



DOI: 10.22034/ijche.2021.281842.1105



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.120.5.5

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Evaluation the Performance of Polymeric- Antiscaling Inhibitors Using Chemical Method of Bulk Solution in ASTM D1141 Standard Solution

Z. Madihi¹, R. Arefinia^{2*}

1- B. Sc. in Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

Email: arefinia@um.ac.ir

Abstract

Scaling formation in industrial or domestic installations is an important economic and technical problem. In this study, the percentage of calcium carbonate deposition in the solution based on ASTM D1141 at different LSIs was investigated by using the chemical method. It was revealed that at LSI values greater than 1.8, the probability of CaCO₃ deposition is considerably increased. Therefore, at LSI = 2.2 the effect of concentration of different green-scaling inhibitors including homopolymers, copolymers and terpolymers on the CaCO₃ deposition process was investigated by chemical analysis method and the optimal concentration of scaling inhibitors was determined. For the inhibitors of polyacrylic acid homopolymer (PAA), poly maleic acid homopolymer (PMA), poly acrylic acid: 2-acrylamido-2- methylpropane sulfonic acid copolymer (AA/AMPS) and poly acrylic acid:2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid: t-butyl acrylamide terpolymer (AA/AMPS/TBAA), the optimal inhibitory concentration was obtained at 5, 5, 2 and 2 ppm concentration, respectively by the chemical method of bulk analysis.

Received: 18 April 2021

Accepted: 7 August 2021

Page Number: 60-69

Keywords:

Scaling,
Calcium Carbonate,
Bulk Solution,
Scaling Inhibitor

Please Cite this Article Using:

Madihi ,Z., Arefinia, R., "Evaluation the Performance of Polymeric- Antiscaling Inhibitors Using Chemical Method of Bulk Solution in ASTM D1141 Standard Solution", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 120, pp. 60-69, In Persian, (2022).



بررسی عمل کرد بازدارنده‌های بسپاری ضد رسوب با استفاده از روش شیمیایی توده سیال در محلول استاندارد ASTM D1141

زهرا مدیحی^۱، رضا عارفی‌نیا^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

پیام نگار: arefinia@um.ac.ir

چکیده

تشکیل رسوب در تأسیسات صنعتی یا خانگی یک مشکل مهم اقتصادی و فنی است. در این مطالعه، درصد رسوب کلسیم کربنات در محلول مبتنی بر استاندارد ASTM D1141 در مقادیر مختلف شاخص اشباع لانگلیس (LSI) با روش شیمیایی بررسی شد. نتایج نشان داد که احتمال تشکیل رسوب در LSI‌های بزرگتر از ۱/۸ به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد؛ از همین رو در LSI برابر با ۲/۲ اثر غلظت بازدارنده‌های مختلف رسوبی سبز از جمله هموسپارها، کوبسپار و ترسپار روی رسوب‌گذاری $CaCO_3$ با استفاده از روش ارزیابی شیمیایی توده سیال بررسی و غلظت بهینه تعیین شد. غلظت بهینه بازدارنده‌های ضد رسوب با استفاده از روش شیمیایی توده سیال به‌ترتیب برای بازدارنده‌های هموسپار پلی‌اکریلیک اسید^۱ (PAA)، پلی‌مالئیک اسید^۲ (PMA)، کوبسپار پلی (اکریلیک اسید-کو-۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید)^۳ (AA/AMPS) و ترسپار پلی (اکریلیک اسید-۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید- ترشیو بوتیل اکریل آمید)^۴ (AA/AMPS/TBAA) به‌ترتیب در غلظت‌های ۵، ۲ و ۲ ppm به دست آمد.

کلیدواژه‌ها:

رسوب،
کلسیم کربنات،
توده سیال،
بازدارنده رسوبی

* مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

مدیحی، ز.، عارفی‌نیا، ر.، "بررسی عمل کرد بازدارنده‌های بسپاری ضد رسوب با استفاده از روش شیمیایی توده سیال در محلول استاندارد ASTM D1141"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۰، صص. ۶۹-۶۰، (۱۴۰۱).

1. Poly Acrylic Acid

2. Poly Maleic Acid

3. Poly(Acrylic Acid-Co- 2-Acryl Amido-2- Methyl Propane Sulfonic Acid)

4. Poly(Acrylic Acid-2-Acryl Amido-2-Methyl Propane Sulfonic Acid- t-Butyl Acryl Amide)

۱. مقدمه

پدیده رسوب‌گذاری در فرایندهای صنعتی باعث مشکلات اقتصادی و فنی بسیاری می‌شود. انسداد کامل یا جزئی لوله‌ها، شیرها و فیلترها از جمله این مشکلات است که منجر به کاهش نرخ جریان، انتقال حرارت و همچنین نشستی لوله‌ها می‌شود [۱]. کلسیم کربنات رایج‌ترین نوع رسوب است که در شکل‌های متفاوتی مانند مکعبی با نام کلسیت^۱، سوزنی شکل با نام آراگونیت^۲ و شش‌ضلعی با نام واتریت^۳ تشکیل می‌شود [۱ و ۲]. روش توده سیال یک روش شیمیایی رایج و همگن برای تهیه یک محلول فوق اشباع و ارزیابی رسوب کلسیم کربنات است که در آن رسوب‌گذاری در توده محلول اتفاق می‌افتد و رسوب‌ها در ته ظرف آزمایش ته‌نشین می‌شوند. محققان مختلف رابطه ریاضی بین دی‌اکسید کربن، بی‌کربنات کلسیم و کربنات کلسیم را، برای تعیین شاخص فوق اشباعیت مطالعه کرده‌اند که شاخص اشباع لانگلیر^۴ (LSI) برای بیان این ارتباط به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود [۱]:

