

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΘΕΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ
ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΟΛΗ ΤΗΣ
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ Ζ. ΤΖΑΓΚΑΡΑΚΗ

Χημικός Μηχανικός

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ, ΕΥΡΙΠΙΔΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΥ, ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΗΛΙΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012

Αφιερωμένο
στους γονείς μου Ζαχαρία και Καλλιρρόη
στο σύζυγό μου Θανάση
και στο γιο μου Κωνσταντίνο

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, Αναπληρωτή Καθηγητή Τμήματος Χημείας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και μου ανέθεσε το ενδιαφέρον θέμα της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Η πολύτιμη καθοδήγησή του και η αμέριστη συμπαράστασή του σε όλα τα στάδια της εργασίας απέβησαν καθοριστικές για την εκπόνησή της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον κ. Σπυρίδων Κορνήλιο Υπεύθυνο του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, την κ. Ειρήνη Γεωργάκη Υπεύθυνη του Εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας Νερών & Λυμάτων του Γενικού Τμήματος του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Κρήτης και την κ. Αλεξάνδρα Σιάκουλη – Γαλανοπούλου Υπεύθυνη του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ευριπίδη Στεφάνου Καθηγητή του Τμήματος Χημείας (Τομέα Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας) και Πρύτανη του Πανεπιστημίου Κρήτης και τον κ. Κωνσταντίνο Μήλιο, Επίκουρο Καθηγητή Τμήματος Χημείας (Τομέα Ανόργανης Χημείας) του Πανεπιστημίου Κρήτης για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος θα ήταν παράληψη να μην ευχαριστήσω τους φοιτητές του Εργαστηρίου Μηχανικής Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων (Σεμίνα Α., Ζαφειρία Α., Μάγια Π., Κωστή Π., Μελίνα Π., Ιωάννα Α., Δημήτρη Μ., Δημήτρη Β., Αντωνία Β., Γιάννη Α., κ.ά.) για τη συνεργασία, την παρέα και τη βοήθειά τους, καθώς και τους φοιτητές του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας για τη διάθεση εξοπλισμού τους και τη συντροφιά τους.

Ευαγγελία Ζ. Τζαγκαράκη
Ηράκλειο, Δεκέμβριος 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι επικαθίσεις δυσδιάλυτων αλάτων είναι ένα αρκετά σοβαρό πρόβλημα, το οποίο παρουσιάζεται σε πολυάριθμες περιπτώσεις στη βιομηχανία. Η παρούσα ερευνητική εργασία αποτελεί τμήμα της συνεχούς προσπάθειας για αποτελεσματική παρεμπόδιση του σχηματισμού αλάτων γύψου. Δύο σημαντικοί παράμετροι διερευνήθηκαν, η επίδραση της συγκέντρωσης (υπερκορεσμός) διαλυμάτων, καθώς και η βέλτιστη δοσολογία των παρεμποδιστών που δοκιμάστηκαν σε εργαστηριακές συνθήκες. Οι τέσσερις παρεμποδιστές που εξετάστηκαν είναι οι: υδροξυφωσφονοξικό οξύ (**HPAA**), άμινο-τρις (μεθυλενοφωσφονικό) οξύ (**AMP**), υδροξυαιθυλενο 1,1 διφωσφονικό οξύ (**HEDP**), 2 φωσφονοβουτυλο 1,2,4 τρικαρβοξυλικό οξύ (**PBTC**).

Λέξεις «κλειδιά»: επικαθίσεις αλάτων, γύψος, θειικό ασβέστιο, παρεμποδιστές κρυστάλλωσης, HPAA, AMP, HEDP, PBTC.

ABSTRACT

Scale deposition of sparingly soluble salts is a severe problem that occurs in many industrial processes. The present Master Thesis is part of the on-going research for effective scale inhibition of calcium sulfate dehydrate (gypsum). Two important parameters were closely examined, supersaturation level (different solution concentrations) and scale inhibitors dosage. Four different scale inhibitors were studied under laboratory conditions, and are the following: hydroxyphosphonoacetic acid (**HPAA**), amino-tris(methylenephosphonic acid) (**AMP**), hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (**HEDP**), 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (**PBTC**).

Keywords: scale, gypsum, calcium sulfate, scale inhibitors, HPAA, AMP, HEDP, PBTC

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΤΖΑΓΚΑΡΑΚΗ ΕΥΑ

Χημικός Μηχανικός

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Διεύθυνση: Τσιριντάνηδων 42^Α, Ηράκλειο, Κρήτη
Τηλέφωνο: 2810301297
Κινητό Τηλέφωνο: 6944257456, 6946833407
e-mail: etzagkaraki@gmail.com
Ημερομηνία Γέννησης: 25 Αυγούστου 1977
Οικογενειακή Κατάσταση: Έγγαμη, ένα παιδί

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Διάρκεια: Οκτώβριος 2010 – Δεκέμβριος 2012
Εκπαιδευτικό ίδρυμα: **Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας**
Τίτλος Μεταπτυχιακού: Επιστήμες Μηχανικής Περιβάλλοντος

Διάρκεια: Οκτώβριος 2002 – Νοέμβριος 2003
Εκπαιδευτικό ίδρυμα: **Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**
Τίτλος Μεταπτυχιακού: Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης

Διάρκεια: Οκτώβριος 1995 – Ιούνιος 2002
▪ Εκπαιδευτικό ίδρυμα: **Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης**
▪ Σχολή, Τμήμα: **Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών**
▪ Τίτλος Διπλώματος: Χημικός Μηχανικός

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Διάρκεια: 01/10/2010 – 30/04/2011
Φορέας: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Γραφείο Διαμεσολάβησης
Θέση: Λειτουργία του Κέντρου Καινοτομίας Κρήτης και του Δικτύου Γραφείων Διαμεσολάβησης
Αρμοδιότητες: **Υπηρεσίες Μεταφοράς Τεχνολογίας και αξιοποίησης ερευνητικών αποτελεσμάτων**

- Παροχή υπηρεσιών καινοτομίας, μεταφοράς τεχνολογίας σε ερευνητικές ομάδες εντός του Πανεπιστημίου Κρήτης, Τεχνοβλαστούς και σε μικρομεσαίες επιχειρήσεις
- Συνεργασία με ερευνητικούς φορείς της Κρήτης

Διάρκεια: 30/03/2010 – 29/09/2010
Φορέας: ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΤΟΥΡΙΣΜΟΥ
ΚΔ' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων
Θέση: **Μηχανικός** ειδικευμένος στην αποκατάσταση & ανάδειξη μνημείων
Αρμοδιότητες:

- Φωτογραφική αποτύπωση αρχαιολογικών χώρων
- Μελέτη αποκατάστασης αρχαιολογικών χώρων

Διάρκεια: 01/09/2007 – 28/02/2009
Φορέας: Οργανισμός Βιομηχανικής Ιδιοκτησίας (ΟΒΙ)
Θέση: **Υπεύθυνη ηλεκτρονικής περιφερειακής βιβλιοθήκης Κρήτης**
Αρμοδιότητες:

- Παροχή υπηρεσιών τεχνολογικής πληροφόρησης για θέματα Διανοητικής Ιδιοκτησίας
- Επισκέψεις σε επιχειρήσεις σε όλους τους νομούς της Κρήτης
- Πραγματοποίηση παρουσιάσεων με θέμα τις Υπηρεσίες του ΟΒΙ

Διάρκεια:	29/06/06 – 31/08/2007
Φορέας:	Ενεργειακό Κέντρο Περιφέρειας Κρήτης
Θέση:	Εξωτερικός επιστημονικός συνεργάτης για την τεχνική διαχείριση, παρακολούθηση υλοποίησης ελέγχου και αποτίμηση του έργου INTERREG IIC East “Enercy’regio” – «Πρόγραμμα δράσης για την Ενίσχυση της Ενεργειακής Αποδοτικότητας και Εξοικονόμησης Πηγών Ενέργειας μέσω της Αειφόρου Αστικής Ανάπτυξης στις Ευρωπαϊκές Περιφέρειες»
Αρμοδιότητες:	<ul style="list-style-type: none"> • Συμμετοχή σε συναντήσεις εργασίας • Οργάνωση ημερίδων πληροφόρησης • Σύνταξη μελετών στα Ελληνικά και στα Αγγλικά • Δημιουργία και αποστολή ενημερωτικών δελτίων • Πραγματοποίηση παρουσιάσεων με θέμα το περιβάλλον, τις ΑΠΕ και την εξοικονόμηση ενέργειας
Διάρκεια:	12/07/2005 – 31/10/2005(ως μισθωτή), 28/06/2006 (συνεργάτης)
Επιχείρηση:	Κοκκινίδης – Πλατάκης ΑΒΕΕ (Αρτοζαχαροπλαστική – Catering)
Θέση:	Υπεύθυνη Διασφάλισης Ποιότητας
Αρμοδιότητες:	<ul style="list-style-type: none"> • Επίβλεψη, έλεγχο διαδικασιών σύμφωνα με ISO 9001:2000 και HACCP • Εκπαίδευση προσωπικού • Δειγματοληπτικός έλεγχος προϊόντων και α’ υλών
Διάρκεια:	03/06/2004 – 03/12/2004
Επιχείρηση:	Παραγωγή Γαστρονομικών Προϊόντων Α.Ε. (Fresh Gourmet S.A.)
Θέση:	Εργαζόμενη στο Τμήμα Διασφάλισης Ποιότητας
Αρμοδιότητες:	<ul style="list-style-type: none"> • Επίβλεψη και έλεγχο διαδικασιών σύμφωνα με ISO 9001:2000 και HACCP
Διάρκεια:	12/07/1999 – 16/09/1999
Επιχείρηση:	ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ Α.Ε.
Θέση:	Εκπαιδευόμενη στο πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ
Αρμοδιότητες:	<ul style="list-style-type: none"> • Παρακολούθηση συστημάτων της σειράς ISO 9000 • Ποιοτικό έλεγχο τελικών προϊόντων της εταιρείας

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Διάρκεια:	22/10/2012 – σήμερα, 12/10/2011 – 30/06/2012
Φορέας:	Οργανισμός Απασχολήσεως Εργατικού Δυναμικού Ι.Ε.Κ. Ο.Α.Ε.Δ. Ηρακλείου
Θέση:	Εκπαιδύτρια στα μαθήματα: « Ασφάλεια και Υγιεινή στην Εργασία », « Αναλυτική Χημεία Ι&ΙΙ (Εργαστήρια) », « Περιβάλλον », « Φυσικές & Χημικές Διεργασίες »
Αρμοδιότητες:	Διδασκαλία σε εκπαιδευόμενους Τεχνικούς Φαρμάκων & Καλλυντικών
Διάρκεια:	09/10/2012- σήμερα, 03/10/2005 – 14/2/2006 και 04/10/2004 – 11/2/2005
Φορέας:	Ινστιτούτο Επαγγελματικής Κατάρτισης Ι.Ε.Κ. Ηρακλείου
Θέση:	Εκπαιδύτρια στα μαθήματα: « Αρχές Προληπτικής Συντήρησης », « Αντιμετώπιση Έκτακτων Περιστατικών », « Διαχείριση Συλλογών », « Τεχνολογία Υλικών »
Αρμοδιότητες:	Διδασκαλία σε εκπαιδευόμενους Φύλακες Μουσείων, Τεχνικούς Υδραυλικών Εγκαταστάσεων, Τεχνικούς Διακόσμησης
Διάρκεια:	26/09/2011 – 23/12/2011
Φορέας:	Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
Θέση:	Βοηθός Εργαστηρίων Γενικής Χημείας
Διάρκεια:	05/05/2008 – σήμερα
Επιχείρηση:	ΕΥΡΩΔΙΑΠΙΣΤΕΥΣΗ ΔΑΣΚΑΛΑΚΗΣ Γ. ΜΙΧΑΗΛ
Θέση:	Εισηγήτρια στο Πρόγραμμα: Βασικές Αρχές Υγιεινής και Ασφάλειας Τροφίμων (Πρόγραμμα ΛΑΕΚ του ΟΑΕΔ)
Αρμοδιότητες:	Διδασκαλία σε επαγγελματίες στο χώρο των τροφίμων

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ

- Διάρκεια: 21/04/2004 – 24/04/2004
- Φορέας, Πόλη: ICOM, Τ.Ε.Ι. Αθήνας, Αθήνα
 - Τίτλος: Σύγχρονοι προβληματισμοί που αφορούν το ύφασμα, το δέρμα & νομικά θέματα

- Διάρκεια: 16/12/2003 – 17/12/2003
- Φορέας, Πόλη: Τ.Ε.Ε., Ε.Μ.Π., Αθήνα
 - Τίτλος: ITECOM Ευρωπαϊκό Συνέδριο, Καινοτόμες τεχνολογίες και υλικά για την προστασία της Πολιτιστικής Κληρονομιάς

- Διάρκεια: 23/10/2004 – 26/10/2003
- Φορέας, Πόλη: UNESCO, ICCROM, Ελληνικό Υπουργείο Πολιτισμού, Ρόδος
 - Τίτλος: 7^ο Διεθνές Συμπόσιο του Οργανισμού Πόλεων Παγκόσμιας Κληρονομιάς. Διατηρώντας την κληρονομιά ζωντανή. Εκπαίδευση και κατάρτιση για τη διατήρηση και τη διαχείριση της πολιτιστικής κληρονομιάς

- Διάρκεια: 16/05/2003 – 17/05/2003
- Φορέας, Πόλη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη
 - Τίτλος: Αναστήλωση-Αποκατάσταση Μνημείων της Αρχαιότητας

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ ΗΜΕΡΙΔΕΣ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

- Διάρκεια: 23/04/2012-01/06/2012 (60 ώρες)
- Φορέας, Πόλη: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (ΤΕΙ) Κρήτης, Ηράκλειο
 - Τίτλος: Ενεργειακοί Επιθεωρητές Κτιρίων

- Διάρκεια: 22/01/2009 – 24/01/2009 (20 ώρες)
- Φορέας, Πόλη: Ινστιτούτο Εκπαίδευσης & Επιμόρφωσης Μελών Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας Α.Ε., Ηράκλειο
 - Τίτλος: Ενεργειακή Απόδοση και Πιστοποίηση Κτιρίων (Οδηγία 2009/91/Ε.Κ.)

- Διάρκεια: 05/06/2007
- Φορέας, Πόλη: Δήμος Αρχανών, ΚΠΕ Αρχανών, Αρχάνες
 - Θέση: **Εισηγήτρια** σε Ημερίδα για την Παγκόσμια Ημέρα Περιβάλλοντος
 - Τίτλος: Μνημεία και Περιβάλλον

- Διάρκεια: 25/04/2007
- Φορέας, Πόλη: ΤΕΙ Κρήτης, Ενεργειακό Κέντρο Περιφέρειας Κρήτης, Ηράκλειο
 - Τίτλος: Οδηγία 2002/91/ΕC σχετικά με την Εξοικονόμηση Ενέργειας σε κτίρια, Διαδραστικό Εκπαιδευτικό Εργαλείο για την Οδηγία

- Διάρκεια: 17/03/2007
- Φορέας, Πόλη: ΚΠΕ Αρχανών, Αρχάνες
 - Τίτλος: Καταναλωτισμός και Φύση

- Διάρκεια: 28/10/2006 – 30/10/2006
- Φορέας, Πόλη: ΙWA, Ε.Θ.Ι.Α.Γ.Ε., Ηράκλειο
 - Τίτλος: 1^ο Διεθνές Συνέδριο για τα Νερά και τις Τεχνολογίες Αποβλήτων στους Αρχαίους Πολιτισμούς

- Διάρκεια: 17/06/2003 - 02/10/2003 (400 ώρες)
- Φορέας, Πόλη: ΚΕΚ Δήμου Αθηναίων Α.Ε., Αθήνα
 - Τίτλος: Αρχιτεκτονικές Συνθέσεις, Φυσικό & Δομημένο Περιβάλλον / Περιβαλλοντικές Αναπλάσεις

- Διάρκεια: 07/10/2002 - 13/01/2003 (400 ώρες)
- Φορέας, Πόλη: Τεχνική Εκπαιδευτική ΚΕΚ ΕΠΕ, Αθήνα
 - Τίτλος: Εγκατάσταση, συντήρηση, λειτουργία συστημάτων βιολογικού καθαρισμού

ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

ΓΛΩΣΣΕΣ	ΑΓΓΛΙΚΑ Certificate of Proficiency in English ΓΕΡΜΑΝΙΚΑ Zertifikat Goethe-Institut
ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ	Κάτοχος ECDL Word, Excel, PowerPoint, Internet, Outlook, Access.

