204**, № 3. – P. 369–375.
4. Experimental study of the aragonite to calcite transition in aqueous solution / C. Perdikouri, A. Kasiotas, T. Geisler et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – **75**, № 20. – P. 6211–6224.
5. Беньковский С. В., Круглый С. М., Секстанов С. К. Технология содопродуктов. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
6. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция в присутствии ионов магния / И. В. Шестак, П. Д. Воробьев, Д. В. Черденченко и др. // Журн. неорг. химии. – 2011. – **56**, № 2. – С. 213–217.
7. Новий інгібітор корозії та солевідкладення з бактерицидними властивостями / В. Образцов, Є. Рубльова, О. Жигалова, З. Пакіна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Спецвип. № 10. – С. 379–383.
8. Влияние полигексаметиленгуанидина на процесс коагуляционной очистки речных вод / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, Ю. О. Швадчина, Л. М. Олейник // Химия и технология воды. – 2008. – № 5. – С. 552–566.
9. Powder Diffraction File / Prod. by the Int. Centre for Diffraction Data.-Swarthmore. – Pennsylvania, USA. – Sets 1–45.
10. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
11. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физ.-мат. лит., 1961. – 864 с.
12. Полуэктова В. А., Шаповалов Н. А., Бялятинская Л. Н. Адсорбция оксифенолфурфурольных олигомеров на дисперсных материалах // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11. – С. 470–474.

Одержано 15.09.2014