

## ФІЗИКА ТА ХІМІЯ

УДК 628.1;548.5;541.49

<https://doi.org/10.31713/vt2201914>

**Гаєвський В. Р., к.т.н, доцент, Кочмарський В. З., к.ф.-м.н., професор** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне), **Гаєвська С. Г., судовий експерт** (Рівненський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України), **Потапчук А. В., старший судовий експерт** (Рівненський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України), **Куба В. В., старший викладач, Соляк Л. В., старший викладач** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДІЇ ОКСИЕТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЇ КИСЛОТИ (ОЕДФК) НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ**

Методом неперервного дозування  $NaOH$  досліджено вплив **ОЕДФК** на кристалізацію карбонату кальцію. На основі потенціометричних вимірювань  $pCa$  і  $pH$  встановлено, що залежність максимальних значень похідних  $d(pCa)/dt$  від  $pH$  є показниками ефективності дії інгібіторів сольових відкладень. Отримані результати узгоджуються з результатами гравіметричних досліджень.

**Ключові слова:** інгібітори сольових відкладень, кристалізація карбонату кальцію, потенціометрія.

#### **1. Вступ**

Відкладення малорозчинних солей на технологічному обладнанні є небажаним процесом в зв'язку з суттєвим зниженням ефективності його функціонування і збільшенням матеріальних витрат на експлуатацію такого обладнання [1]. Для зменшення відкладень широко застосовуються інгібітори росту кристалів малорозчинних солей [2]. Одним із найбільш ефективних інгібіторів кальцій карбонатних відкладень є **ОЕДФК** [3], механізм дії якої полягає в адсорбції на поверхні ростучого кристалу [4].

Мета даної роботи полягає у визначенні ефективної концентрації **ОЕДФК**, що забезпечує зменшення витрат на її застосування і таким чином є важливою техніко-економічною і науковою задачею.

#### **2. Експериментальна частина**

Дослідження ефективності дії інгібіторів відкладень базується

на способі ініціювання кристалізації малорозчинних компонентів та індикації дії інгібітора. В роботі кристалізація  $\text{CaCO}_3$  ініціюється шляхом дозування лугу ( $\text{NaOH}$ ) у досліджуваний розчин. При дозуванні неперервно змінюється  $\text{pH}$  системи, по чергово утворюючи кристалізаційні сполуки відповідного хімічного складу і добутку розчинності. Здійснюється контроль певних фізико-хімічних параметрів, в даній роботі це  $\text{pCa}^{2+}$  і  $\text{pH}$ . Результати дослідження описуються залежностями  $\frac{d(\text{pCa})}{dt}$  від  $\text{pH}$ . Такі залежності характеризують утворення кристалізаційних сполук, тому їх можна назвати **кристалограмами**, а метод  **$\text{pH}$ -скануванням** [6].

Визначення ефективності дії **ОЕДФК** передбачало визначення чутливого параметра, який з надійно індиковав би дію інгібітора. При виконанні експериментів вимірювались:

- показник активності іонів кальцію ( $\text{pCa}^{2+}$ , од.);
- показник активності іонів водню ( $\text{pH}$ , од.);
- температура ( $t$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ).