$$LSI = pH - pH_s \quad (1)$$

در رابطه (۱)، pH و pH_s به ترتیب pH واقعی آب و pH محلول اشباع از کلسیم کربنات است که از روابط (۲) تا (۶) حساب می‌شود [۱]:

$$pH_s = (9.3 + A + B) - (C + D) \quad (2)$$

$$A = (\log[TDS] - 1) / 10 \quad (3)$$

$$B = -13.12 \times \log(^{\circ}C + 273) + 34.55 \quad (4)$$

$$C = \log[Ca^{2+} \text{ as } CaCO_3] - 0.4 \quad (5)$$

$$D = \log[\text{alkalinity as } CaCO_3] \quad (6)$$

در رابطه بالا مشخصه TDS^۵ بیانگر کل جامد محلول در آب است که در این تحقیق با توجه به طراحی محلول شامل مجموع یون‌های کلسیم، بی‌کربنات و بی‌کربنات است.

طبق رابطه (۱) اگر LSI مثبت باشد آب از کلسیم کربنات فوق اشباع است و رسوب تشکیل می‌شود و اگر LSI منفی باشد آب تمایل دارد کلسیم کربنات را حل کند و بدین ترتیب، رسوب‌گذاری اتفاق نمی‌افتد. یکی از مؤثرترین روش‌ها برای جلوگیری از تشکیل رسوب، افزودن بازدارنده‌های شیمیایی به آب‌هایی است که توان رسوب‌گذاری دارند. بازدارنده رسوبی یک ماده شیمیایی است که می‌تواند تشکیل رسوب کلسیم کربنات را کاهش دهد یا به تأخیر اندازد [۳ و ۱]. برای محاسبه درصد بازدارندگی بازدارنده‌ها از رابطه (۷) استفاده می‌شود.

$$\% \eta = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (7)$$

در رابطه (۷)، مشخصه m₁ غلظت اولیه کلسیم، m₂ غلظت نهایی کلسیم در حضور بازدارنده و m₀ غلظت نهایی کلسیم در غیاب بازدارنده است [۴]. در حالت کلی، عمل‌کرد بازدارندگی بازدارنده‌ها تحت تأثیر عوامل مختلفی است که ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی یکی از مهم‌ترین این عوامل است. نتیجه یک تحقیق علمی نشان می‌دهد که بازدارنده‌های دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل عمل‌کرد بازدارندگی بهتری نسبت به سایر بازدارنده‌ها دارند [۵]. از طرفی اگرچه گروه‌های کربوکسیلیک اسید ریخت‌شناسی بلور را تغییر می‌دهند و رشد بلور را کند می‌کنند؛ اما وجود آن‌ها به‌تنهایی ممکن است پراکندگی کمی را نشان دهد و بر عمل‌کرد بازدارنده تأثیر بگذارد. وجود گروه‌های اتر و اسید سولفونیک به دلیل خاصیت آب‌دوست بودن آن‌ها باعث افزایش خاصیت پراکندگی بازدارنده‌ها می‌شود؛ بنابراین استفاده از کوبسپارها یا تریسپارها به‌عنوان بازدارنده که دارای گروه‌های عاملی مختلف هستند، درصد بازدارندگی بالاتری را در مقابل تشکیل رسوب نشان می‌دهد [۶].

با پیشرفت شیمی سبز، استفاده از بازدارنده‌های بسیاری که دارای

1. Calcite
2. Aragonite
3. Vaterite
4. Langelier Saturation Index

5. Total Dissolved Solid

با توجه به اهمیت محلول و اجزای شرکت‌کننده بر عمل کرد بازدارنده‌های بسیاری، تکرارپذیری این نتایج در شرایط مختلف برای محققان دیگر احتمالاً وجود ندارد. علاوه بر این، مثبت بودن مقدار LSI نمی‌تواند به تنهایی معیاری برای لزوم تشکیل رسوب باشد؛ چنان که برخی از محققان تشکیل رسوب را در مقادیر حدود ۲/۵ برای این مشخصه گزارش کرده‌اند [۱]. یکی از اهداف مهم این تحقیق، تعیین دقیق مقداری از LSI است که در آن رسوب‌گذاری کلسیم کربنات برای محلول استاندارد ASTM D1141 اتفاق می‌افتد. سپس، از این مقدار LSI برای طراحی محلولی دارای قابلیت رسوب‌گذاری، در بررسی عمل کرد بازدارنده‌های دوست‌دار محیط زیست، استفاده شد. علاوه بر این، رسوب‌گذاری کلسیم کربنات در حضور بازدارنده‌های سبب PMA، PAA، AA/AMPS و AA/AMPS/TBAA بررسی و مقایسه قرار می‌شود.