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΚΘΕΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΕΣ

- Φορέας: Υπουργείο Πολιτισμού, ΚΔ' ΕΠΚΑ, ΔΑΑΜ, ΙΣΤΑΡ
- Τίτλος Μελέτης: Μελέτη Στερέωσης των Αρχιτεκτονικών Λειψάνων του Προϊστορικού Οικισμού της Μύρτου (Φούρνου Κορυφή) στην Κρήτη
- Έκδοση: Αρ. Πρωτοκόλλου 04715, 20/12/2010, Άγιος Νικόλαος, ΚΔ' ΕΠΚΑ
- Συγγραφή κεφαλαίου στο βιβλίο: "Βιοεξυγίανση χώρων υγιεινομικής ταφής και διάθεσης απορριμάτων". Κεφάλαιο – Παραδείγματα κόστους εφαρμογής Βιοεξυγίανσης σε ΧΥΤΑ. Σελ. 149-167.
- Έκδοση: Εκδόσεις ΤΕΕ ΤΑΚ (2006), ISBN 960-88663-0-8
- Φορέας: Υπουργείο Πολιτισμού, Διεύθυνση Μελετών Μουσείων
- Τίτλος Μελέτης: Προδιαγραφές και Μεθοδολογία για Μελέτες Μουσείων και Αντισεισμική Προστασία Εκθεμάτων αναφορικά με τον Έλεγχο Υλικών και Επεμβάσεων Συντήρησης σε Μουσεία. Το κτίριο του Βυζαντινού και Χριστιανικού Μουσείου
- Έκδοση: Αρ. πρωτοκόλλου 319, Αθήνα, Φεβρουάριος 2004.

ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Άδεια Μηχανικού:	Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος από 27/02/2003
Άδεια Οδήγησης:	Κάτοχος ερασιτεχνικού διπλώματος αυτοκινήτου από 16/09/1996
Μητρώο Εκπαιδ. ΕΦΕΤ:	Αρ. Μητρώου 976 του Ενιαίου Φορέα Ελέγχου Τροφίμων
ΛΑΕΚ:	Κάτοχος Κωδικού εισηγητή για προγράμματα ΛΑΕΚ
Ενδιαφέροντα:	Ταξίδια, Κινηματογράφος, Μουσική, Φωτογραφία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Θεωρητικό Μέρος.....	1
1.1	Αποθέσεις αλάτων (Scaling/Deposition).....	1
1.1.1	Αποθέσεις αλάτων στη βιομηχανία.....	1
1.1.2	Τρόποι αντιμετώπισης δημιουργίας αλάτων.....	2
1.2	Θεωρία.....	4
1.2.1	Διαλυτότητα – Υπερκορεσμός.....	4
1.2.2	Πυρηνογένεση.....	6
1.2.3	Κρυστάλλωση.....	9
1.3	Θειικό Ασβέστιο.....	10
1.3.1	Χαρακτηριστικά - Κρυσταλλική δομή γύψου.....	10
1.3.2	Το πρόβλημα σχηματισμού γύψου στη βιομηχανία.....	15
1.4	Παρεμποδιστές κρυστάλλωσης.....	17
1.5	Σκοπός της ερευνητικής εργασίας.....	21
1.6	Στρατηγική της ερευνητικής εργασίας.....	21
2.	Πειραματικό Μέρος.....	23
2.1	Αντιδραστήρια.....	23
2.2	Οργανολογία.....	24
2.3	Πειραματικές διατάξεις, εργαλεία και σκεύη.....	26
2.4	Παρασκευή Διαλυμάτων.....	27
2.4.1	Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 1.6 M.....	27
2.4.2	Παρασκευή διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων από τα διαλύματα συγκέντρωσης 1.6 M.....	28
2.4.3	Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων χλωριούχου ασβεστίου διαφορετικής περιεκτικότητας από 100 ppm έως 1000 ppm σε Ca ²⁺	29
2.4.4	Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.2 M.....	29
2.4.5	Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.15 M.....	30
2.4.6	Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.1 M.....	30
2.4.7	Παρασκευή διαλυμάτων παρεμποδιστών περιεκτικότητας 1% w/v.....	30
2.4.8	Παρασκευή διαλυμάτων παρεμποδιστών διαφορετικής περιεκτικότητας από 1 ppm έως 1000 ppm.....	31

2.4.9	Παρασκευή διαλυμάτων γύψου συγκέντρωσης 0.05 M με περιεκτικότητα σε παρεμπόδιστες 1000 ppm.....	32
2.4.10	Παρασκευή διαλύματος NaOH 2 M.....	32
2.4.11	Παρασκευή διαλύματος EDTA 0.01 M και 0.1 M.....	33
2.4.12	Παρασκευή δείκτη Calcon.....	33
2.5	Προσδιορισμός ασβεστίου.....	33
2.6	Πειραματική πορεία παρεμπόδισης.....	36
2.7	Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση.....	38
2.7.1	Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση XRD.....	38
2.7.2	Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση FTIR.....	38
2.7.3	Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση SEM.....	38
3.	Αποτελέσματα.....	40
3.1	Κωδικοποίηση Πειραμάτων – Δειγμάτων.....	40
3.2	Μακροσκοπική παρατήρηση πειραμάτων.....	42
3.3	Αποτελέσματα αρχικών πειραμάτων.....	46
3.3.1	Επίδραση της συγκέντρωσης Ca^{2+}/SO_4^{2-} (υπερκορεσμός) στην παραγωγή ιζήματος.....	46
3.3.2	Ποσοστό απόδοσης κρυστάλλωσης.....	46
3.4	Αποτελέσματα παρεμπόδισης $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	47
3.5	Διαγράμματα XRD.....	59
3.6	Φάσματα FT-IR.....	65
3.7	Εικόνες SEM.....	68
4.	Συμπεράσματα.....	76
5.	Βιβλιογραφία.....	78

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1:	Χημικές και μη χημικές μέθοδοι αντιμετώπισης των αλάτων ταξινομημένες κατά σειρά αποτελεσματικότητας.	3
Πίνακας 2:	Παρεμποδιστές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.....	20
Πίνακας 3:	Αντιδραστήρια.....	23
Πίνακας 4:	Σχηματικές χημικές δομές των παρεμποδιστών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα.....	24
Πίνακας 5:	Οργανολογία.....	24
Πίνακας 6:	Απαιτούμενος όγκος διαλύματος CaCl_2 1.6M για την παρασκευή 50ml διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων.....	28
Πίνακας 7:	Απαιτούμενος όγκος διαλύματος Na_2SO_4 1.6 M για την παρασκευή 50ml διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων.....	28
Πίνακας 8:	Απαιτούμενος όγκος διαλύματος CaCl_2 1000 ppm για την παρασκευή 500 mL διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων.....	29
Πίνακας 9:	Περιεκτικότητα δραστικής ουσίας στα αντιδραστήρια των παρεμποδιστών.....	31
Πίνακας 10:	Απαιτούμενος όγκος αντιδραστηρίων για την παρασκευή 100 mL διαλυμάτων παρεμποδιστών 1 % w/v.....	31
Πίνακας 11:	Απαιτούμενος όγκος διαλύματος παρεμποδιστή 1 % w/v (10000 ppm) για την επίτευξη διαφόρων συγκεντρώσεων των παρεμποδιστών σε διάλυμα εργασίας όγκου 100 mL.....	31
Πίνακας 12:	Κωδικοί πειραμάτων.....	41
Πίνακας 13:	Μακροσκοπικές παρατηρήσεις στις τρεις σειρές πειραμάτων με χρήση παρεμποδιστών.....	45
Πίνακας 14:	Αποτελέσματα μετρήσεων 1 ^ο και 2 ^ο πείραμα διαλυμάτων αναφοράς.....	47
Πίνακας 15:	Χρόνος Επαγωγής στα πειράματα παρεμπόδισης.....	58
Πίνακας 16:	Κωδικοί δειγμάτων που αναλύθηκαν με XRD.....	59
Πίνακας 17:	Κωδικοί δειγμάτων ιζημάτων γύψου που προέκυψαν από πειράματα παρεμπόδισης και αναλύθηκαν με φασματοσκοπία FT-IR.....	65
Πίνακας 18:	Κωδικοί δειγμάτων ιζημάτων γύψου που προέκυψαν από πειράματα απορρόφησης παρεμποδιστών στην επιφάνειά του, και αναλύθηκαν με φασματοσκοπία FT-IR.....	66
Πίνακας 19:	Κωδικοί δειγμάτων που αναλύθηκαν με SEM.....	68
Πίνακας 20:	Χημικά στοιχεία γύψου και χλωριούχου νατρίου με το ποσοστό που εμφανίζονται.....	70
Πίνακας 21:	Χημικά στοιχεία γύψου με το ποσοστό που εμφανίζονται	71

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1:	Εγκάρσια κομμένος δακτύλιος πλάκας δοκιμής από εργαστηριακή διάταξη για τη μελέτη σχηματισμού εναποθέσεων αλάτων.....	2
Εικόνα 2:	Ψύξη διαλύματος άλατος κανονικής διαλυτότητας.....	5
Εικόνα 3:	Θέρμανση διαλύματος άλατος αντίστροφης διαλυτότητας..	5
Εικόνα 4:	Είδη Πυρηνογένεσης.....	7
Εικόνα 5:	Εξάρτηση του μεγέθους του συσσωματώματος με κρίσιμη ακτίνα από τον υπερκορεσμό του διαλύματος.....	8
Εικόνα 6:	Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε Ca^{2+} στο διάλυμα εργασίας και υπολογισμός του χρόνου επαγωγής.....	9
Εικόνα 7:	Στάδια σχηματισμού κρυστάλλου.....	9
Εικόνα 8:	Θέσεις ενσωμάτωσης δομικών μονάδων στην επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου.....	10
Εικόνα 9:	Κρύσταλλοι γύψου με χώρα προέλευσης: α) Ρουμανία, β) Αλγερία (λουλούδι της ερήμου), γ) Αργεντινή.....	11
Εικόνα 10:	Μοναδιαία κυψελίδα γύψου.....	11
Εικόνα 11:	Το ένα μισό της μοναδιαίας κυψελίδας γύψου, όψη στο κρυσταλλικό επίπεδο (001).....	12
Εικόνα 12:	α) Όψη μοναδιαίας κυψελίδας γύψου στο κρυσταλλικό επίπεδο (001). β) Μορφολογία κρυστάλλου γύψου.....	12
Εικόνα 13:	Περιβάλλον συναρμογής του ασβεστίου στη δομή του γύψου.....	13
Εικόνα 14:	Διαλυτότητα θειικού ασβεστίου στο νερό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.....	14
Εικόνα 15:	Φωτογραφία σωλήνα που χρησιμοποιείται στις θερμές πηγές στη Νιγρίτα.....	16
Εικόνα 16:	Προσρόφηση των μορίων ενός πρόσθετου στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, σύμφωνα με το μοντέλο Kossel: α) στις κόγχες, β) στα βήματα, γ) στις βαθμίδες....	19
Εικόνα 17:	Συσκευή Περίθλασης Ακτινών Χ, (XRD), μοντέλο X'Pert Pro της εταιρίας PANalytical.....	25
Εικόνα 18:	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), μοντέλο JSM6390LV της εταιρίας JEOL.....	25
Εικόνα 19:	Φασματοφωτόμετρο (ATR-FTIR), μοντέλο Nicolet 6700, της εταιρίας Thermo Electron Corporation.....	26
Εικόνα 20:	Σχηματικά αναπαράσταση διάταξης ογκομετρικής ανάλυσης.....	35
Εικόνα 21:	Αντιδραστήρια και διάταξη ογκομετρικής ανάλυσης.....	35
Εικόνα 22:	Δείγματα για SEM στα οποία έχει ολοκληρωθεί η προετοιμασία.....	39
Εικόνα 23:	Μακροσκοπική παρατήρηση διαλυμάτων αναφοράς διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+}	44

Εικόνα 24:	Μακροσκοπική παρατήρηση διαλυμάτων αναφοράς διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} , 30 min μετά την Εικόνα 23.....	45
Εικόνα 25:	Επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων στην ποσότητα ιζήματος που προκύπτει κατά την ολοκλήρωση των αρχικών πειραμάτων (χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστών).....	46
Εικόνα 26:	Απόδοση κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου.....	47
Εικόνα 27:	Σύγκριση διαφορετικών πειραμάτων με διαλύματα ίδιας αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm (χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστή).....	48
Εικόνα 28:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΡΑΑ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000ppm.....	48
Εικόνα 29:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΡΑΑ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.....	49
Εικόνα 30:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΡΑΑ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.....	49
Εικόνα 31:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του AMP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.....	50
Εικόνα 32:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του AMP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.....	50
Εικόνα 33:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του AMP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.....	51
Εικόνα 34:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΕΔΡ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.....	52
Εικόνα 35:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΕΔΡ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.....	52
Εικόνα 36:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΕΔΡ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.....	53
Εικόνα 37:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΡΒΤC σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.....	53
Εικόνα 38:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΡΒΤC σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.....	54
Εικόνα 39:	Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΡΒΤC σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.....	54
Εικόνα 40:	Σύγκριση διαφορετικών τύπων παρεμποδιστών και διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.....	55
Εικόνα 41:	Σύγκριση διαφορετικών τύπων παρεμποδιστών και διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.....	56
Εικόνα 42:	Σύγκριση διαφορετικών τύπων παρεμποδιστών και διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.....	57
Εικόνα 43:	Διάγραμμα περίθλασης του holder (0-0.0-0.00).....	60
Εικόνα 44:	Θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης του γύψου. Λαμβάνεται από την κρυσταλλική δομή του.....	61