Схема експериментальної установки показана на рис. 1. Дослі-

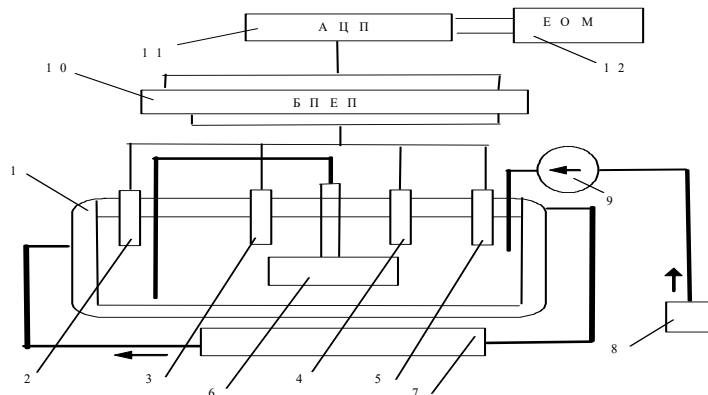


Рис. 1. Блок-схема установки для дослідження ефективності дії інгібіторів відкладень: 1 – термостатована комірка, 2 – електрод порівняння, 3 –  $\text{pH}$ -електрод, 4 –  $\text{pCa}$ -електрод, 5 – температурний давач, 6 – насос перемішування, 7 – термостат, 8 – ємність для  $\text{NaOH}$ , 9 – перистальтичний насос, 10 – БПЕП, 11 – плата АЦП, 12 – ЕОМ

дження виконувались на аналізаторі якості водних систем (АЯВС) [5]. Вода Рівненського міськводоканалу (див. таблицю) в кюветі 1 з електродами 2...5 (рис. 1), термостатовалася при  $25^{\circ}\text{C}$  за допомогою термостата 7 і дозувався інгібітор. Далі перистальтичним насосом 9, неперервно протягом усього дослідження з постійною швидкістю, дозували у кювету розчин  $\text{NaOH}$  із ємності 8.

Таблиця

Фізико-хімічні параметри води Рівненського міськводоканалу

№ з/п	Назва параметра	Значення параметра
1.	Кальцій, мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,15
2.	Магній, мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,75
3.	Загальна лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	6,7
4.	Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	11,1
5.	pH, од.	7,73
6.	pCO <sub>2</sub> , од.	3,5
7.	Кисень, мг/дм <sup>3</sup>	7,4
8.	Електропровідність, мксм/см	470
9.	ОЕДФК, мг/дм <sup>3</sup>	0,0

Швидкість дозування і концентрація NaOH підбирались з умови найбільшої інформативності і оптимальності проведення експерименту. Протягом усього досліджу, розчин перемішувався за допомогою

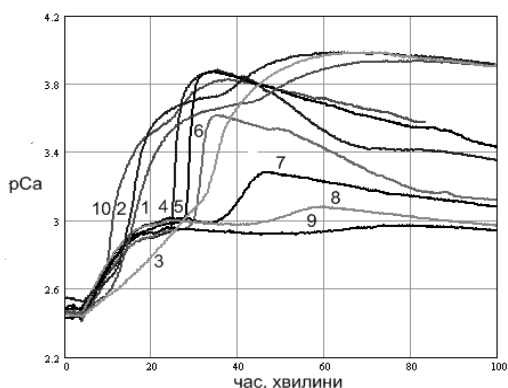


Рис. 2. Кінетичні криві показника іонів кальцію pCa

відцентрового насоса 6. Досліди виконували для таких концентрацій ОЕДФК: 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/дм<sup>3</sup>. Отримані результати є кінетичними залежностями фізико-хімічних параметрів, які вимірювались одночасно на АЯВС (рис. 2-3). На кожному із вказаних графіків зображені кінетичні криві, які відповідають різним концентраціям ОЕДФК: 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 0,75; 4 – 1,0; 5 – 2,0; 6 – 4,0; 7 – 6,0; 8 – 8,0; 9 – 10,0; 10 – 0,0 мг/дм<sup>3</sup>.

– 6,0; 8 – 8,0; 9 – 10,0; 10 – 0,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Як видно з рис. 2, активність іонів кальцію зменшується впродовж перших 10...20 хвилин за рахунок утворення і росту зародків кристалізації. Далі, більш інтенсивне зменшення Ca<sup>2+</sup> відповідає руйнуванню перенасиченого розчину і масовому утворенню твердої

фази. Після спаду перенасичення система переходить у фазу стаціонарної, лінійної кристалізації, коли кількість утвореної твердої фази лінійно залежить від кількості дозованого реагенту. При дозуванні