۲. روش کار

برای ارزیابی فرایند رسوب‌گذاری کلسیم کربنات، محلول‌های مورد استفاده در این آزمایش (محلول‌های نمونه)، با مقدار LSI‌های متفاوت و بر اساس استاندارد ASTM D1141 که معادل با ۰/۲ بی‌کربنات سدیم (NaHCO_3) و ۱/۱۶ gr/L کلرید کلسیم (CaCl_2) و نسبت یون بی‌کربنات و کلسیم موجود در این استاندارد که برابر با ۰/۲۳ است، تهیه شدند. برای جلوگیری از تشکیل رسوب، بازدارنده‌های PMA، PAA، AA/AMPS و AA/AMPS/TBAA که دارای وزن مولکولی تقریباً یکسان و به‌طور متوسط حدود ۲۵۰۰ gr/mol هستند، به نمونه افزوده شدند. هم‌چنین برای تعیین درصد بازدارندگی با استفاده از روش توده سیال، از دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید^۳ (EDTA)، اریوکروم بلاک‌تی^۴ و آمونیوم کلراید^۵ استفاده شد. در این پژوهش بی‌کربنات سدیم و کلرید کلسیم از شرکت مرک آلمان، EDTA از شرکت شارلو فرانسه، اریوکروم بلاک‌تی و آمونیوم کلراید از شرکت مجلی و بازدارنده‌ها از شرکت فالیزان تصفیه، تهیه شدند که مشخصات شیمیایی آن‌ها در جدول (۱) ارائه شده است.

گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلیک اسید ($-\text{COOH}$)، سولفونات ($-\text{SO}_3\text{H}$) و کربوکسی آمید ($-\text{CONH}$) هستند به دلیل برخی از ویژگی‌های مفید مانند کم‌هزینه بودن و سازگاری با محیط زیست رو به افزایش است [۶]. ژانگ و همکاران [۷] درصد بازدارندگی رسوب کلسیم فسفونات را برحسب غلظت‌های متفاوت از بازدارنده‌های هوموسپار PAA، کوبسپار AA/AMPS و تریسپار AA/AMPS/HPA^۱ در سامانه‌های خنک‌کننده آب با استفاده از روش توده سیال بررسی کردند و نشان دادند که درصد بازدارندگی به ترتیب برای هوموسپار و تریسپار، کمترین و بیشترین مقدار را دارد و برای کوبسپار بین این دو مقدار است. امجد و همکاران [۵] با مطالعه بر روی هومو و کوبسپارهای مختلف در محلول آبی برای رسوب‌های کلسیم کربنات و گچ^۲ نشان دادند که با جایگزینی گروه‌های کربوکسیل با گروه‌های آمیدی و پیرول عمل کرد بازدارندگی کاهش می‌یابد. کاروالو و همکاران [۸] در تحقیقات خود از برخی کوبسپارهای یونی برای جلوگیری از رسوب سولفات باریم استفاده کردند و نشان دادند که درصد بازدارندگی بسپارهای حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید، سولفونات و آکریل آمید ($-\text{CONH}_2$) نسبت به آن‌هایی که فقط حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید و آکریل آمید هستند، درصد بازدارندگی بالاتری در برابر جلوگیری از رسوب سولفات باریم دارند. این رفتار می‌تواند به اثر هم‌افزایی گروه‌های کربوکسیلیک اسید مرتبط باشد که با یون‌های باریم و آکریل آمید پیوند تشکیل می‌دهند. یانگ و همکاران [۹] نیز در تحقیقات خود از یک تریسپار دوست‌دار محیط زیست برای جلوگیری از رسوب CaCO_3 استفاده و مشاهده کردند که تریسپار نسبت به کوبسپار و هوموسپار عمل کرد بازدارندگی بهتری دارد. در تحقیق قبلی، اثر بازدارنده‌های مختلف بسیاری با استفاده از روش الکتروشیمیایی، بررسی و با روش شیمیایی با استفاده از افزایش pH محلول مقایسه شد [۶].

اگرچه تحقیقات مختلفی در زمینه استفاده از روش شیمیایی برای ارزیابی عمل کرد بازدارنده‌های ضد رسوب انجام شده است؛ اما یکی از مشکلات این تحقیقات، استفاده نکردن از یک محلول استاندارد و طراحی سامانه رسوبی با استفاده از مشخصه مهم LSI است.

3. Di-Sodium Ethylenediaminetetraacetic Acid
4. Eriochrome Black T
5. Ammonium Chloride

1. Acrylic Acid/2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid/2-Hydroxypropylacrylate Terpolymer
2. Gypsum

جدول ۱. ساختار شیمیایی بازدارنده‌ها.

Table 1. Chemical structure of inhibitors.