Εικόνα 45:	Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από το πείραμα αναφοράς με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, χωρίς προσθήκη παρεμποδιστή (0-0.1-0.05).....	61
Εικόνα 46:	Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm (1-10.1-0.05).....	62
Εικόνα 47:	Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm (2-1.1-0.05).....	62
Εικόνα 48:	Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 100 ppm (3-10.1-0.05).....	63
Εικόνα 49:	Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 100 ppm (4-10.1-0.05).....	63
Εικόνα 50:	Διαγράμματα περίθλασης δειγμάτων γύψου που εξετέθη σε πειράματα επιφανειακής απορρόφησης παρεμποδιστών στην επιφάνειά του.....	64
Εικόνα 51:	Θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης άνυδρου θειικού ασβεστίου (ανυδρίτη).....	65
Εικόνα 52:	Φάσματα FT-IR ιζήματος γύψου που προέκυψε από πειράματα παρεμπόδισης αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} 2000 ppm.....	66
Εικόνα 53:	Φάσματα FT-IR γύψου που προέκυψε από διάφορα πειράματα επιφανειακής απορρόφησης παρεμποδιστών στην επιφάνειά του.....	67
Εικόνα 54:	Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με στοιχειακή ανάλυση δείγματος χωρίς την παρουσία παρεμποδιστή με αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 2000 ppm.....	69
Εικόνα 55:	Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με στοιχειακή ανάλυση δείγματος χωρίς την παρουσία παρεμποδιστή με αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 3000 ppm.....	70
Εικόνα 56:	Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου αριστερά είναι ένας χαρακτηριστικός κρύσταλλος γύψου και δεξιά είναι η μεγέθυνση του σημείου που ορίζει το πράσινο πλαίσιο.....	71
Εικόνα 57:	Φωτογραφίες SEM δείγματος 2000 ppm σε Ca^{2+} χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστή a) επιφάνεια σταγόνας x30, b) χαρακτηριστικός κρύσταλλος γύψου.....	72
Εικόνα 58:	Φωτογραφίες SEM χωρίς προσθήκη παρεμποδιστή στην ίδια μεγέθυνση, αραιώση 1:5 a) δείγματος 2000 ppm σε Ca^{2+} , b) δείγματος 3000 ppm σε Ca^{2+}	72
Εικόνα 59:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 3000 ppm σε Ca^{2+} a) χωρίς παρεμποδιστή, αραιώση 1:5, b) με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 10 ppm, αραιώση 1:10.....	72
Εικόνα 60:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 3000 ppm σε Ca^{2+} a) χωρίς παρεμποδιστή, αραιώση 1:5, b) με παρεμποδιστή ΗΕDΡ συγκέντρωσης 100 ppm, αραιώση 1:1.....	73

Εικόνα 61:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 3000 ppm σε Ca^{2+} a) με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 100 ppm, αραιώση 1:10, b) χωρίς παρεμποδιστή, αραιώση 1:5.....	73
Εικόνα 62:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ίδιας αραιώσης 1:1 a) 3000 ppm σε Ca^{2+} , PBTC 50 ppm $t_{\lambda\eta\psi\eta\varsigma} = 3\text{h}$, b) 2000 ppm σε Ca^{2+} , AMP 10 ppm, $t_{\lambda\eta\psi\eta\varsigma} = 45\text{h}$	73
Εικόνα 63:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων με παρεμποδιστή HEDP συγκέντρωσης 50 ppm a) 3000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:1, b) 2000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:10.....	74
Εικόνα 64:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων με παρεμποδιστή ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm a) 3000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:1, b) 2000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:10.....	74
Εικόνα 65:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 2000 ppm σε Ca^{2+} a) με AMP συγκέντρωσης 10 ppm, $t_{\lambda\eta\psi\eta\varsigma} = 45\text{h}$, αραιώση 1:1, b) με PBTC συγκέντρωσης 100ppm, $t_{\lambda\eta\psi\eta\varsigma} = 7\text{h}$, αραιώση 1:5	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Αποθέσεις αλάτων (Scaling/Deposition)

1.1.1 Αποθέσεις αλάτων στη βιομηχανία

Οι αποθέσεις αλάτων είναι μία χημική διεργασία που παρουσιάζεται σε πολυάριθμες περιπτώσεις στο περιβάλλον, στον κατασκευαστικό τομέα και στη βιομηχανία.

Ο σχηματισμός των αποθέσεων δυσδιάλυτων ενώσεων αποτελεί σοβαρό πρόβλημα στη λειτουργία της βιομηχανίας και συγκεκριμένα στους παρακάτω τομείς:

- Υδρομεταλλουργία
(εξαγωγή μετάλλων, κραμάτων ή καθαρών χημικών ενώσεων μεταλλικών στοιχείων από ορυκτά ή άλλες πρώτες ύλες, με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων)
- Παραγωγή του πετρελαίου
- Εκμετάλλευση της γεωθερμικής ενέργειας
- Αφαλάτωση του θαλασσινού νερού με αντίστροφη ώσμωση
- Παραγωγή φωσφορικού οξέος

Γενικότερα περιλαμβάνει κάθε βιομηχανική εγκατάσταση με κυκλώματα πύργων ψύξης και εναλλακτών θερμότητας (είτε πλακοειδών, είτε κελύφους αυλών) όπου γίνεται χρήση φυσικών νερών.

Οι συνέπειες του προβλήματος:

- Οι αποθέσεις φράζουν τις σωληνώσεις ή τα πορώδη φίλτρα με αποτέλεσμα τη διακοπή της παραγωγικής διαδικασίας.
- Οι αποθέσεις δημιουργούν ένα «μονωτικό» στρώμα μεταξύ ρευστού και μεταλλικής επιφάνειας του εναλλάκτη, με συνέπεια να μειώνεται ο συντελεστής θερμική αγωγιμότητας του εναλλάκτη θερμότητας με δυσάρεστες συνέπειες, όπως σπατάλη ενέργειας, υψηλό κόστος συντήρησης και αντικατάστασης κατεστραμμένου εξοπλισμού.

1.1.2 Τρόποι αντιμετώπισης δημιουργίας αλάτων

Ο σχηματισμός αποθέσεων δυσδιάλυτων αλάτων και τα προβλήματα που προκύπτουν δημιούργησαν από πολύ νωρίς την ανάγκη ανάπτυξης αποτελεσματικών μεθόδων πρόληψής τους. Δυστυχώς όμως, ακόμη δεν έχει βρεθεί ενιαίος τρόπος αντιμετώπισης των αλάτων που προκύπτουν από καθαλατώσεις, οπότε το πρόβλημα αντιμετωπίζεται κατά περίπτωση ανάλογα με το δυσδιάλυτο άλας του οποίου επιχειρείται η πρόληψη σχηματισμού [1].

Μεγάλο ενδιαφέρον έχει συγκεντρώσει η έρευνα για την αποτελεσματική αντιμετώπιση του προβλήματος και πλήθος εργαστηριακών διατάξεων, προσπαθούν να προσομοιάσουν τις πραγματικές συνθήκες στη βιομηχανία όπως εργαστηριακή διάταξη με δακτυλίους δοκιμής [2], πιλοτική μονάδα θερμοεναλλάκτη [3]. Στην Εικόνα 1 απεικονίζεται πλάκα δοκιμής με επικαθίσεις αλάτων μετά από πείραμα διάρκειας 4 h [2]. Ακόμα και υπολογιστικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για να εκτιμήσουν την πιθανότητα εναπόθεσης δυσδιάλυτων αλάτων σε διαφορετικές διεργασίες. Καθώς δεν είναι πρακτικό να υπολογίζεται η διαλυτότητα κάτω απ' όλες τις συνθήκες, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των παραγόντων που εμπλέκονται, η χημική μοντελοποίηση είναι ένα πολύτιμο εργαλείο [4].



Εικόνα 1: Εγκάρσια κομμένος δακτύλιος πλάκας δοκιμής από εργαστηριακή διάταξη για τη μελέτη σχηματισμού εναποθέσεων αλάτων. Ελήφθη από την παραπομπή [2].

Το κόστος για τις βιομηχανίες είναι πολύ μεγάλο για την απομάκρυνση των εναποθέσεων, που οφείλεται στην αντικατάσταση του κατεστραμμένου εξοπλισμού της εγκατάστασης και στο χημικό καθαρισμό. Για παράδειγμα μία πρόσφατη εκτίμηση σε συγκεκριμένη βιομηχανική διαδικασία έδωσε το

κόστος ελέγχου των αποθέσεων γύψου μόνο για τη συγκεκριμένη διεργασία 6.000.000 \$ με 10.000.000 \$ το χρόνο [4, 5].

Υπάρχουν ποικίλοι τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος όπως χημικές, φυσικές, βιολογικές και μηχανικές μέθοδοι. Χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες ανάλογα με τον παράγοντα στον οποίο επιδρούν:

- Διαλυτότητα
- Μηχανισμό ανάπτυξης κρυστάλλων
- Τάση που έχουν οι επιφάνειες να δημιουργούν άλατα.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται συνοπτικά οι χημικές και μη χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 1: Χημικές και μη χημικές μέθοδοι αντιμετώπισης των αλάτων ταξινομημένες κατά σειρά αποτελεσματικότητας. [6, 7].

Μέθοδος	Μηχανισμός Δράσης	Αποτελεσματικότητα
Αποσκλήρυνση με ανταλλαγή ιόντων	Απομακρύνει άλατα ασβεστίου	100% αποτελεσματικότητα
Ποσότητες οξέων	Μεταβολή διαλυτότητας αλάτων	100% αποτελεσματικότητα
Χημικοί παρεμποδιστές	Εμποδίζουν τα ενεργά κέντρα σταματώντας την ανάπτυξη του κρυστάλλου	Μέχρι 100% αποτελεσματικότητα
Τροποποίηση επιφάνειας	Δημιουργούν μικρότερη επιφάνεια για καταβύθιση	90% αποτελεσματικό
Ιόντα μετάλλων	Εμποδίζουν τα ενεργά κέντρα ή αντιδρούν με τα θειικά ιόντα	80% μείωση
Υπέρηχοι	Τοπικές αλλαγές στις τιμές του pH μειώνουν την καταβύθιση	65% μείωση
Electronic Conditioners	Επιλεκτική δημιουργία μορίων στο διάλυμα	40% μείωση
Ηλεκτρολύτες	Απελευθερώνουν ιόντα μετάλλων που δρουν ανασταλτικά στο διάλυμα	30% μείωση

Οι χημικές μέθοδοι είναι συνήθως η πρώτη επιλογή, λόγω του χαμηλού κόστους, κυρίως σε σημεία όπου η πρόσβαση δεν είναι εύκολη για τη χρήση μηχανικών τεχνικών. Επιπλέον σε πολλές περιπτώσεις η χρήση μηχανικών τεχνικών είναι αρκετά δαπανηρή και μη αποτελεσματική για το πρόβλημα.

Οι τεχνικές που επιλέγονται για την απομάκρυνση των αλάτων πρέπει να είναι γρήγορες, μη καταστροφικές για τον εξοπλισμό της εγκατάστασης, φιλικές προς το περιβάλλον και πάνω απ' όλα αποτελεσματικές. Η καλύτερη τεχνική απομάκρυνσης αλάτων βασίζεται στη γνώση του είδους του άλατος που καταβυθίζεται, της ποσότητάς του, καθώς και της φυσικής του σύστασης.

1.2 Θεωρία

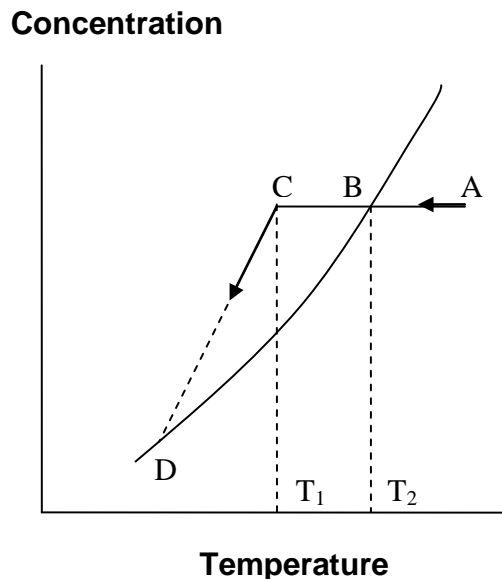
1.2.1 Διαλυτότητα – Υπερκορεσμός

Η διαλυτότητα των περισσότερων αλάτων εξαρτάται από την θερμοκρασία του διαλύματος. Για μια δεδομένη θερμοκρασία υπάρχει ένα μέγιστο ποσό στερεής ένωσης που μπορεί να διαλυθεί σε μια ορισμένη ποσότητα διαλύτη. Όταν αυτό το ποσό προσεγγιστεί τότε το διάλυμα ονομάζεται κορεσμένο. Το ποσό της διαλυμένης ουσίας που χρειάζεται για το σχηματισμό κορεσμένου διαλύματος, ονομάζεται διαλυτότητα της ουσίας αυτής.

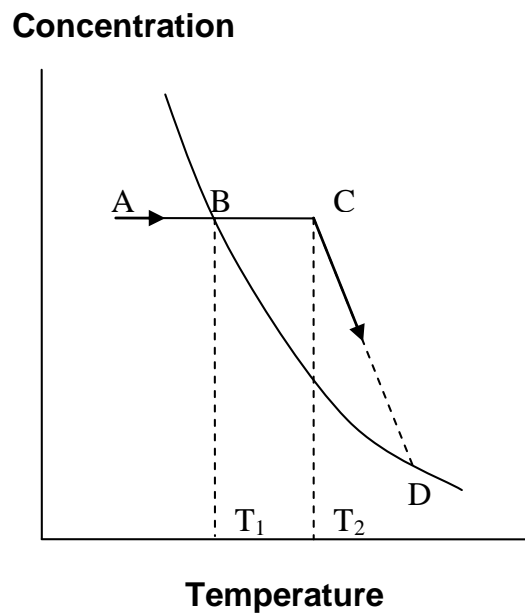
Διάγραμμα διαλυτότητας ενός άλατος είναι το διάγραμμα στο οποίο παρίσταται γραφικά η συγκέντρωση του άλατος συναρτήσει της θερμοκρασίας για σταθερό pH ή συναρτήσει του pH για σταθερή θερμοκρασία. Η καμπύλη διαλυτότητας περιγράφει την ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης. Η περιοχή που βρίσκεται κάτω από την καμπύλη διαλυτότητας χαρακτηρίζεται ως σταθερή (ακόρεστη) περιοχή, όπου η κρυστάλλωση είναι αδύνατη. Η περιοχή πάνω από την καμπύλη είναι υπέρκορη και διακρίνεται στη μετασταθή (υπέρκορη) περιοχή, όπου μόνο με προσθήκη φύτρων κρυστάλλων λαμβάνει χώρα κρυσταλλική ανάπτυξη, και στην ασταθή (υπέρκορη) περιοχή, όπου λαμβάνει χώρα αυθόρμητη καταβύθιση.

Σε κάποια άλατα αυξάνεται η διαλυτότητα με τη θερμοκρασία και ονομάζονται κανονικής διαλυτότητας άλατα. Κλασσικό παράδειγμα αποτελεί το Χλωριούχο Νάτριο. Σε άλλα όμως μειώνεται η διαλυτότητα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και ονομάζονται άλατα αντίστροφης διαλυτότητας. Τα τελευταία σχηματίζουν ίζημα όταν το κορεσμένο τους διάλυμα θερμανθεί. Το αντίθετο συμβαίνει στα άλατα κανονικής διαλυτότητας. Η επίδραση της

θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των αλάτων κανονικής διαλυτότητας δίδεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Ψύξη διαλύματος άλατος κανονικής διαλυτότητας. Ελήφθη από την παραπομπή [8].



Εικόνα 3: Θέρμανση διαλύματος άλατος αντίστροφης διαλυτότητας. Ελήφθη από την παραπομπή [8].