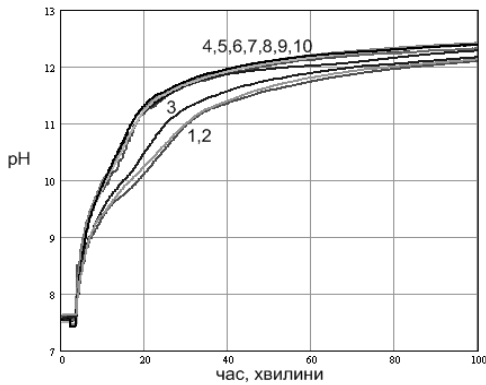


Рис. 3. Кінетичні криві показника іонів водню  $pH$

лугу  $pH$  системи неперервно зростає (рис. 3) з різною швидкістю, яка дещо зменшується в області спонтанної кристалізації з подальшим виходом на полицю в області лінійної кристалізації. З підвищенням  $pH$ , за рахунок утворення  $HCO_3^-$  збільшується  $pCO_2$  системи; далі в області стаціонарної кристалізації швидкість зменшується. На рис. 3 видно розходження кінетичних кривих які відповідають двом діапазонам концентрацій  $OEDFK$ :  $0,25...0,75 \text{ мг/дм}^3$  та  $1,0...10,0 \text{ мг/дм}^3$ .

В діапазоні  $0,25...0,75 \text{ мг/дм}^3$  кристалізація відбувається більш інтенсивно, ніж при концентраціях  $1,0...10,0 \text{ мг/дм}^3$ , це значить, що швидкість переходу іонів у тверду фазу більша, і тому електропровідність для діапазону менших концентрацій  $OEDFK$  зростає з меншою швидкістю. За характером кривих  $pCa$  та  $pH$  видно, що при перевищенні концентрації  $OEDFK$   $0,75 \text{ мг/дм}^3$  швидкість кристалізації  $CaCO_3$  різко зростає.

### 3. Результати і обговорення

Розглядалися похідні кінетичних кривих  $pCa$ ,  $pH$ . Аналіз похідних по  $pCa$  (рис. 4) показує, що їх піки із збільшенням концентрації  $OEDFK$  зміщуються в сторону збільшення  $pH$ , причому таке зміщення є монотонним, але не пропорційним. При переході концентрацій  $OEDFK$  від  $0,5$  до  $0,75 \text{ мг/дм}^3$  спостерігається стрибок максимуму похідної щодо  $pH$  більш ніж на дві одиниці.

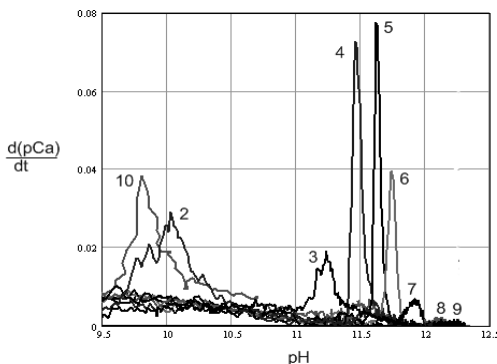


Рис. 4. Залежність похідної  $pCa$  від  $pH$

Залежність значень максимумів похідних  $pCa$  від  $pH$  не є монотонним (рис. 4) і має найбільше значення, що відповідає концентрації  $OEDFK$   $2,0 \text{ мг/дм}^3$ . При паралельному дослідженні інгібуючої дії  $OEDFK$  на такій самій воді

гравіметричним методом оптимальна концентрація (збільшення якої не приводило до збільшення інгібуючої дії) відповідала такому ж значенню, тобто  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 5). Цей факт є доказом того, що аналіз максимумів похідних  $pCa$  при  $pH$ -скануванні може бути використаний як метод визначення оптимальних концентрації інгібіторів від-