Inhibitor Polymeric	Structure	Solid Content %
poly maleic acid	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \right]_n$	50
poly acrylic acid	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array} \right]_n$	30
poly acrylic acid: 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid	$\begin{array}{c} \text{---(CH}_2\text{---CH)}_n\text{---(CH}_2\text{---CH)}_m\text{---} \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{CO} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	43
poly acrylic acid: 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid: t-butyl acrylamide	$\begin{array}{c} \text{---(CH}_2\text{---CH)}_n\text{---(CH}_2\text{---CH)}_m\text{---(CH}_2\text{---CH)}_p\text{---} \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH} \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C---C---CH}_3 \quad \text{H}_3\text{C---C---CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	44

فرمول‌های مربوط به تیتراسیون، مقدار یون کلسیم محلول در نمونه حساب شد.

۳. نتایج و بحث‌ها

۳-۱ اثر غلظت یون کلسیم بر رسوب‌گذاری کلسیم کربنات

برای بررسی اثر غلظت یون کلسیم از مشخصه‌های مختلفی استفاده می‌شود که ضریب LSI یکی از مهم‌ترین این مشخصه‌هاست و مقدار آن طبق رابطه (۱) تعریف می‌شود. در این تحقیق اثر غلظت یون کلسیم در LSI‌های مختلف و در بازه ۱/۲ تا ۲/۴ روی رسوب‌گذاری کلسیم کربنات در دمای ۲۵ درجه سلسوس، pH برابر با ۸/۲ بر اساس نسبت استاندارد ASTM D1141 و بعد از ۲۴ ساعت از

برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون کلسیم با استفاده از روش ارزیابی توده سیال، از تیتراسیون بر اساس استاندارد NACE TM0374 استفاده شد [۱۰]. بدین منظور، بعد از ۲۴ ساعت که سامانه پایدار شد، حجم مشخصی از توده محلول درون ظرف آزمایش با پیپت خارج و درون ارلن ریخته شد. البته باید سعی شود که پیپت به مکان‌های تشکیل رسوب مثل سطح محلول، بدنه و کف ظرف تماس نداشته باشد. سپس به نمونه درون ارلن، دو تا سه قطره شناساگر اریوکروم‌بلاکتی و یک میلی‌لیتر بافر آمونیوم کلراید برای تنظیم pH محلول در مقدار ۱۰ اضافه شد، که سبب تغییر رنگ شناساگر به قرمز شد. در انتها با استفاده از محلول EDTA با غلظت ۰/۰۱ مولار تا رسیدن به رنگ آبی محلول تیترا شد. در پایان با استفاده از

انتخاب شده است.

ذکر این نکته مناسب است که مشخصه LSI که در رابطه (۱) ارائه شد، بر اساس pH اشباع (pH_s) کلسیم کربنات تعریف می‌شود که به لحاظ نظری pH_s برای محلول‌های مختلف مقداری است که از کلسیم کربنات اشباع می‌شود. اگر pH محلول بیشتر از pH_s باشد، LSI مثبت است و رسوب‌گذاری کلسیم کربنات ممکن است رخ دهد ولی در LSI بیشتر از ۲/۵ که معادل ضریب اشباع کلسیت است احتمال تشکیل رسوب بسیار قوی است [۱]. نتایج به دست آمده در شکل (۱) نشان می‌دهد که احتمال تشکیل رسوب در LSI‌های بیشتر از ۱/۸ افزایش می‌یابد. با توجه به این که این مقادیر تقریبی است و برای هر سامانه‌ای ممکن است متفاوت باشد؛ در اینجا ضریب اشباع کلسیت ۱/۸ است. البته تاکنون تحقیقی در رابطه با بررسی اثر LSI روی درصد ته‌نشینی کلسیم کربنات در منابع علمی گزارش نشده است.

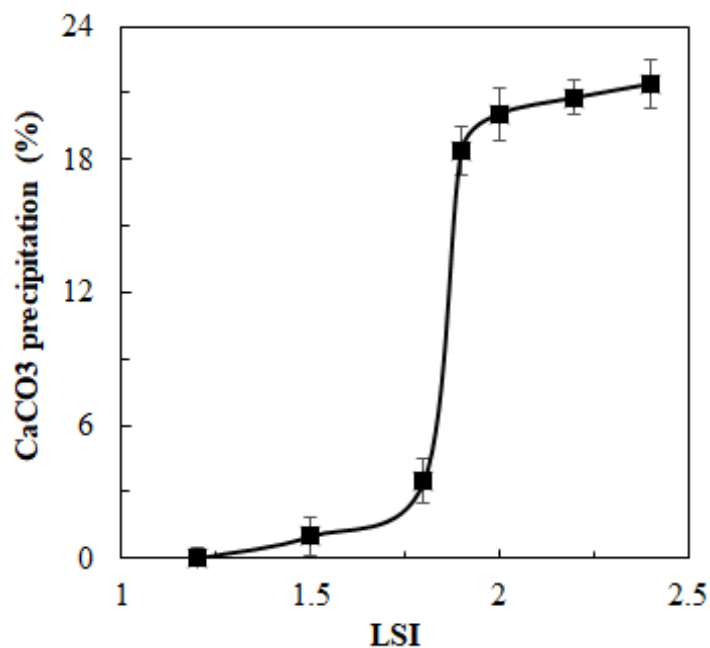
زمان غوطه‌وری بررسی شد و درصد ته‌نشینی کلسیم کربنات در شکل (۱) ارائه شده است.