Ένα ακόρεστο διάλυμα στο σημείο A, με ψύξη φτάνει στο σημείο B, όπου γίνεται κορεσμένο. Το σημείο B δίνει τη διαλυτότητα σε θερμοκρασία T_2 . Περαιτέρω ψύξη σε ένα σημείο C οδηγεί στην περιοχή όπου λαμβάνει χώρα

αυθόρμητα η κρυστάλλωση. Η περιοχή μεταξύ των σημείων B και C θεωρείται μετασταθής. Όσο η κρυστάλλωση και η ψύξη συνεχίζονται, η συγκέντρωση του διαλύματος μειώνεται και πηγαίνει προς το σημείο D.

Η Εικόνα 3 δείχνει το αντίθετο φαινόμενο για διαλύματα αντίστροφης διαλυτότητας. Το διάλυμα είναι ακόρεστο στο σημείο A και με θέρμανση φτάνει στο τελικό σημείο διαλυτότητας B σε θερμοκρασία T_1 . Στη συνέχεια αφού περάσει τη μετασταθή περιοχή φτάνει στο σημείο υπερχορεσμού C σε θερμοκρασία T_2 . Με επιπλέον θέρμανση κατευθύνεται στο σημείο D.

Η κρυστάλλωση ενός στερεού σε υπέρκορα διαλύματα περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια:

1. Επίτευξη υπερχορεσμού
2. Πυρηνογένεση
3. Κρυσταλλική ανάπτυξη.

Η σειρά των σταδίων είναι αυστηρά διαδοχική και μπορεί να συμβαίνουν ταυτόχρονα σε διαφορετικές περιοχές μέσα στο διάλυμα.

1.2.2 Πυρηνογένεση

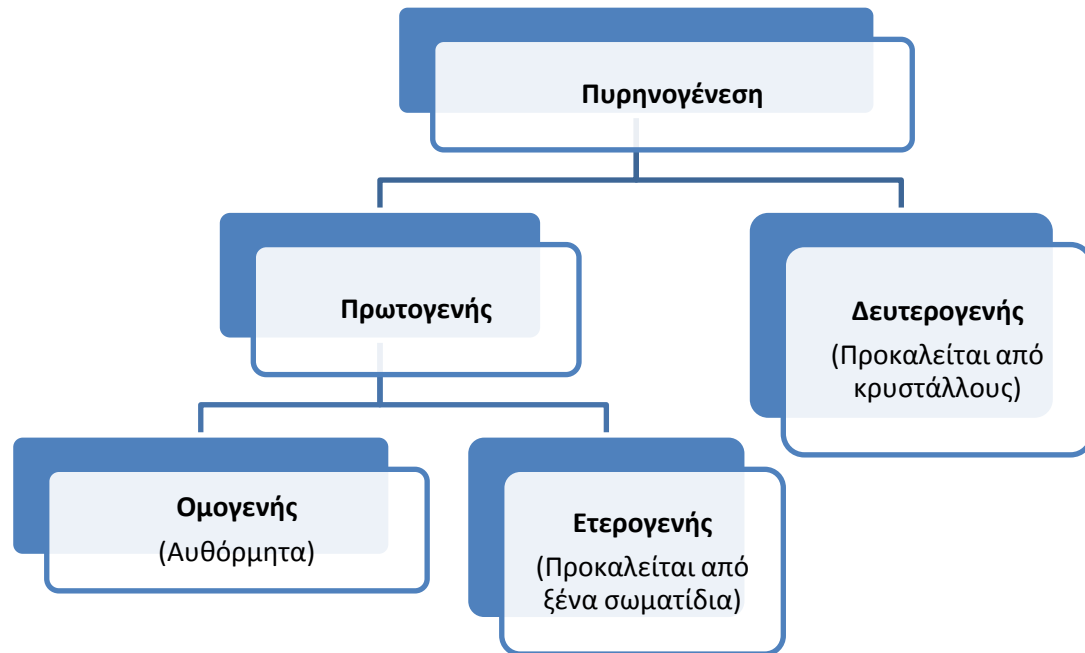
Ο σχηματισμός της νέας στερεάς φάσης μέσα στην υγρή προϋποθέτει την υπέρβαση κάποιου ενεργειακού φράγματος, διαδικασία η οποία καλείται πυρηνογένεση. Οι μηχανισμοί πυρηνογένεσης χωρίζονται αρχικά σε δύο κατηγορίες την πρωτογενή και τη δευτερογενή (Εικόνα 4). Κατά την πρωτογενή πυρηνογένεση απουσιάζουν από το διάλυμα οι κρύσταλλοι της καταβυθιζόμενης φάσης.

Στην ομογενή πυρηνογένεση η δημιουργία των πυρήνων αποδίδεται αποκλειστικά στον υπερχορεσμό του διαλύματος. Λαμβάνει χώρα σε απολύτως καθαρά διαλύματα, απουσία κάθε ξένου σωματιδίου ή επιφάνειας ή κρυστάλλων της καταβυθιζόμενης φάσης.

Κατά την ετερογενή πυρηνογένεση, οι πυρήνες σχηματίζονται σε συγκεκριμένες θέσεις που μπορεί να είναι εισαχθέντες κρύσταλλοι, σωματίδια σκόνης, ατέλειες στα τοιχώματα του δοχείου που λαμβάνει χώρα η καταβύθιση κλπ. Οι προσμίξεις (impurities) αυτές μπορεί είτε να παρεμποδίζουν την πυρηνογένεση σε κάποια συστήματα, είτε με την παρουσία τους να την επιταχύνουν. Στη φύση κατά κύριο λόγο λαμβάνει

χώρα η ετερογενής πυρηνογένεση, σε αντίθεση με την ομογενή πυρηνογένεση η οποία συμβαίνει σε ελεγχόμενες συνθήκες.

Η παρουσία κρυστάλλων στα υπέρκορα διαλύματα προκαλεί τη δευτερογενή πυρηνογένεση. Η δευτερογενής πυρηνογένεση προκαλείται από κρυστάλλους που προϋπάρχουν στο διάλυμα ή δημιουργούνται από μηχανικά ή άλλα αίτια (θραύση κρυστάλλων, λόγω ανάδευσης) [6].

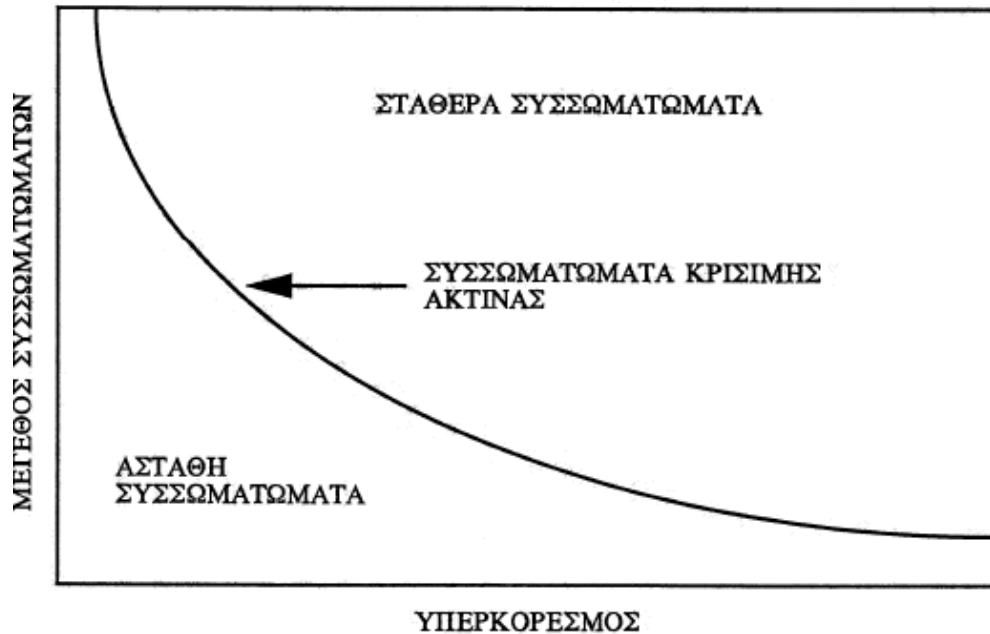


Εικόνα 4: Είδη Πυρηνογένεσης. Ελήφθη από την παραπομπή [9] και [10].

Στην Εικόνα 5 φαίνεται γραφικά η εξάρτηση του μεγέθους του συσσωματώματος σε σχέση με το βαθμό κορεσμού. Για μία δεδομένη τιμή υπερκορεσμού, πυρήνες που βρίσκονται στην περιοχή κάτω από την καμπύλη διαλύονται, ενώ εκείνοι που βρίσκονται πάνω από την καμπύλη είναι σταθεροί και αναπτύσσονται.

Μία σημαντική παράμετρος που χρησιμοποιείται στην πυρηνοποίηση είναι ο χρόνος επαγωγής t_{in} (induction time). Χρόνος επαγωγής t_{in} ονομάζεται το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί ανάμεσα στην επίτευξη του υπερκορεσμού και στην έναρξη της καταβύθισης, όπως αυτή ταυτοποιείται με την παρατήρηση της πρώτης μεταβολής των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υπέρκορου διαλύματος. Ο χρόνος αυτός είναι αντιστρόφως ανάλογος της

ταχύτητας πυρηνογένεσης και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το ιζώδες του διαλύματος, η παρουσία ξένων σωματιδίων, ο τρόπος ανάδευσης κ. α.



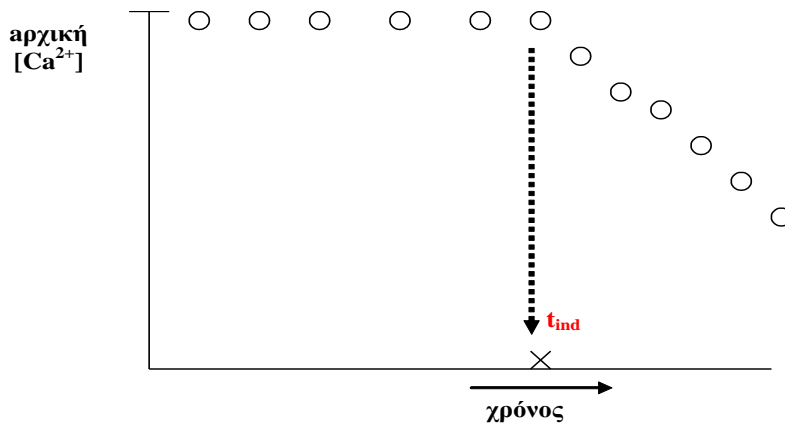
Εικόνα 5: Εξάρτηση του μεγέθους του συσσωματώματος με κρίσιμη ακτίνα από τον υπερκορεσμό του διαλύματος. Ελήφθη από την παραπομπή [11].

Μπορεί να προσδιοριστεί, είτε με οπτική μέθοδο (π.χ. θολομετρία, turbidimetry), είτε με έλεγχο της συγκέντρωσης ενός από τα ιόντα που αποτελούν το καταβυθιζόμενο στερεό, στο υπέρκορο διάλυμα, για παράδειγμα προσδιορισμός της χρονικής στιγμής της έναρξης καταβύθισης γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) με μέτρηση της συγκέντρωσης ασβεστίου (Εικόνα 6).

Θεωρητικά ο χρόνος επαγωγής είναι το άθροισμα τριών διακριτών χρονικών περιόδων.

$$t_{in} = t_r + t_n + t_g$$

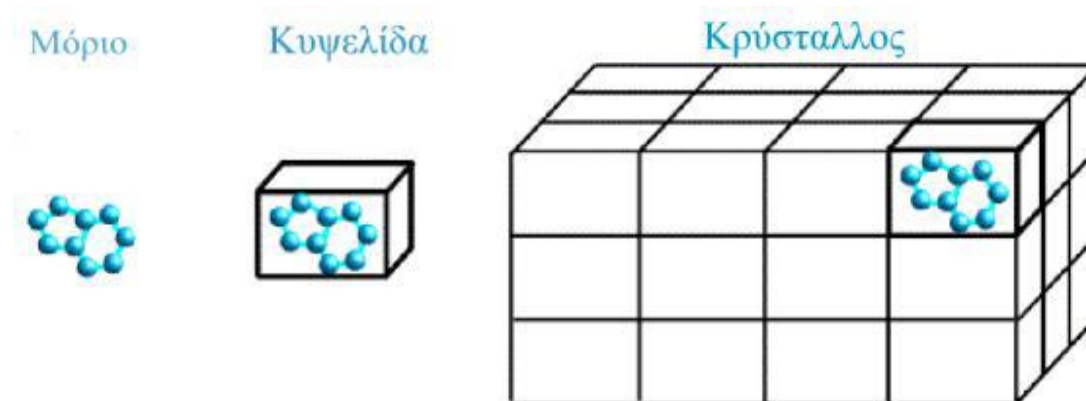
όπου t_r , ο απαιτούμενος χρόνος χαλάρωσης για ημισταθερή κατανομή των εμβρυικών πλειάδων, t_n ο απαιτούμενος χρόνος για σχηματισμό σταθερών πυρήνων και t_g , ο απαιτούμενος χρόνος είτε για ανάπτυξη σταθερών πυρήνων σε μέγεθος αρκετά μεγάλο τέτοιο ώστε να μπορεί να ανιχνευτεί, είτε για να μεταβληθεί κάποια ιδιότητα του υπέρκορου διαλύματος τόσο ώστε να μπορεί να ανιχνευτεί. Ο χρόνος αυτός είναι αντιστρόφως ανάλογος του υπερκορεσμού του διαλύματος [6, 12, 13, 14, 15, 16].



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε Ca^{2+} στο διάλυμα εργασίας και υπολογισμός του χρόνου επαγωγής.

1.2.3 Κρυστάλλωση

Η διαδικασία της δημιουργία του πυρήνα κρίσιμου μεγέθους γίνεται γρήγορα και σε περιοχές υψηλού υπερκορεσμού του διαλύματος. Για να σχηματιστεί ένας σταθερός πυρήνας, θα πρέπει ένα πλήθος από ελεύθερα κινούμενα μόρια ή ιόντα να αρχίσουν να συνωστίζονται σε ολοένα μικρότερη περιοχή (Εικόνα 7).

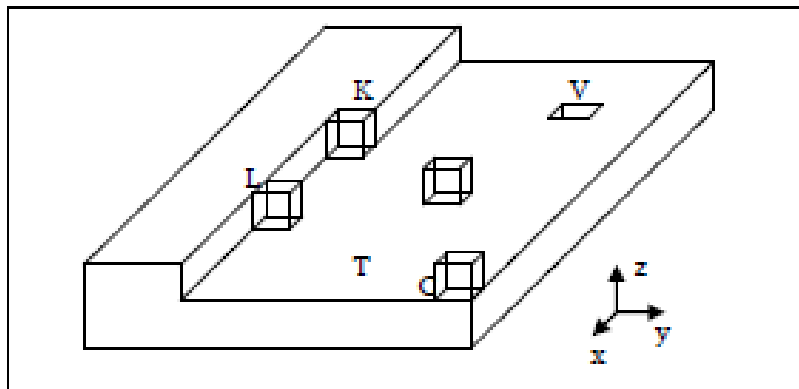


Εικόνα 7: Στάδια σχηματισμού κρυστάλλου.
Ελήφθη από την παραπομπή [12].

Οι θεωρίες για την κρυσταλλική ανάπτυξη κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- τις θεωρίες επιφανειακής ενέργειας
- τις θεωρίες προσροφήσεως στρώματος
- τις θεωρίες διαχύσεως

Στην Εικόνα 8 φαίνονται οι πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης δομικών μονάδων σύμφωνα με τη θεωρία προσροφήσεως στρώματος. Διακρίνονται (K) κόγχες (kinks), (L) προεξοχές (ledges), (V) οπές (vacancies), (C) γωνίες (corners) και (T) επίπεδα τμήματα (terraces).