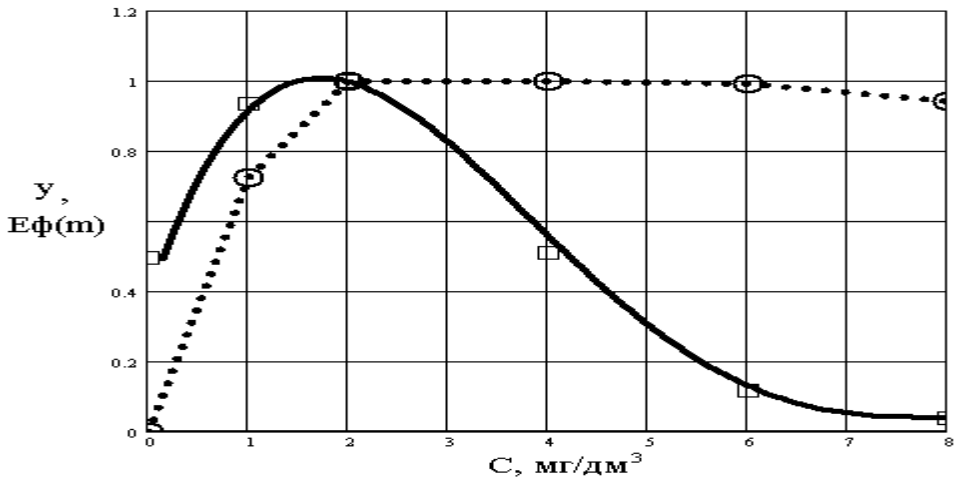


Рис. 5. Залежність

$y = (d(pCa)/dt)_{\max} / [(d(pCa)/dt)_{\max}]_{\max}$  від концентрації ОЕДФК для методу  $pH$ -сканування – неперервна крива) та ефективність для гравіметричного методу ( $E_{\phi}(m)$  – пунктирна крива)

кладень. З рис. 4 також видно, що при концентрації ОЕДФК  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  максимум похідної є не тільки найвищим, але до того ж і найвужчим. На нашу думку, такий факт є доказом того, що концентрація  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  є достатньою для блокування існуючих («старих») центрів росту, а значить кристалізація відбувається на щойно утвореній новій дисперсній фазі і це є також доказом адсорбційного механізму інгібуючої дії ОЕДФК. Така нова фаза є вузько дисперсною, що підтверджується вузькістю піків кристалізації похідної  $pCa$ .

#### 4. Висновки

1. Розроблено метод визначення ефективності інгібуючої дії за допомогою контролю певних параметрів при неперервному зміщенні системи в лужну область (методом  $pH$ -сканування).

2. Підтверджено адсорбційний механізм інгібуючої дії ОЕДФК і встановлено, що блокуються зародки докритичних розмірів.

3. Показано, що ефективність дії ОЕДФК можна визначати залежністю максимальних значень похідних  $d(pCa)/dt$  від  $pH$ . Отримані результати узгоджуються з результатами гравіметричних досліджень.

4. Результати даної роботи дали можливість розробити спосіб

визначення оптимальних концентрацій інгібіторів сольових відкладень [7].

1. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Москва : Госстрой. 1985. 134 с. 2. Ch.M. Hwa. Organic phosphorous acid compound-chromate corrosion protection in aqueous system. US Patent № 3431217, Int. Cl. C23F 11/18, C23F 11/12, C23F 11/10, 1969. 3. Дятлова Н. М., Тёмкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М. : Химия, 1988. 544 с. 4. Кузнецов Ю. И., Трунов Е. А. О механизме ингибирующего действия цинкофосфонатов в нейтральных средах. *ЖКХ*. Т. 57, № 3/1984. С. 498–503. 5. Гаєвський В. Р., Кочмарський В. З. Метрологічні дослідження і випробування аналізатора водних систем "АКВА". *Збірник статей III наук.-техн. конф. УДАВГ*. 1997. Ч. 5. С. 7–10. 6. Кочмарський В. З., Гаєвський В. Р. Дослідження впливу ОЕДФК на процеси у гідрокарбонатних системах при рН-скануванні. *Вісник НУВГП*. 2009. Вип. 4 (48). С. 169–177. 7. Гаєвський В. Р., Кочмарський В. З., Гаєвська С. Г. Спосіб визначення оптимальних концентрацій інгібіторів сольових відкладень : деклар. пат. на корисну модель № 98500, 27.04.2015, Бюл. № 8.