مقدار درصد ته‌نشینی در این نمودار با استفاده از رابطه (۸) حساب شده است.

$$\%CaCO_3 = \frac{(Ca_f^{2+} - Ca_i^{2+})}{Ca_i^{2+}} \times 100 \quad (8)$$

در رابطه (۸) Ca_i^{2+} غلظت یون کلسیم اولیه و Ca_f^{2+} غلظت یون کلسیم بعد از ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری است [۱۱].

نتایج شکل (۱) نشان می‌دهد که در محدوده LSI‌های بین ۱/۲ تا حدود ۱/۸ با افزایش مقدار LSI، درصد ته‌نشینی به مقدار کمی افزایش می‌یابد؛ اما در LSI‌های بزرگتر از ۱/۸ درصد ته‌نشینی به طور ناگهانی افزایش می‌یابد و بعد از آن تا LSI برابر ۲/۴ تقریباً ثابت می‌ماند؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در مقدار LSI حدوداً برابر ۱/۸ شروع رسوب‌گذاری کلسیم کربنات در شرایط



شکل ۱. تغییرات درصد ته‌نشینی رسوب کلسیم کربنات بر حسب شاخص اشباع لانگلیز برای محلول برحسب استاندارد ASTM D1141 در pH برابر با ۸/۲، بعد از ۲۴ ساعت زمان غوطه‌وری و دمای ۲۵ درجه سلسیوس.

Figure 1. Variation of the precipitation percentage of calcium carbonate scaling with LSI for the solution prepared according to ASTM D1141 at pH= 8.2 and 25 °C, after 24 h immersion.

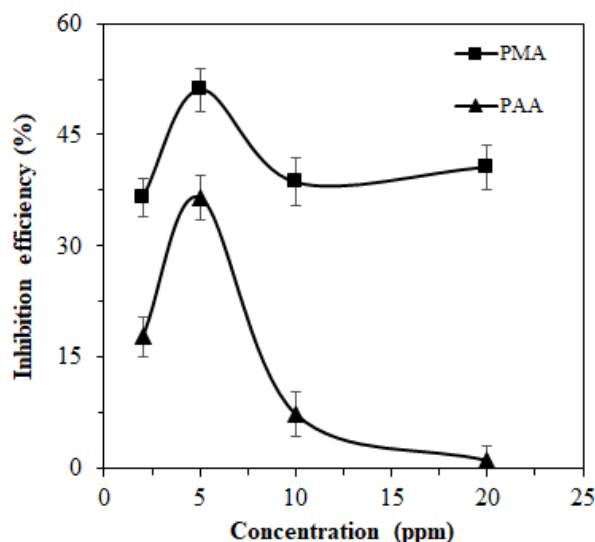
۲-۳ اثر غلظت هموسپارهای پلی‌مالئیک و پلی‌اکریلیک

اسید بر رسوب‌گذاری

برای ارزیابی اثر غلظت بازدارنده‌های هموسپاری: پلی‌مالئیک اسید (PMA) و پلی‌اکریلیک اسید (PAA)، محلولی با LSI برابر ۲/۲ (با توجه به نتایج قسمت قبل که ته‌نشینی کلسیم کربنات در این شرایط اتفاق می‌افتد) و بر اساس نسبت محلول استاندارد ASTM D1141 در دمای ۲۵ درجه سلسوس و pH برابر با ۸/۲ و در غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm از بازدارنده‌ها تهیه شد. بعد از ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری درصد بازدارندگی با تیتراسیون و با استفاده از رابطه (۷) حساب شد که نتایج در شکل (۲) آمده است. شکل (۲) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت بازدارنده‌های PMA و PAA از ۲ تا ۵ ppm، درصد بازدارندگی برای هر دو بازدارنده افزایش می‌یابد و در غلظت ۵ ppm بیشترین مقدار را دارد. سپس تا غلظت ۲۰ ppm درصد بازدارندگی کاهش می‌یابد؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که غلظت ۵ ppm، غلظت بهینه بازدارندگی است. درصد بازدارندگی برای هر دو هموسپار PMA و PAA در این غلظت، به ترتیب ۵۱ و ۳۷ درصد است؛ البته در تمام غلظت‌ها، بازدارنده PMA درصد بازدارندگی بالاتری نسبت به PAA دارد؛ بنابراین می‌توان گفت که احتمالاً بازدارنده بهتری است. وجود دو گروه

عاملی کربوکسیل در ساختار شیمیایی PMA نسبت به یک گروه کربوکسیل در ساختار شیمیایی PAA احتمالاً سبب بازدارندگی بهتر این بازدارنده شده است.