Εικόνα 8: Θέσεις ενσωμάτωσης δομικών μονάδων στην επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου.
Ελήφθη από την παραπομπή [9, 17].

1.3 Θειικό Ασβέστιο

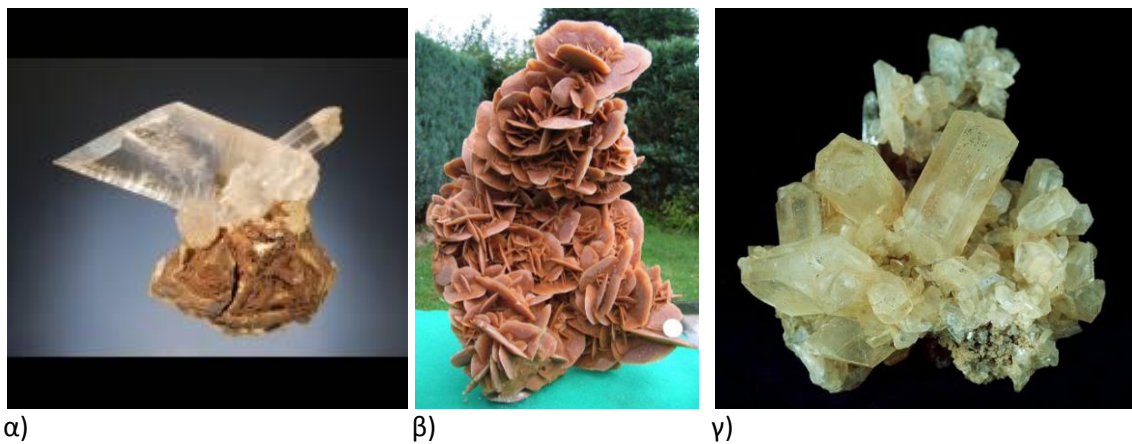
1.3.1 Χαρακτηριστικά - Κρυσταλλική δομή γύψου

Τα συνήθη ποσοστά εμφάνισης του ασβεστίου στο φλοιό της γης είναι 4.9%, στα εδάφη από 0.07% έως 1.7%, σε ποτάμια περίπου 15 mg/L και σε υπόγεια νερά από 1 μέχρι και > 500 mg/L. Οι πιο συχνές μορφές του είναι πετρώματα ασβεστίτη και δολομίτη. Η παρουσία του στα ύδατα είναι αποτέλεσμα του περάσματος του νερού διαμέσου στρώσεων πετρωμάτων όπως ο ασβεστόλιθος, ο δολομίτης, ο γύψος και ο γυψούχος σχιστόλιθος [18].

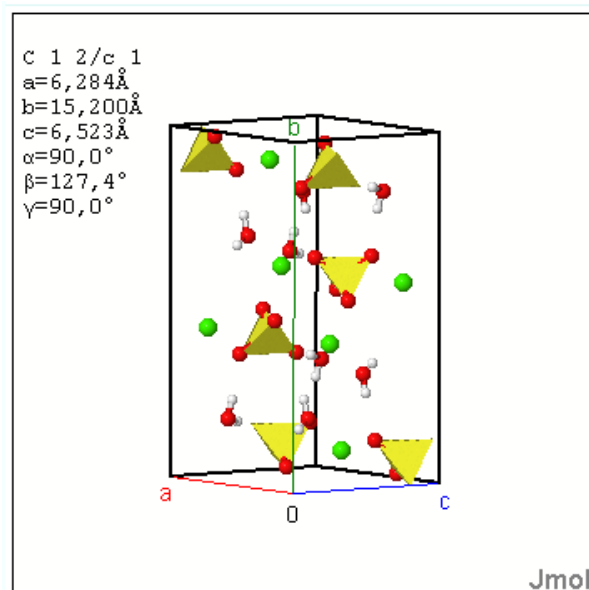
Υπάρχουν τρεις μορφές του θειικού ασβεστίου (CaSO_4): το διένυδρο θειικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) γνωστό ως γύψος, το άνυδρο θειικό ασβέστιο

(CaSO_4) και το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, γνωστό και ως Plaster of Paris). Ο γύψος είναι η κύρια μορφή που απαντάται στα φυσικά πετρώματα [20].

Στις εικόνες που ακολουθούν βλέπουμε φωτογραφίες κρυστάλλων γύψου από διάφορες περιοχές του κόσμου. Το Λουλούδι της ερήμου (Εικόνα 9) από την Αλγερία με εντυπωσιακό μέγεθος (450x300mm), έχει μακροσκοπικά τη μορφή που έχουν συνήθως οι κρύσταλλοι του γύψου όταν απεικονίζονται σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).

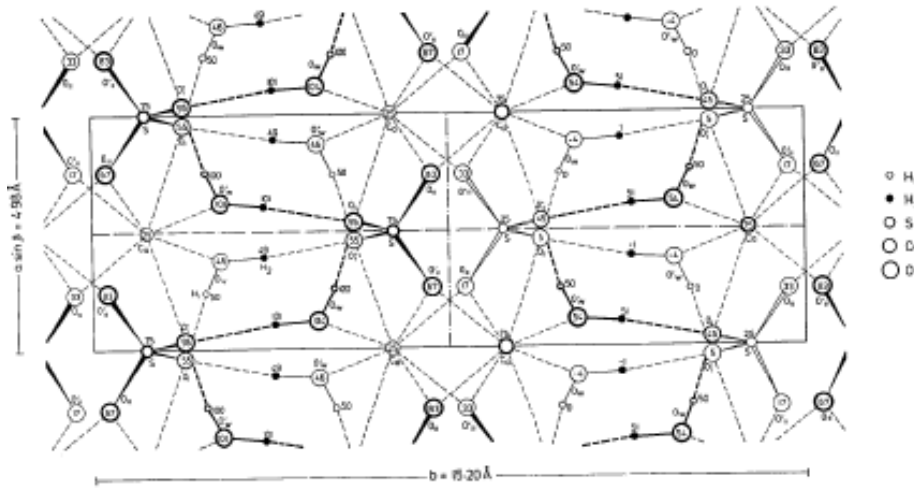


Εικόνα 9: Κρύσταλλοι γύψου με χώρα προέλευσης: α) Ρουμανία, β) Αλγερία (λουλούδι της ερήμου), γ) Αργεντινή. Ελήφθη από την παραπομπή [20].

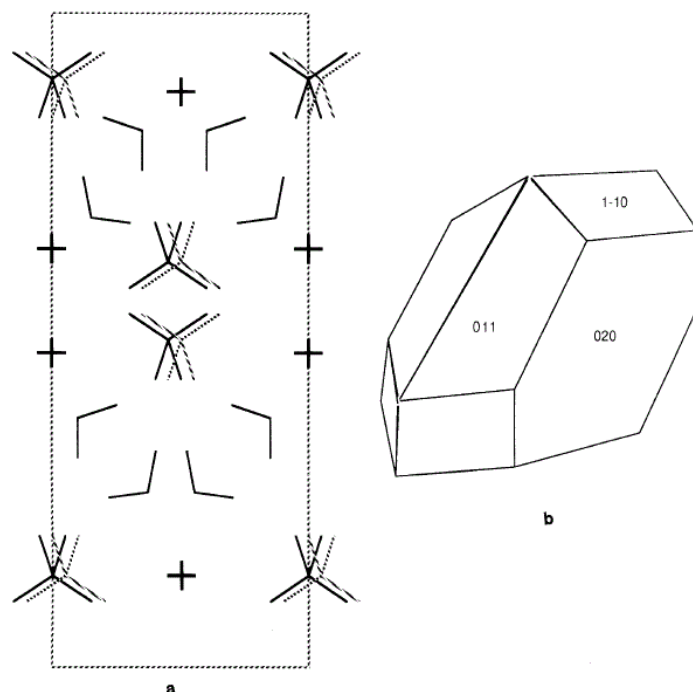


Εικόνα 10: Μοναδιαία κυψελίδα γύψου. Ελήφθη από την παραπομπή [20].

Η μοναδιαία κυψελίδα του γύψου έχει διαστάσεις $a = 6,28 \text{ \AA}$, $b = 15,200 \text{ \AA}$, $c = 6,523 \text{ \AA}$ και $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 127,4^\circ$ και $\gamma = 90^\circ$ και φαίνεται στις εικόνες που ακολουθούν.

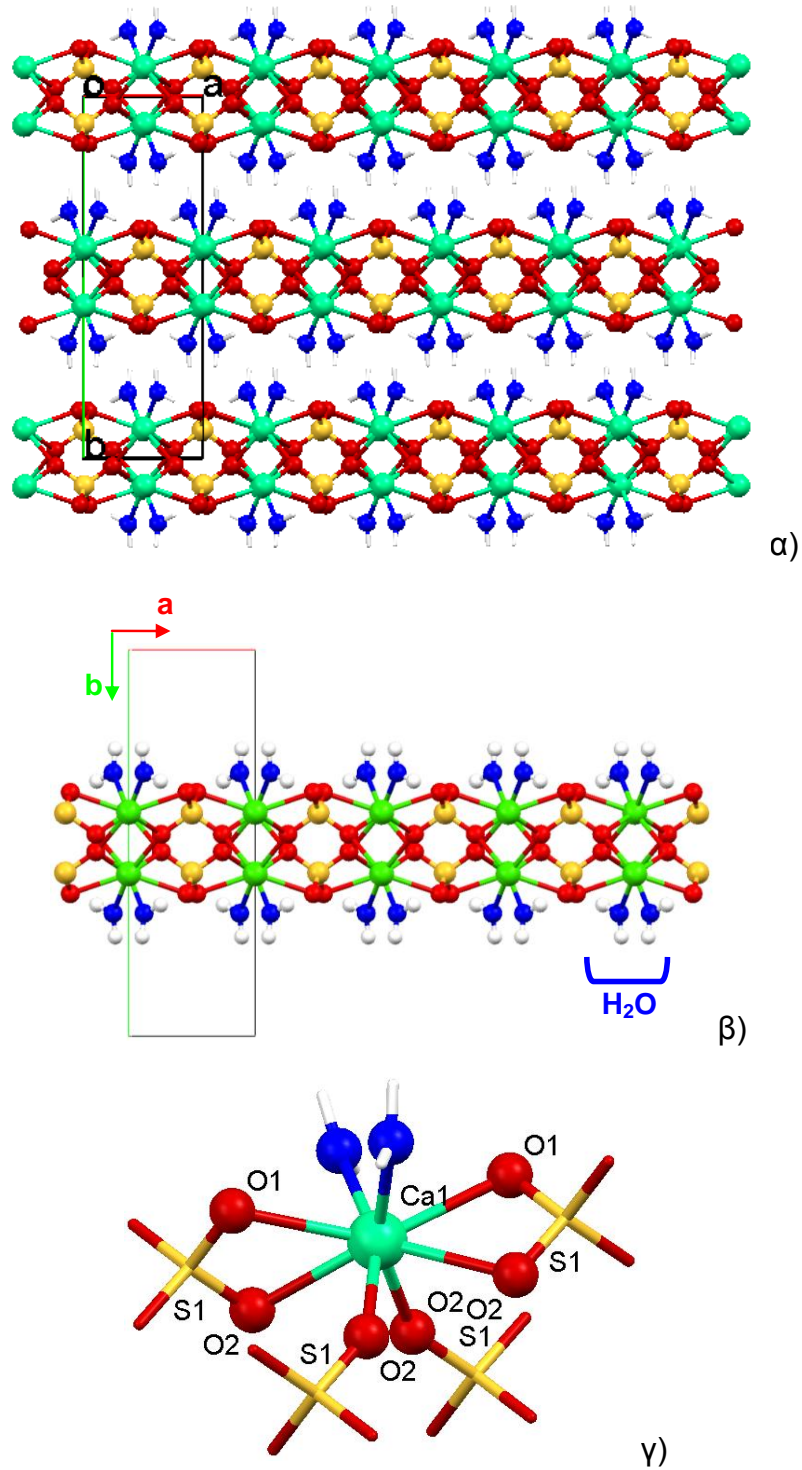


Εικόνα 11: Το ένα μισό της μοναδιαίας κυψελίδας γύψου, όψη στο κρυσταλλικό επίπεδο (001). Ελήφθη από την παραπομπή [21]



Εικόνα 12: α) Όψη μοναδιαίας κυψελίδας γύψου στο κρυσταλλικό επίπεδο (001). β) Μορφολογία κρυστάλλου γύψου. Ελήφθη από την παραπομπή [22].

Η κρυσταλλική δομή του γύψου είναι φυλλόμορφη, αποτελούμενη από φύλλα (layers) κάθετα στον άξονα b, Εικόνα 13 α.



Εικόνα 13: Κρυσταλλική δομή γύψου.

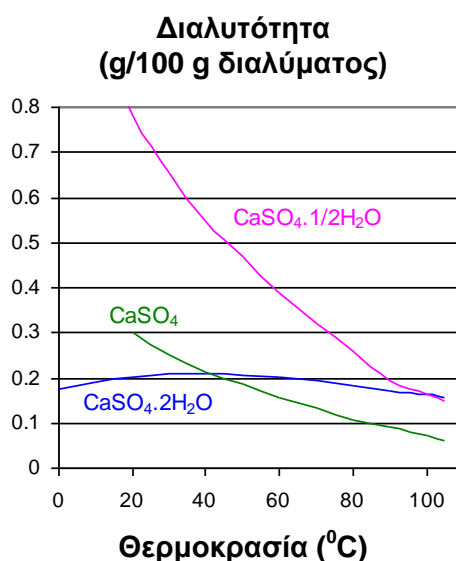
- α) φυλλόμορφη δομή του γύψου,
- β) τμήμα ενός φύλλου της δομής του γύψου,
- γ) περιβάλλον συναρμογής του Ca²⁺.

Τα δύο μόρια νερού βρίσκονται συναρμοσμένα στο ιόν του Ca^{2+} και κατευθύνονται στο διαστρωματικό χώρο (Εικόνα 13 β). Τα γειτονικά φύλλα αλληλεπιδρούν με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου (2.895 \AA) μεταξύ των οξυγόνων των μορίων του νερού (προερχόμενα από ένα φύλλο) και των οξυγόνων των θειικών (από το γειτονικό φύλλο) και ασθενείς δεσμούς υδρογόνου (3.167 \AA) μεταξύ των μορίων νερού γειτονικών φύλλων.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η συναρμογή του Ca^{2+} μπορεί να περιγραφεί ως πολυέδρο με οκτώ γωνίες (Εικόνα 13 γ). Είναι λοιπόν οκτασυναρμοσμένο, από οκτώ άτομα οξυγόνου, τα έξι από τα οποία ανήκουν σε θειικά ανιόντα και τα δύο στα μόρια νερού. Χαρακτηριστικό είναι το ότι δύο από τα θειικά σχηματίζουν τετραμελή δακτύλιο με το Ca^{2+} , δηλαδή δρουν χηλικά.

Διάγραμμα διαλυτότητας θειικού ασβεστίου

Οι καμπύλες διαλυτότητας των τριών μορφών του θειικού ασβεστίου σε υδατικό διάλυμα σε εύρος θερμοκρασιών $0 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ φαίνονται στην Εικόνα 14.



Εικόνα 14: Διαλυτότητα θειικού ασβεστίου στο νερό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Ελήφθη από την παραπομπή [8].