## REFERENCES:

1. SNiP 2.04.02-84. Vodosnabzhenie. Naruzhnye seti i sooruzheniia. Moskva : Hosstroii. 1985. 134 s. 2. Ch.M. Hwa. Organic phosphorous acid compound-chromate corrosion protection in aqueous system. US Patent № 3431217, Int. Cl. C23F 11/18, C23F 11/12, C23F 11/10, 1969. 3. Diatlova N. M., Temkina V. Ya., Popov K. Y. Kompleksiony i kompleksonaty metallov. M. : Khymyia, 1988. 544 s. 4. Kuznetsov Yu. Y., Trunov E. A. O mekhanyzme ynhybyruuiushcheho deistviya tsynkofosfonatov v neitralnykh sredakh. *ZhKKh*. Т. 57, № 3/1984. S. 498–503. 5. Haievskiy V. R., Kochmarskiy V. Z. Metrolohichni doslidzhennia i vyprovuvannia analizatora vodnykh system "AKVA". *Zbirnyk statei III nauk.-tekhn. konf. UDAVH*. 1997. Ch. 5. S. 7–10. 6. Kochmarskiy V. Z., Haievskiy V. P. Doslidzhennia vplyvu OEDFK na protsesy u hidrokarbonatnykh systemakh pry rN-skanuvanni. *Visnyk NUVHP*. 2009. Vyp. 4 (48). S. 169–177. 7. Haievskiy V. R., Kochmarskiy V. Z., Haievska S. H. Sposib vyznachennia optymalnykh kontsentratsii inhibitoriv solovykh vidkladen : deklar. pat. na korysnu model № 98500, 27.04.2015, Biul. № 8.

---

**Haievskiy V. R., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne), **Kochmarskiy V. Z., Candidate of Physico-Mathematical Sciences (Ph.D.), Professor** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne), **Haievska S. H., Judicial Expert** (Rivne Scientific Research Forensic Center), **Potapchuk A. V., Senior Judicial Expert** (Rivne Scientific Research Forensic Center), **Kuba V. V., Senior Lecturer** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne),

**Soliak L. V., Senior Lecturer** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

### **INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENESS OF THE OXYETHYLDENDIPHOSPHONIC ACID (OEDPA) ACTION ON THE CRYSTALLIZATION OF CALCIUM CARBONATE**

The method of continuous dosing of NaOH investigated the effect of OEDPA on the crystallization of calcium carbonate. Based on potentiometric measurements of pCa and pH, it was found that the dependence of the maximum values of the derivatives  $d(pCa) / dt$  on pH are indicators of the effectiveness of salt deposition inhibitors. The results are consistent with the results of gravimetric studies.

**Keywords:** salt scale inhibitors, crystallization of calcium carbonate, potentiometry.

---

**Гаевский В. Р., к.т.н, доцент** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно), **Кочмарский В. З., к.ф.-м.н., профессор** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно), **Гаевская С. Г., судебный эксперт** (Ривнэнский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины), **Потапчук А. В., старший судебный эксперт** (Ривнэнский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины), **Куба В. В., старший преподаватель** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно), **Соляк Л. В., старший преподаватель** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (ОЭДФК) НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ**

Методом непрерывного дозирования NaOH исследовано влияние ОЭДФК на кристаллизацию карбоната кальция. На основе потенциометрических измерений pCa и pH установлено, что зависимость максимальных значений производных  $d(pCa)/dt$  от pH являются показателями эффективности действия ингибиторов солевых отложений. Полученные результаты согласуются с результатами граvimетрических исследований.

**Ключевые слова:** ингибиторы солевых отложений, кристаллизация карбоната кальция, потенциометрия.

---