کاهش رسوب کلسیم کربنات در این روش، با سازوکار اثر کی‌لیت‌سازی^۱ بیان می‌شود؛ در این سازوکار، گروه‌های کربوکسیل موجود در بازدارنده‌های PMA و PAA با یون Ca^{2+} تشکیل همفات می‌دهند و از این رو باعث کاهش فوق‌اشباعیت این یون می‌شوند. با افزایش غلظت بازدارنده تا غلظت بهینه (که در اینجا ۵ ppm است) کی‌لیت‌ها بیشتر می‌شود و بدین ترتیب درصد بازدارندگی نیز افزایش می‌یابد. پس از مقدار بهینه تمام یون‌های کلسیم به کی‌لیت تبدیل می‌شود و دیگر یون کلسیمی در محلول وجود ندارد تا با گروه‌های عاملی پیوند تشکیل دهد؛ بنابراین افزایش غلظت بازدارنده، منجر به لخته‌شدن یا تجمع بازدارنده به وسیله اثر قطبی گروه‌های عمل‌کردی و در نهایت کاهش درصد بازدارندگی می‌شود [۵، ۱۲]. هم‌چنین برای اثبات این فرضیه و محاسبه و مقایسه غلظت یون‌های کلسیم و گروه‌های کربوکسیلیک در محلول، نیاز به تجهیزات پیشرفته‌ای است که می‌تواند پیشنهاد خوبی برای کار بعدی باشد.



شکل ۲. اثر غلظت بازدارنده‌های هموسپاری پلی‌اکریلیک اسید و پلی‌مالئیک اسید بر درصد بازدارندگی برای محلول با شاخص اشباع لانتکلیر برابر ۲/۲، pH برابر ۸/۲ و دمای ۲۵ درجه سلسوس.

Figure 2. Effect of PAA and PMA homopolymeric inhibitors concentration on the inhibition efficiency in solution with LSI = 2.2, pH = 8.2 and 25 °C.

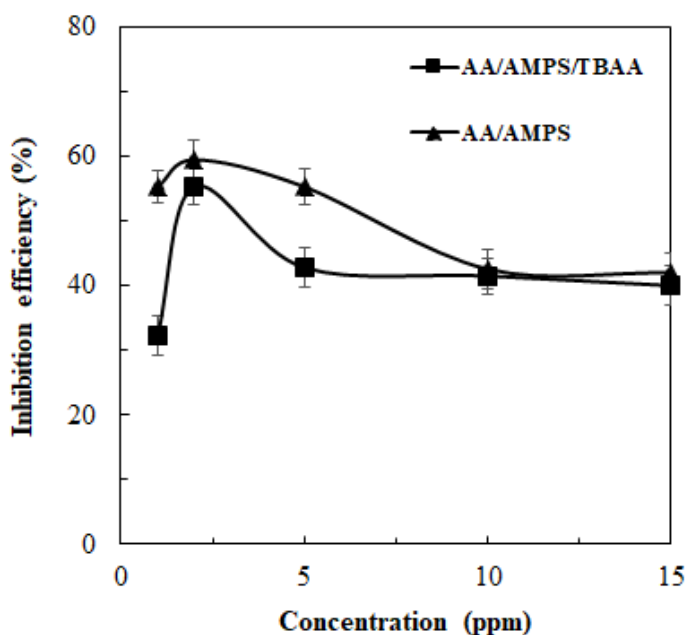
غلظت ۲ ppm به دست آمده است نشان می‌دهد که ۲ ppm غلظت بهینه است.

ساختار شیمیایی دو بازدارنده AA/AMPS و AA/AMPS/TBAA شامل گروه‌های کربوکسیل، آمید و سولفونیک اسید است؛ لذا با سازوکار اثر کی‌لیت‌سازی مانع از تشکیل رسوب می‌شوند. این گروه‌های فعال می‌توانند در محلول، با یون کلسیم پیوند دهند و روی سطح رسوب جذب شوند و در نتیجه باعث کاهش فوق اشباعیت یون‌های کلسیم شوند [۱۲]. هم‌چنین گروه سولفونیک در ساختار کوبسپار و ترسپار به علت ویژگی آب‌دوستی، باعث افزایش حلالیت بازدارنده بسیاری و پایداری ذرات رسوب در محلول می‌شود و پراکندگی خوبی را ایجاد می‌کند. وجود گروه آمید نیز باعث می‌شود که از رشد رسوب کاسته شود؛ علت این امر خاصیت نسبتاً بالای الکترون‌گاتیوی آن است که با یون‌های کلسیم واکنش می‌دهد. علاوه بر آن گروه آمید با هر دو گروه کربوکسیلیک و سولفونیک اثر هم‌افزایی ایجاد می‌کند و باعث افزایش عمل کرد این گروه‌های عاملی می‌شود [۱۳، ۶].