Σε μία δεδομένη θερμοκρασία η φάση του στερεού που έχει τη μικρότερη διαλυτότητα αντιπροσωπεύει και την σταθερή (ακόρεστη) περιοχή. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ο γύψος είναι η σταθερή φάση ενώ ο ανυδρίτης είναι σταθερότερος στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο ημιυδρίτης παραμένει

μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία μετάβασης προσδιορίζεται από τα σημεία που τέμνονται οι καμπύλες διαλυτότητας. Το σημείο μετατροπής του γύψου σε ημιυδρίτη είναι 98 ± 1 °C και για τη μετατροπή του γύψου σε ανυδρίτη είναι στους 40 ± 2 °C.

1.3.2 Το πρόβλημα σχηματισμού γύψου στη βιομηχανία

Ο σχηματισμός αλάτων γύψου είναι ένα από τα επίμονα προβλήματα που συναντάται σε πολλές βιομηχανίες. Η αφαλάτωση, οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες, η άντληση κοιτασμάτων πετρελαίου, και η εκμετάλλευση γεωθερμικής ενέργειας είναι παραδείγματα όπου εμφανίζεται το πρόβλημα δημιουργίας γύψου [2]. Επίσης ο γύψος λαμβάνεται ως παραπροϊόν σε πολλές χημικές διεργασίες όπως η καύση γαιανθράκων και η χημική σύνθεση χημικών προϊόντων (παραγωγή φωσφορικού οξέως, θειικού οξέως, οργανικών πολυμερών κ.τ.λ) [23, 24].

Ο σχηματισμός του γύψου γίνεται ακόμα και σε χαμηλά pH και μπορεί να απομακρυνθεί αποτελεσματικά μόνο με μηχανικά μέσα [4]. Οι περισσότερες βιομηχανίες στις οποίες γίνεται σχηματισμός αλάτων θειικού ασβεστίου χρειάζονται τακτικά συντήρηση για την αφαίρεσή του [24]. Έχει καταγραφεί ολοκληρωτική κάλυψη με κρυστάλλους γύψου της μεταλλικής επιφάνειας από ορείχαλκο ενός εναλλάκτη θερμότητας μέσα σε 300 min [25].

Ακολουθεί μία σύντομη παρουσίαση των προβλημάτων εναπόθεσης γύψου σε διαφορετικούς βιομηχανικούς τομείς:

Μεταλλουργία

Σε υδρομεταλλουργικές επεξεργασίες μετάλλων όπως του χαλκού (Cu), του μαγγανίου (Mn) και του νικελίου (Ni), η περιορισμένη διαλυτότητα του θειικού ασβεστίου έχει ως αποτέλεσμα την πολύ μικρή συγκέντρωση του ασβεστίου στο κύκλωμα. Καθώς όμως η θερμοκρασία και η σύσταση του διαλύματος μεταβάλλονται, άλατα θειικού ασβεστίου μπορεί να εμφανιστούν αλλού στη διαδικασία, δημιουργώντας σοβαρές καταστροφές σε μεγάλα τμήματα του εξοπλισμού των εγκαταστάσεων [24].

Γεωθερμία

Στις γεωθερμικές πηγές, η αξιοποίηση των γεωθερμικών ρευστών για την παραγωγή ενέργειας δυσχεραίνεται από τις έντονες καθαλατώσεις που σχηματίζονται στις επιφάνειες του μηχανολογικού εξοπλισμού, όπως στους διαχωριστήρες, στις αντλίες κ.τ.λ. Το κυριότερο πρόβλημα στην περίπτωση της άντλησης γεωθερμικών ρευστών εντοπίζεται στο σχηματισμό καθαλατώσεων κυρίως ανθρακικών και θειούχων αλάτων [26]. Στον Ελλαδικό χώρο το πρόβλημα εντοπίζεται στο σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου (Β. Ελλάδα, Νίσυρος) αλλά και θειούχων αλάτων (Μήλος) [27]. Αναφορικά με το θειικό ασβέστιο σημαντικό ρόλο παίζει η μείωση της διαλυτότητάς του αυξανόμενης της θερμοκρασίας (άλας αντίστροφης διαλυτότητας). Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι αποθέσεις σε σωλήνα της παραγωγής στις εγκαταστάσεις θερμών πηγών στη Νιγρίτα, όπου έχει μειωθεί δραματικά η διάμετρος του.



Εικόνα 15: Φωτογραφία σωλήνα που χρησιμοποιείται στις θερμές πηγές στη Νιγρίτα. Ελήφθη από την παραπομπή [6]

Βιομηχανία παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου

Η βιομηχανία παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου αντιμετωπίζει σημαντικό πρόβλημα μείωσης ή/και απώλειας της διαπερατότητας των φρεατίων εξόρυξης πετρελαίου. Η χρήση θαλασσινού νερού για την εκτόπιση παγιδευμένου πετρελαίου στους μικροπόρους του βραχώδους σχηματισμού προς το κεντρικό φρεάτιο έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό καθαλατώσεων. Οι καθαλατώσεις αυτές κυρίως αποτελούνται από δυσδιάλυτα ανθρακικά και

θειικά άλατα και σχηματίζονται στις επιφάνειες των πόρων μέσω των οποίων διέρχεται το πετρέλαιο [28]. Λόγω της βαθμιαίας απόθεσης των αλάτων στην επιφάνεια των πόρων, πολλά φρεάτια παραγωγής πετρελαίου αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα λειτουργίας, ελάττωσης της παραγωγικότητας, ενώ πολλά έχουν οδηγηθεί σε οριστική εγκατάλειψη λόγω απόφραξης του φρεατίου.

Τεχνολογία νερού

Σε τεχνολογίες κατεργασίας νερού, όπως η αφαλάτωση θαλασσινού νερού, η απόσταξη νερού, η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση βιομηχανικού νερού είναι ανεπιθύμητη η ύπαρξη γύψου. Συγκεκριμένα στις διεργασίες διαχωρισμού υγρών με μεμβράνες εμφανίζεται ρύπανση των μεμβρανών, δημιουργία στρωμάτων αλάτων ή κολλοειδών σωματιδίων στην επιφάνειά τους, που αποτελεί βασικό λειτουργικό πρόβλημα. Παρατηρείται έμφραξη των μεμβρανών, που οδηγεί σε μείωση της αποδοτικότητάς τους και του χρόνου ζωής τους [23].

1.4 Παρεμποδιστές κρυστάλλωσης

Η παρουσία προσθέτων στην κρυστάλλωση μιας ουσίας μπορεί να επιδράσει στη μορφολογία του κρυστάλλου και στην ταχύτητα του φαινομένου (επιβράδυνση ή αναστολή). Κάθε συστατικό του διαλύματος πέρα από αυτό που κρυσταλλώνεται μπορεί να θεωρηθεί ως επιμόλυνση (impurity). Η παρουσία των επιμολύνσεων στα διαλυτά άλατα μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα κρυστάλλωσης με τους παρακάτω τρόπους:

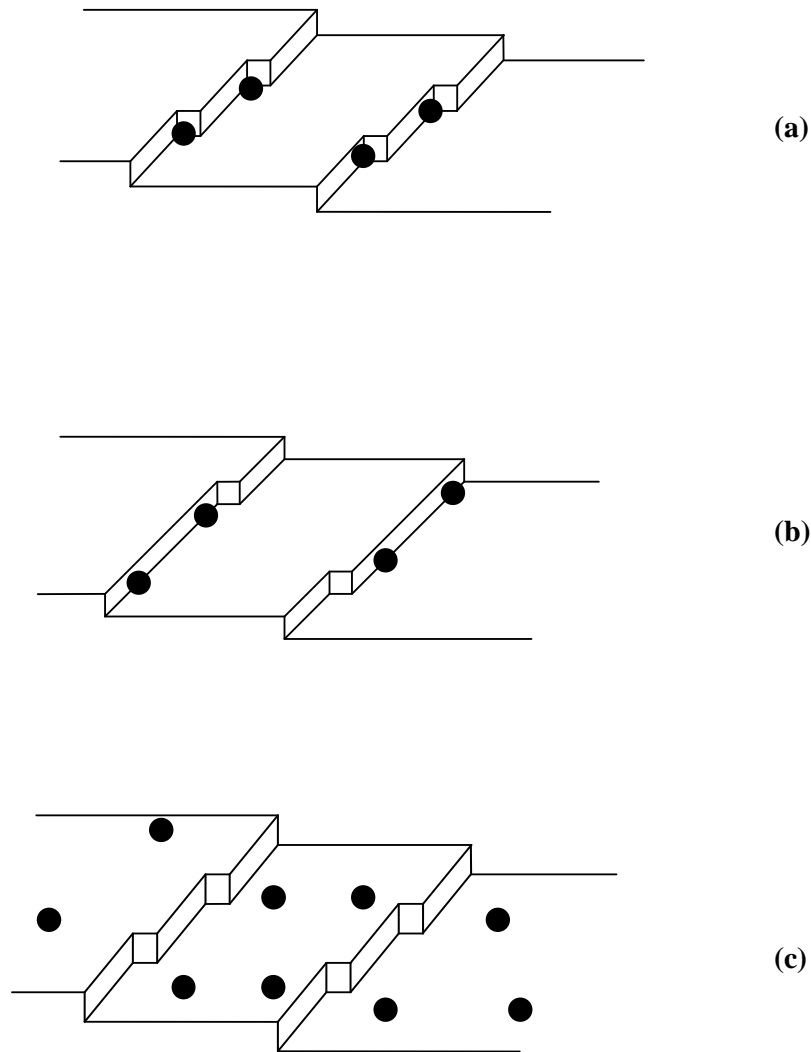
- Προκαλούν την αλλαγή στη συγκέντρωση ισορροπίας (κορεσμού) και επομένως στην υπερκορεστικότητα/ακορεστικότητα του διαλύματος.
- Επιδρούν στα χαρακτηριστικά του στρώματος προσρόφησης στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος και επομένως επηρεάζουν έμμεσα τις διαδικασίες ενσωμάτωσης και απόσπασης των δομικών μονάδων από το πλέγμα.

- Μπορεί να ενσωματωθούν στο πλέγμα ιδιαίτερα αν υπάρχει κρυσταλλική ομοιότητα [11].

Σε αρκετά συστήματα, έχει βρεθεί ότι η διαδικασία κρυστάλλωσης σταματά ακόμη και όταν έχει καλυφθεί επιφάνεια μικρότερη του 5% από τα μόρια του αναστολέα. Τα μόρια του αναστολέα προσροφώνται στις ενεργές θέσεις αύξησης στην κρυσταλλική επιφάνεια και στους αναπτυσσόμενους πυρήνες. Οι ενεργείς θέσεις αύξησης παρέχονται από τα βήματα της κρυσταλλικής επιφάνειας που προέρχονται είτε από εξαρμόσεις είτε από διδιάστατη πυρηνοποίηση [1].

Σύμφωνα με το μοντέλο του Kossel για τους κρυστάλλους υπάρχουν κρυσταλλικές ανομοιογένειες και η κρυσταλλική επιφάνεια περιέχει διαφορετικές περιοχές: α) τις βαθμίδες – επίπεδες επιφάνειες που είναι μεμονωμένα λείες, β) τα βήματα που διαχωρίζουν τις βαθμίδες, γ) τις κόγχες που σχηματίζονται από ανολοκλήρωτες περιοχές των βημάτων.

Στην παρακάτω Εικόνα 16 φαίνεται η προσρόφηση επιμολύνσεων στις τρεις διαφορετικές θέσεις. Εάν γίνει προσρόφηση των μορίων του αναστολέα σε αναπτυσσόμενο πυρήνα πριν φθάσει στο κρίσιμο μέγεθος τότε ο πυρήνας αυτός δεν μπορεί να φθάσει το κρίσιμο μέγεθος και επαναδιαλύεται. Η παρεμπόδιση της ανάπτυξης οφείλεται στην στερεοχημική παρεμπόδιση του μορίου του αναστολέα, με αποτέλεσμα οι δομικοί λίθοι να μην μπορούν να προσκολληθούν στον πυρήνα οπότε, όταν ο αναστολέας εκροφηθεί το συσσωμάτωμα επαναδιαλύεται. Σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού γίνεται ενσωμάτωση των μορίων του αναστολέα όπου εισάγει ισχυρές διαταράξεις στο πλέγμα και έτσι αυξάνεται η διαλυτότητα με αποτέλεσμα να αυξάνεται και το κρίσιμο μέγεθος των συσσωματωμάτων. Η δράση αυτή αντανακλάται στην αύξηση των χρόνων επαγωγής που μεσολαβούν, πριν την αυθόρμητη καταβύθιση σε υπέρκορα διαλύματα [1].



Εικόνα 16: Προσρόφηση των μορίων ενός πρόσθετου στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, σύμφωνα με το μοντέλο Kossel: α) στις κόγχες, β) στα βήματα, γ) στις βαθμίδες. Ελήφθη από την παραπομπή [8].

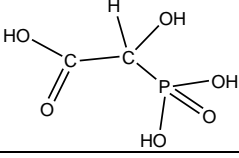
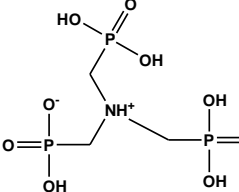
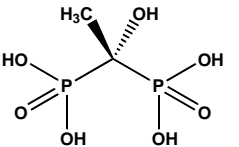
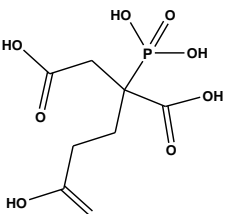
Παρεμποδιστές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

Οι παρεμποδιστές που μελετήθηκαν είναι τέσσερις φωσφονικές ενώσεις που η δομή τους δίδεται στον Πίνακα 2. Έχουν πολύ όξινο pH από 1.5 έως 2 στα υδατικά τους διαλύματα συγκέντρωσης 1% και το χρώμα τους κυμαίνεται από άχρωμο έως λευκό και ανοικτό κίτρινο, εκτός το ΗΡΑΑ που έχει σκούρο καφέ χρώμα. Είναι εμπορικά προϊόντα και πληροφορίες αντλήθηκαν από τα τεχνικά φυλλάδια δύο κατασκευαστικών εταιρειών [29, 30].

Το AMP είναι ένα από τα φωσφονικά οξέα που χρησιμοποιούνται ευρύτατα από τη βιομηχανία για την επεξεργασία του φυσικού νερού. Η χρήση του AMP βασίζεται στην ιδιότητά του να παρεμποδίζει την ανεπιθύμητη καταβύθιση των ιζημάτων που σχηματίζονται π.χ. από θειικά (SO_4^{2-}), ανθρακικά (CO_3^{2-}) άλατα του ασβεστίου (Ca^{2+}), του μαγνησίου (Mg^{2+}) κ.α. καθώς και στην αντιδιαβρωτική δράση που παρέχει [31, 32, 33, 34, 35].

Το PBTC εξαιτίας της ικανότητας δημιουργίας σύμπλοκου με ασβέστιο και μαγνήσιο επίσης χρησιμοποιείται ως αναστολέας της διάβρωσης και ως παρεμποδιστής των εναποθέσεων ανθρακικού ασβεστίου και γύψου σε ψυκτικά κυκλώματα και λέβητες [23, 36, 37].

Πίνακας 2: Παρεμποδιστές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Όνομασία εμπορική	Όνομασία παρεμποδιστή	ΜΒ (g/mol)	Δομή
HPAA Belcor 575	Υδροξυφωσφονοασετικό οξύ	156	
AMP Dequest 2000	Άμινο- τρिस(μεθύλενοφωσφονικό) οξύ	299.07	
HEDP Dequest 2010	Υδροξυαιθυλενο 1,1 διφωσφονικό οξύ	206.03	
PBTC Dequest 7000	2 φωσφονοβουτυλο 1,2,4 τρικαρβοξυλικό οξύ	270.1	

Το HEDP είναι ίσως ένας από τους δημοφιλέστερους παρεμποδιστές κρυστάλλωσης και χρησιμοποιείται κυρίως για την παρεμπόδιση ανθρακικού ασβεστίου. Έχει δύο σημαντικά μειονεκτήματα:

(α) έχει χαμηλή αντοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου (calcium tolerance), και (β) αποικοδομείται εύκολα από οξειδωτικά μικροβιοκτόνα (π.χ. υποχλωριώδη), που προστίθενται στο βιομηχανικό νερό για την πρόληψη μικροβιακών εναποθέσεων/αποικιών. [38].

Το ΗΡΑΑ χρησιμοποιείται κυρίως ως παρεμποδιστής μεταλλικής διάβρωσης, αλλά έχει χρησιμοποιηθεί και για την παρεμπόδιση σχηματισμού αλάτων ανθρακικού ασβεστίου, σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα. Το ΗΡΑΑ είναι μη τοξικό για τον άνθρωπο, τα ζώα και τους υδρόβιους οργανισμούς, ενώ είναι βιοαποικοδομήσιμο από μικροοργανισμούς οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να διασπούν το δεσμό C-P [39, 40, 41, 42, 43].

1.5 Σκοπός της ερευνητικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας που έγινε στα πλαίσια της λήψης Μεταπτυχιακού Διπλώματος είναι η μελέτη της διεργασίας καταβύθισης του δυσδιάλυτου άλατος του θειικού ασβεστίου (γύψος) και της παρεμπόδισής του από φωσφονικά πρόσθετα.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν και επιδρούν στην παρεμπόδιση του γύψου ήταν η συγκέντρωση υπερκορεσμού και η προσθήκη παρεμποδιστών αλάτων. Έγινε χρήση τεσσάρων διαφορετικών παρεμποδιστών ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση της αποτελεσματικότητάς τους. Επιπρόσθετα, ο κάθε παρεμποδιστής μελετήθηκε σε διαφορετικές δόσεις για να καταγραφεί η βέλτιστη.

1.6 Στρατηγική της ερευνητικής εργασίας

Για την επίτευξη του σκοπού της παρούσας ερευνητικής εργασίας αρχικά έγινε μία σειρά πειραμάτων αυθόρμητης καταβύθισης θειικού ασβεστίου όπου μελετήθηκαν διαλύματα με αρχικές συγκεντρώσεις σε Ca^{2+} 0.8 M, 0.5 M, 0.3 M, 0.15 M και 0.05 M. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων διέφεραν ώστε να αξιολογηθεί το κατά πόσο αυτή η παράμετρος επηρεάζει την επικάθιση αλάτων. Αφού έγιναν μακροσκοπικές παρατηρήσεις και

υπολογίστηκε η παραγωγή ιζημάτων, επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εργασίας που θα γινόταν η έρευνα με τη χρήση παρεμποδιστών να είναι μεταξύ 0.15 M και 0.05 M. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις 0.1 M, 0.075 M και 0.05 M είναι συγκεντρώσεις που μπορούσαν να έχουν βιομηχανικά νερά, αν και θα χαρακτηρίζονταν ως οριακές συνθήκες (high stress conditions). Το pH που ορίστηκε ήταν 4 (προσομοίωση συνθηκών βιομηχανίας μεταλλευμάτων).

Μετά από μία σειρά τιτλοδοτήσεων οριστικοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία που τελικά ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του ασβεστίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρεμπόδισης.

Οι τρεις σειρές πειραμάτων παρεμπόδισης πραγματοποιήθηκαν κατά φθίνουσα σειρά των αρχικών συγκεντρώσεων, πρώτα διαλύματα 0.1 M, στη συνέχεια 0.075 M και τέλος 0.05 M. Κάθε φορά γινόταν αξιολόγηση της απόδοσης των παρεμποδιστών και όπου κρίθηκε απαραίτητο μελετήθηκαν επιπλέον δόσεις συγκεκριμένου παρεμποδιστή για να βρεθεί η μικρότερη δυνατή αποτελεσματική δόση του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα.

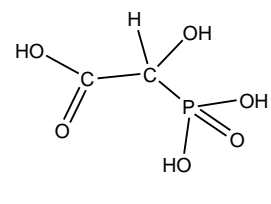
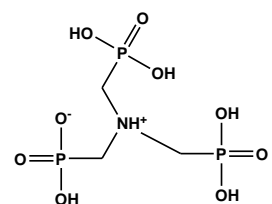
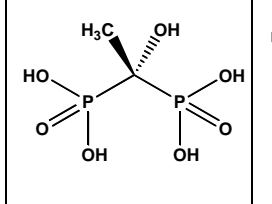
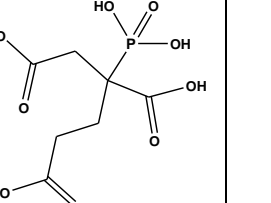
Πίνακας 3: Αντιδραστήρια.

Όνομασία αντιδραστηρίου	Χημικός Τύπος	ΜΒ (g/mol)	Εταιρία
Διένυδρο χλωριούχο ασβέστιο Calcium Chloride Dihydrate	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147	SDS
Άνυδρο θειικό νάτριο Sodium Sulfate Anhydrous	Na_2SO_4	142.04	MERCK
Δεκαϋδρίτης θειικού νατρίου Sodium Sulfate decahydrate	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322.2	SIGMA-ALDRICH
Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) 98% Ethylenediamine-tetraacetic acid, tetrasodium salt	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	380.17	Alfa Aesar
Υδροξείδιο του Νατρίου Sodium Hydroxide	NaOH	40	SIGMA-ALDRICH
Υδροχλωρικό οξύ Hydrochloric acid min 37%	HCl	36.45	SIGMA-ALDRICH
Μεθανόλη Methanol	CH_4O	32	SIGMA-ALDRICH
Δείκτης Calcon Calconcarboxylic acid 94%	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$	438.42	Alfa Aesar
Υδροξυφωσφονοξικό οξύ HPAA, Belcor 575, 30-60%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{P}$	156	BioLab
Άμινο-τρις (μεθυλενοφωσφονικό οξύ) ATMP, Dequest 2000, 48-52%	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_9\text{P}_3$	299.07	Therm Phos
Υδροξυαιθυλενο-1,1-διφωσφονικό οξύ HEDP, Dequest 2010, 58-62%	$\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$	206.03	Therm Phos
2-φωσφονοβουτυλο-1,2,4-τρικαρβοξυλικό οξύ PBTC, Dequest 7000, 49-51%	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_9\text{P}$	270.1	SOLUTIONIA

Αιθανόλη Ethanol absolute	C_2H_6O	46	SIGMA-ALDRICH
Διένυδρο Θειικό Ασβέστιο (Gypsum) Calcium sulfate dihydrate 98%	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172.17	ALDRICH

Στον Πίνακα 4, παρουσιάζονται οι σχηματικές χημικές δομές των παρεμποδιστών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα.

Πίνακας 4: Σχηματικές χημικές δομές των παρεμποδιστών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα.

HPAA BELCOR 575	AMP Dequest 2000	HEDP Dequest 2010	PBTC Dequest 7000
			

2.2 Οργανολογία

Ακολουθεί πίνακας με πληροφορίες για όλα τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και κάποιες εικόνες τους.

Πίνακας 5: Οργανολογία.

Όργανο	Μοντέλο/Εταιρία	Τοποθεσία
Πεχάμετρο	315i, WTW	Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων
Ζυγός ακριβείας (3 δεκαδικών ψηφίων)	EW 150-3M, KERN& Sohn GmbH	
Φούρνος	TS4057, Termaks	
Συσκευή υπερήχων	S15H, Elmasonic	Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας
XRD	X'Pert Pro, PANalytical	Τμήμα Χημείας
FTIR	Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation	Τμήμα Χημείας
SEM	JSM6390LV, JEOL	Τμήμα Βιολογίας, Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας "Βασίλης Γαλανόπουλος"
Sputter Coater	SCD050, BAL-TEC	



Εικόνα 17: Συσκευή Περίθλασης Ακτινών Χ, (XRD), μοντέλο X'Pert Pro της εταιρίας PANalytical.



Εικόνα 18: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), μοντέλο JSM6390LV της εταιρίας JEOL. Ελήφθη από την παραπομπή [44].



Εικόνα 19: Φασματοφωτόμετρο (ATR-FTIR), μοντέλο Nicolet 6700, της εταιρίας Thermo Electron Corporation. Ελήφθη από την παραπομπή [45]

2.3 Πειραματικές διατάξεις, εργαλεία και σκεύη

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αναφέρεται παρακάτω:

- Συσκευή διήθησης κενού
- Ιοντοανταλλακτική συσκευή αποστάξεως νερού
- Γυάλινος Ξηραντήρας
- Αναλυτικές πιπέτες Eppendorf 100-1000μL με σφάλμα $\pm 0,005$ mL
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur
- Προχοΐδα των 50 mL
- Λαβίδα και βάση στήριξης προχοΐδας
- Ποτήρια ζέσεως των 50 mL, 100 mL, 250 mL και 400 mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 5 mL, 10 mL, 50 mL και 100 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL, 250 mL και 500 mL
- Κωνικές φιάλες των 50 mL, 100 mL και 250 mL

- Ύαλοι ωρολογίου
- Υδροβολέας
- Πλαστικές σύριγγες των 5 mL
- Φίλτρα σύριγγος whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm (Acrodisc syringe filters)
- Σπάτουλες
- Ρύγχη για πιπέτες Eppendorf
- Μαγνητικοί ράβδοι ανάδευσης
- Διηθητικό χαρτί
- Γυάλινο χωνί
- Χωνί Buchner No.3
- Πλαστική μεμβράνη Parafilm
- Φιαλίδια (vials) χωρητικότητας 25 mL
- Πλαστικά ποτήρια και μπουκάλια
- Αυτοκόλλητη ταινία
- Λαβίδα
- Καλυπτρίδες 22x22 mm
- Τετράγωνα τρυβλία petri

2.4 Παρασκευή Διαλυμάτων

2.4.1 Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 1.6 M

Για τη διεξαγωγή των αρχικών πειραμάτων (I), όπου (I) Initial – αρχικό πείραμα, όπου καταγράφηκε ο χρόνος έναρξης της κρυστάλλωσης σε $\text{pH} = 7$ χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστών, παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα όγκου 500 mL, ένα ως πηγή ασβεστίου και ένα ως πηγή θειικών.

Για την παρασκευή του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν 117.61 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η σκόνη του διένυδρου χλωριούχου ασβεστίου ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε με ακρίβεια σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL η οποία ήδη περιείχε ποσότητα απεσταγμένου νερού και τέλος συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα

αναδεύτηκε καλά στην ογκομετρική φιάλη και αποθηκεύτηκε σε καθαρό πλαστικό μπουκάλι.

Για την παρασκευή 500 mL διαλύματος θειικού νατρίου χρησιμοποιήθηκαν 113.63 g Na_2SO_4 . Το άνυδρο θειικό νάτριο ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας και ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με αυτή της παρασκευής του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου.

2.4.2 Παρασκευή διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων από τα διαλύματα συγκέντρωσης 1.6 M

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων το διάλυμα εργασίας είχε τελικό όγκο 100 mL (50 mL διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου και 50 mL διαλύματος θειικού νατρίου). Για την παρασκευή διαλυμάτων εργασίας πέντε διαφορετικών συγκεντρώσεων σε ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) και θειικά (SO_4^{2-}) 0.8 M, 0.5 M, 0.3 M, 0.15 M και 0.05 M απαιτήθηκαν διαφορετικές ποσότητες από τα διαλύματα συγκέντρωσης 1.6 M. Αναλυτικά οι ποσότητες που ελήφθησαν με τη βοήθεια ογκομετρικών κυλίνδρων 5 mL, 10 mL και 50 mL καθώς και με αναλυτικές πιπέτες Eppendorf δίδονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6: Απαιτούμενος όγκος διαλύματος CaCl_2 1.6 M για την παρασκευή 50 mL διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων.

Τελική συγκέντρωση Ca^{2+}	0.8 M	0.5 M	0.3 M	0.15 M	0.05 M
Όγκος διαλύματος CaCl_2 1.6M	50.00 mL	31.25 mL	18.75 mL	9.38 mL	3.13 mL

Πίνακας 7: Απαιτούμενος όγκος διαλύματος Na_2SO_4 1.6 M για την παρασκευή 50 mL διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων.

Τελική συγκέντρωση SO_4^{2-}	0.8 M	0.5 M	0.3 M	0.15 M	0.05 M
Όγκος διαλύματος Na_2SO_4 1.6M	50.00 mL	31.25 mL	18.75 mL	9.38 mL	3.13 mL

Στη συνέχεια η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από τα διαλύματα συγκέντρωσης 1.6 M αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό μέχρι να φτάσει σε τελικό όγκο τα 50 mL. Πρώτα ρυθμίστηκε το $\text{pH} = 7$ σε κάθε διάλυμα ξεχωριστά και μετά αναμίχθηκαν τα διαλύματα του χλωριούχου ασβεστίου με τα αντίστοιχα διαλύματα του θειικού νατρίου.

2.4.3 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων χλωριούχου ασβεστίου διαφορετικής περιεκτικότητας από 100 ppm έως 1000 ppm σε Ca^{2+}

Αρχικά για την παρασκευή ποσότητας 500 mL του πρότυπου διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου περιεκτικότητας 1000 ppm σε Ca^{2+} χρησιμοποιήθηκαν 1.838 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η σκόνη του διένυδρου χλωριούχου ασβέστιου ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε με ακρίβεια σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL η οποία ήδη περιείχε απεσταγμένο νερό και τέλος συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα αναδεύτηκε καλά στην ογκομετρική φιάλη και αποθηκεύτηκε σε καθαρό πλαστικό μπουκάλι. Η παρασκευή των διαλυμάτων 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm, 700 ppm, 800 ppm και 900 ppm πραγματοποιήθηκε με αραιώση της απαιτούμενης ποσότητας διαλύματος 1000 ppm. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται αναλυτικά οι ποσότητες που ελήφθησαν από το πυκνό διάλυμα για την παραγωγή διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων τελικού όγκου 500 mL.

Πίνακας 8: Απαιτούμενος όγκος διαλύματος CaCl_2 1000 ppm για την παρασκευή 500 mL διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων.

Τελική συγκέντρωση Ca^{2+} (ppm)	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Όγκος διαλύματος CaCl_2 1000ppm (ml)	50	100	150	200	250	300	350	400	450

Στη συνέχεια η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από τα διαλύματα συγκέντρωσης 1000 ppm αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό μέχρι να φτάσει σε τελικό όγκο τα 500 mL. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν καλά σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL και αποθηκεύτηκαν σε καθαρά πλαστικά μπουκάλια.

2.4.4 Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.2 M

Για την παρασκευή του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν 14.7 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης

των 500 mL αραιώθηκαν σε απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα αναδεύτηκε καλά στην ογκομετρική φιάλη και αποθηκεύτηκε σε καθαρό πλαστικό μπουκάλι.