۳-۳ اثر غلظت کوبسپار AA/AMPS بر رسوب‌گذاری

برای بررسی اثر غلظت کوبسپار پلی (اکریلیک اسید-کو-۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید) (AA/AMPS) و ترسپار پلی (اکریلیک اسید-۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید- ترشیو بوتیل اکریل آمید) (AA/AMPS/TBAA)، محلولی با LSI برابر ۲/۲ و بر اساس نسبت محلول استاندارد ASTM D1141 در دمای ۲۵ درجه سلسوس، pH برابر ۸/۲ و در غلظت‌های ۱، ۲، ۵، زمان غوطه‌وری درصد بازدارندگی با توجه به رابطه (۷) و روش سنجش شیمیایی توده سیال حساب شد که نتایج در شکل (۳) ارائه شده است.

شکل (۳) نشان می‌دهد که برای هر دو بازدارنده AA/AMPS و AA/AMPS/TBAA درصد بازدارندگی با افزایش غلظت از ۱ تا ۲ ppm افزایش می‌یابد و در غلظت ۲ ppm به بیشترین مقدار ممکن می‌رسد و بعد از آن کم می‌شود؛ بنابراین بالاترین درصد بازدارندگی که بعد از ۲۴ ساعت زمان غوطه‌وری برای هر دو بازدارنده در



شکل ۳. اثر غلظت بازدارنده‌های ضد رسوب پلی (اکریلیک اسید-کو-۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید) و پلی (اکریلیک اسید-۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید- ترشیو بوتیل اکریل آمید) بر درصد بازدارندگی برای محلول با شاخص اشباع لانگلیس ۲/۲، pH برابر ۸/۲ و دمای ۲۵ درجه سلسوس.

Figure 3. Effect of AA/AMPS and AA/AMPS/TBAA inhibitors concentration on the inhibition efficiency in solution with LSI = 2.2, pH = 8.2 and 25 °C.

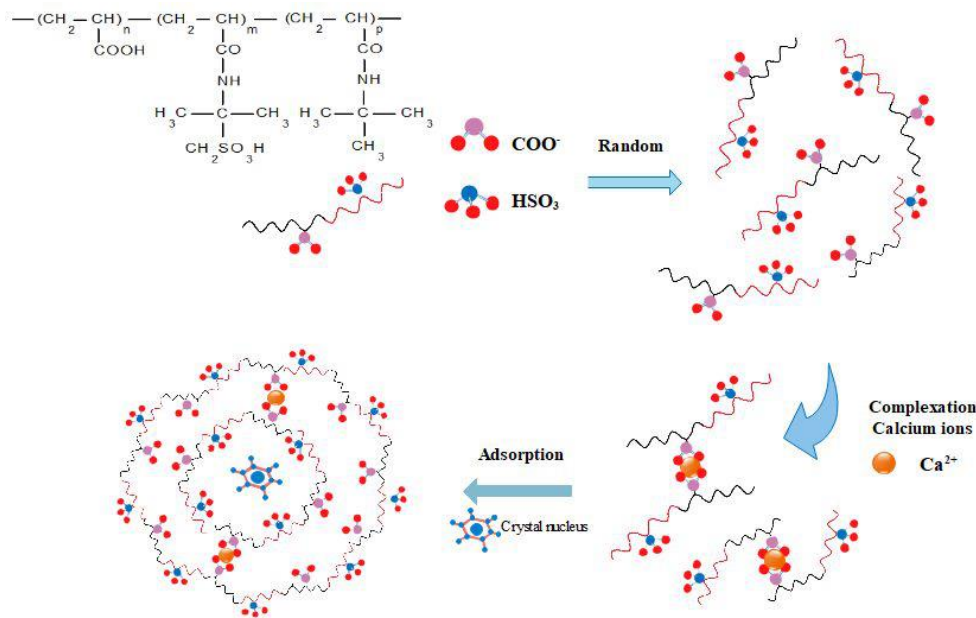
انعطاف‌پذیری بازدارنده در محلول کم می‌شود و در نتیجه درصد بازدارندگی نیز کاهش می‌یابد [۶].

شکل (۴) طرحواره‌ای را از تشکیل هم‌تافت بین یون کلسیم و گروه‌های عاملی بازدارنده بسیاری AA/AMPS/TBAA بر اساس کارهای قبلی [۶] نشان می‌دهد.

۴. نتیجه‌گیری

با استفاده از روش شیمیایی توده سیال مشخص شد که رسوب کلسیم کربنات در محلول استاندارد ASTM D1141 در LSI‌های بیشتر از ۱/۹ تشکیل می‌شود و امکان تشکیل رسوب در مقادیر کمتر وجود ندارد. از این محلول برای بررسی اثر غلظت بر بازدارندگی رسوبی بازدارنده‌های بسیاری دوست‌دار محیط زیست بررسی شد. نتایج نشان داد که درصد بازدارندگی با استفاده از روش ارزیابی شیمیایی توده سیال، تا یک غلظت مشخص (غلظت بهینه) افزایش و سپس کاهش می‌یابد که دلیل آن افزایش کی‌لیت‌ها و سپس کاهش کی‌لیت در محیط به‌علت فقدان یون کلسیم کافی در محلول برای تشکیل کی‌لیت است.

در غلظت ۲ ppm درصد بازدارندگی برای بازدارنده کوبسپار و تربسپار به ترتیب ۵۹ و ۵۵ درصد است؛ که نسبت به مقادیر درصد بازدارندگی گفته شده در قسمت قبل برای هر دو هموبسپار PMA و PAA، مقادیر بیشتری است. البته برای این دو بازدارنده، مقدار غلظت بهینه نیز کمتر از مقدار آن برای هموبسپارها (۵ ppm) است. علت این امر را می‌توان به وجود گروه‌های عاملی مختلف در ساختار کوبسپار و تربسپار نسبت داد. اگرچه گروه‌های کربوکسیلیک، ریخت‌شناسی بلور را تغییر می‌دهند و رشد آن را کم می‌کنند؛ اما به‌تنهایی ممکن است پراکندگی کمی را نشان دهند و بر عمل‌کرد بازدارنده تأثیر بگذارند. از طرفی گروه عاملی سولفونیک اسید که دارای ضریب تفکیک‌پذیری اسیدی^۱ بالاتری نسبت به کربوکسیلیک اسید است در آب کاملاً محلول است؛ بنابراین استفاده از کوبسپارها یا تربسپارها به‌عنوان بازدارنده که دارای گروه‌های عاملی مختلف هستند، درصد بازدارندگی بالاتری را در مقابل تشکیل رسوب نشان می‌دهند. همچنین اگرچه افزایش تعداد گروه‌های عاملی نقش بسزایی در افزایش درصد بازدارندگی دارد؛ اما باید به این نکته توجه کرد که با افزایش طول زنجیره بسیاری انحلال‌پذیری و



شکل ۴. طرحواره سازوکار بازدارندگی تربسپار پلی (اکریلیک اسید-۲-اکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید- ترشیو بوتیل اکریل آمید) روی رسوب کلسیم کربنات [۶].

Figure 4. Schematic of the inhibition mechanism of poly acrylic acid:2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid: t-butyl acrylamide terpolymer on the calcium carbonate precipitation [6].

- [7] Zhang, B., Zhang, L., Li, F., Hu, W., Hannam, P. M., "Testing the formation of Ca-phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphonate precipitates and CaCO₃ scale inhibitor in simulated cooling water". *Corrosion science*, 52(12), pp. 3883-3890, (2010).
- [8] Carvalho, S., Palermo, L., Boak, L., Sorbie, K., Lucas, E. F., "Influence of terpolymer based on amide, carboxylic, and sulfonic groups on the barium sulfate inhibition". *Energy & Fuels*, 31(10), pp. 10648-10654, (2017).
- [9] Yang, L., Yang, W., Xu, B., Yin, X., Chen, Y., Liu, Y., Ji, Y., Huan, Y., "Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor". *Desalination*, 416, pp. 166-174, (2017).
- [10] TM0374, N. A. C. E., "Standard Test Method Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems), Houston: NACE, (2001).
- [11] Pernot, B., Euvrard, M., Simon P., "Effects of iron and manganese on the scaling potentiality of water". *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 47(1), pp. 21-29, (1998).
- [12] Zhang, Y., Jihuai, W., Sancun, H., Minghua, L., "Synthesis and inhibition efficiency of a novel quadripolymer inhibitor". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15(4), pp. 600-605, (2007).
- [13] Amjad, Z., "Effect of surfactants on gypsum scale inhibition by polymeric inhibitors". *Desalination and Water Treatment*, 36(1-3), pp. 270-279, (2011).
- غلظت بهینه برای چهار بازدارنده بسیاری شامل: PAA، PMA، AA/AMPS و AA/AMPS/TBAA، به‌ترتیب برابر ۵، ۵، ۲ و ۲ ppm است. همچنین عمل‌کرد بازدارندگی بهتر کوپسپار و ترپسپار نسبت به همو بسپارهای PAA و PMA به‌دلیل تنوع گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی آن‌ها- که شامل گروه‌های کربوکسیل، آمید و اسید سولفونیک هستند- نسبت به تنها گروه کربوکسیلیک اسید در ساختار همو بسپارهاست.

مراجع

- [1] Shreir, L. L., Cottis, R. A., "Shreir's Corrosion". 4th ed, Elsevier Science, London, Vol. 2, pp. 968, (2010).
- [2] Gabrielli, C., Maurin, G., Poindessous, G., Rosset, R., "Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process". *Journal of Crystal Growth*, 200(1-2), pp. 236-250, (1999).
- [3] Macadam, J., Parsons, S., "Calcium carbonate scale control, effect of material and inhibitors". *Water Science and Technology*, 49(2), pp. 153-159, (2004).
- [4] Shen, Z., Li, J., Xu, K., Ding, L., Ren, H., "The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) on the crystal of calcium carbonate". *Desalination*, 284, pp. 238-244, (2012).
- [5] Amjad, Z., Koutsoukos, P. G., "Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications". *Desalination*, 335(1), pp. 55-63, (2014).
- [6] Kamali, S., Arefinia, R., "Effect of PAAT as an Environmentally Friendly Terpolymer on the Scale Inhibition of CaCO₃ in Artificial Seawater: Chemical and Electrochemical Study". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2), pp. 627-635, (2019).