Για την παρασκευή 500 mL διαλύματος θειικού νατρίου χρησιμοποιήθηκαν 32.22 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ο δεκαϋδρίτης θειικού νατρίου ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας και ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία με αυτή της παρασκευής του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων το διάλυμα εργασίας είχε τελικό όγκο 100 mL (50 mL διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου 0.2 M και 50 mL διαλύματος θειικού νατρίου 0.2 M). Επομένως προέκυπτε τελική συγκέντρωση σε Ca^{2+} στο διάλυμα εργασίας 0.1 M ή 4000 ppm.

2.4.5 Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.15 M

Ομοίως ακολουθήθηκε η παραπάνω διαδικασία για την παρασκευή διαλυμάτων όγκου 500 mL, όπου η απαιτούμενη ποσότητα του διένυδρου χλωριούχου ασβεστίου ήταν 11.025 g και αντίστοιχα του δεκαϋδρίτη θειικού νατρίου 24.165 g. Η τελική συγκέντρωση σε ιόντα Ca^{2+} που προέκυπτε στο διάλυμα εργασίας ήταν 0.075 M ή 3000 ppm.

2.4.6 Παρασκευή διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.1 M

Για την παρασκευή των διαλυμάτων χλωριούχου ασβεστίου 0.1 M και θειικού νατρίου 0.1 M όγκου 500 mL η απαιτούμενη ποσότητα του διένυδρου χλωριούχου ασβεστίου ήταν 7.35 g και αντίστοιχα του δεκαϋδρίτη θειικού νατρίου 16.11 g. Η τελική συγκέντρωση σε Ca^{2+} στο διάλυμα εργασίας ήταν 0.05 M ή 2000 ppm.

2.4.7 Παρασκευή διαλυμάτων παρεμποδιστών περιεκτικότητας 1 % w/v

Στις τρεις σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί παρεμποδιστές. Αρχικά δημιουργήθηκαν διαλύματά τους όγκου 100 mL και περιεκτικότητας σε δραστική ουσία 1 % w/v ή 10,000 ppm. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών υπολογίστηκε η περιεκτικότητα σε δραστική ουσία (ppm) στα αρχικά πυκνά διαλύματα των παρεμποδιστών (Πίνακας 9). Στη συνέχεια ελήφθησαν οι απαιτούμενες

ποσότητες από τα πυκνά διαλύματα και με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης των 100 mL αραιώθηκαν με απεσταγμένο νερό (Πίνακας 10).

Πίνακας 9: Περιεκτικότητα δραστικής ουσίας στα αντιδραστήρια των Παρεμποδιστών.

Τύπος παρεμποδιστή	HPAA BELCOR 575	AMP Dequest 2000	HEDP Dequest 2010	PBTC Dequest 7000
Αρχική συγκέντρωση (ppm)	685000	665000	870000	645000

Πίνακας 10: Απαιτούμενος όγκος αντιδραστηρίων για την παρασκευή 100 mL διαλυμάτων παρεμποδιστών 1 % w/v.

Τύπος παρεμποδιστή	HPAA BELCOR 575	AMP Dequest 2000	HEDP Dequest 2010	PBTC Dequest 7000
Όγκος διαλύματος (mL)	1.46	1.5	1.15	1.55

2.4.8 Παρασκευή διαλυμάτων παρεμποδιστών διαφορετικής περιεκτικότητας από 1 ppm έως 1000 ppm

Σε κάθε σειρά πειραμάτων μελετήθηκαν δύο ή και περισσότερες διαφορετικές συγκεντρώσεις του κάθε παρεμποδιστή αναλόγως τη συμπεριφορά του. Επομένως υπολογίστηκαν οι ακριβείς ποσότητες που πρέπει να ληφθούν από τα αντίστοιχα διαλύματα περιεκτικότητας 1 % w/v ώστε με την προσθήκη τους στο διάλυμα εργασίας όγκου 100 mL να είναι η συγκέντρωση του παρεμποδιστή η επιθυμητή. Οι ποσότητες που ελήφθησαν με αναλυτική πιπέτα Eppendorf ή με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου των 10mL δίδονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11: Απαιτούμενος όγκος διαλύματος παρεμποδιστή 1 % w/v (10000 ppm) για την επίτευξη διαφόρων συγκεντρώσεων των παρεμποδιστών σε διάλυμα εργασίας όγκου 100 mL

Τελική συγκέντρωση παρεμποδιστή (ppm)	10	20	50	100	1000
Όγκος διαλύματος παρεμποδιστή 1 % w/v (mL)	0.1	0.2	0.5	1	10

Ειδικά για τον παρεμποδιστή AMP Dequest 2000 έγινε ακόμα μία επιπλέον αραιώση ώστε να παρασκευαστεί διάλυμα 0.1 % w/v. Αναλυτικότερα μετρήθηκαν 10 mL διαλύματος 1 % w/v σε ογκομετρικό κύλινδρο των 10 mL και στη συνέχεια αραιώθηκαν με απεσταγμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Για την επίτευξη συγκεντρώσεων AMP 1 ppm, 5 ppm και 10 ppm στο διάλυμα εργασίας προστέθηκαν αντίστοιχα 0.1 mL, 0.5 mL και 1 mL από το διάλυμα περιεκτικότητας 0.1 % w/v σε AMP [46].

2.4.9 Παρασκευή αιωρημάτων γύψου συγκέντρωσης 0.05 M με περιεκτικότητα σε παρεμποδιστές 1000 ppm

Ποσότητα 10 mL από το διάλυμα συγκέντρωσης 1 % w/v του κάθε παρεμποδιστή αραιώθηκε με 90 mL απεσταγμένο νερό και σε ποτήρι ζέσεως 250 mL αναμίχθηκαν με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH στο 4.

Για το διάλυμα εργασίας όγκου 100 mL η απαιτούμενη ποσότητα διένυδρου θειικού ασβεστίου ήταν 0.86 g. Η σκόνη του γύψου ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια προστέθηκε στο παραπάνω διάλυμα. Η τελική συγκέντρωση του προκύπτοντος αιωρήματος ήταν 2000 ppm Ca^{2+} (0.05 M) και 1000 ppm παρεμποδιστή.

2.4.10 Παρασκευή διαλύματος NaOH 2 M

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ασβεστίου στα διαλύματα και τη ρύθμιση του pH κατά την τιτλοδότηση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 2 M. Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με την προσθήκη 20 g NaOH σε περίπου 200 mL απεσταγμένο νερό και αφού αναδεύτηκε πολύ καλά σε ποτήρι ζέσεως των 400 mL με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα και προέκυψε ένα διαυγές διάλυμα, μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL, όπου συμπληρώθηκε με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Στη συνέχεια αποθηκεύτηκε σε πλαστικό μπουκάλι.

2.4.11 Παρασκευή διαλύματος EDTA 0.01 M και 0.1 M

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ασβεστίου στα διαλύματα αρχικά χρησιμοποιήθηκε διάλυμα EDTA 0.1 M. Στη συνέχεια αφού τιτλοδοτήθηκαν όλα τα πρότυπα διαλύματα διαφορετικής περιεκτικότητας σε Ca^{2+} με διάλυμα EDTA 0.1 M, έγιναν αλλαγές στη ληφθείσα ποσότητα του αγνώστου διαλύματος όπου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα EDTA 0.01 M.

Για την παρασκευή του διαλύματος EDTA 0.1 M χρησιμοποιήθηκαν 19.000 g μετά νατρίου άλατος του EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_8 \cdot \text{xH}_2\text{O}$. Η σκόνη του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού νατρίου (Na_4EDTA) ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε με ακρίβεια σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL και συμπληρώθηκε με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα αναδεύτηκε καλά στην ογκομετρική φιάλη και αποθηκεύτηκε σε καθαρό πλαστικό μπουκάλι.

Για την παρασκευή 500 mL διαλύματος Na_4EDTA 0.01 M χρησιμοποιήθηκαν 1.900 g $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_8 \cdot \text{xH}_2\text{O}$. Ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία.

2.4.12 Παρασκευή διαλύματος δείκτη Calcon

Το διάλυμα του δείκτη παρασκευάστηκε με διάλυση 0.100 g στερεού Calconcarboxylic acid σε 20 mL μεθανόλης. Αφού ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας το στερεό και η ποσότητα του διαλύτη μετρήθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο των 10 mL, αναμίχθηκαν τα υλικά σε ποτήρι ζέσεως 50 mL και τέλος το διάλυμα αποθηκεύτηκε σε γυάλινο σταγονομετρικό δοχείο. Ο χρόνος φύλαξης δεν θα πρέπει να διαρκεί πάνω από δύο μήνες.

Όλα τα διαλύματα αποθηκεύονταν σε θερμοκρασία δωματίου.

2.5 Προσδιορισμός Ασβεστίου

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ασβεστίου ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων παρεμπόδισης, χρησιμοποιήθηκε η ογκομετρική ανάλυση (τιτλοδότηση). Με τη μέθοδο αυτή

προσδιορίζεται πειραματικά ο όγκος ενός διαλύματος ουσίας γνωστού τίτλου (πρότυπο διάλυμα) ο οποίος απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με την άγνωστη ουσία που περιέχεται σε ορισμένο όγκο διαλύματος. Στις ογκομετρήσεις που πραγματοποιούνται στις συμπλοκομετρικές αντιδράσεις χρησιμοποιείται ειδική κατηγορία δεικτών, οι οποίοι ονομάζονται μεταλλικοί δείκτες [47]. Ο δείκτης που χρησιμοποιήθηκε είχε την εμπορική ονομασία «Calcon». Το πρότυπο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν EDTA. Με το EDTA μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά σχεδόν όλα τα μεταλλικά ιόντα.

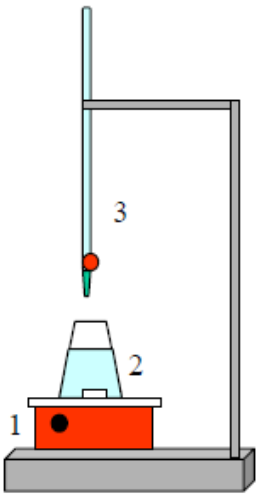
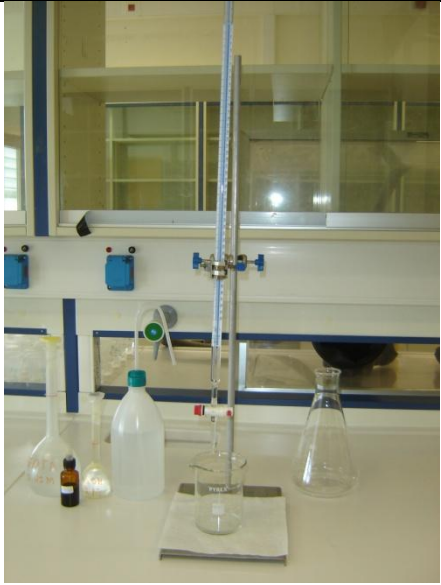
Μετά από μία σειρά τιτλοδοτήσεων όπου χρησιμοποιήθηκαν ως άγνωστα διαλύματα πρότυπα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων σε Ca^{2+} από 100 ppm έως 1000 ppm στα οποία έγιναν μετρήσεις με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις EDTA 0.1 M και 0.01 M και με διαφορετικούς ληφθέντες όγκους αγνώστου διαλύματος (1 mL, 10 mL, 100 mL) οριστικοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία που τελικά ακολουθήθηκε. Έγινε και λευκός προσδιορισμός με μόνο απιονισμένο νερό.

Πειραματική διαδικασία

Για τη λήψη δείγματος από το διάλυμα εργασίας χρησιμοποιείται μία πλαστική σύριγγα των 5 mL. Λαμβάνονται περίπου 2 mL από το διάλυμα και στη συνέχεια φιλτράρονται με φίλτρο σύριγγας whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Με αναλυτική πιπέτα Eppendorf λαμβάνεται 1 mL του φιλτραρισμένου δείγματος. Σε κωνική φιάλη των 50 mL μεταφέρεται το 1 mL από το δείγμα εργασίας προστίθενται 9 mL νερού, 5 mL διαλύματος καυστικού νατρίου NaOH 2 M και 5-6 σταγόνες δείκτη Calcon. Στην προχοΐδα (Εικόνα 21) τοποθετείται το διάλυμα EDTA 0.01 M. Η προσθήκη του πρότυπου διαλύματος κατά σταγόνες από την προχοΐδα στην κωνική φιάλη γίνεται με το προσεκτικό άνοιγμα της στρόφιγγας. Το διάλυμα στην κωνική φιάλη είναι υπό ανάδευση κατά τη διάρκεια του προσδιορισμού για να γίνεται καλή ανάμιξη του πρότυπου με το διάλυμα της άγνωστης συγκέντρωσης Ca^{2+} . Αρχικά το χρώμα που έχει το διάλυμα λόγω του δείκτη είναι ροζ. Με την προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας διαλύματος EDTA 0.01 M δημιουργείται σύμπλοκο «Ca-EDTA» που έχει χρώμα μπλε και έτσι παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα του

διαλύματος. Η αλλαγή αυτή γίνεται σε αλκαλικό pH γι' αυτό το λόγο προστίθεται η βάση NaOH 2 M. Το τελικό σημείο έχει φτάσει όταν όλα τα ροζ ίχνη έχουν εξαφανιστεί και το διάλυμα είναι καθαρό μπλε. Η αλλαγή στο χρώμα θα πρέπει να είναι μόνιμη και τότε τελειώνει ο προσδιορισμός. Καταγράφεται ο όγκος του διαλύματος EDTA που καταναλώθηκε.

Για τον υπολογισμό του ασβεστίου δίδεται ότι:
1 mL διαλύματος EDTA 0.01 M αντιδρά με 0.40 mg Ca^{2+}

	
<p>Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ογκομετρικής ανάλυσης. Ελήφθη από την παραπομπή [12].</p>	<p>Εικόνα 21: Αντιδραστήρια και διάταξη ογκομετρικής ανάλυσης.</p>

Στη σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ογκομετρικής ανάλυσης (Εικόνα 20) αριθμείται με 1 ο μαγνητικός αναδευτήρας, με 2 η ογκομετρική φιάλη με τη μαγνητική ράβδο ανάδευσης που περιέχει το άγνωστο διάλυμα, το δείκτη και νερό και τέλος με 3 η προχοϊδα που περιέχει το πρότυπο διάλυμα.

Για τη δημιουργία του πρωτόκολλου προσδιορισμού του ασβεστίου συλλέχθηκαν δεδομένα από τις αντίστοιχες πρότυπες μεθόδους της Αμερικανικής Εταιρείας Δοκιμών και Υλικών (ASTM International) [48], του

Διεθνή Οργανισμού για τον έλεγχο της διάβρωσης (National Association of Corrosion Engineers – NACE International) [46] και του Αμερικανικού Οργανισμού Δημόσιας Υγείας (American Public Health Association – APHA) [18].

2.6 Πειραματική πορεία παρεμπόδισης

Για τα πειράματα κρυστάλλωσης του θειικού ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα, το ένα ως πηγή ασβεστίου (χλωριούχο ασβέστιο) και το άλλο ως πηγή θειικών ανιόντων (θειικό νάτριο).

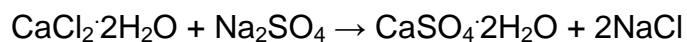
Με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου λαμβάνεται ποσότητα 50 mL από το διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου. Σε ποτήρι ζέσεως 100 mL τοποθετείται το διάλυμα μαζί με μαγνητική ράβδο ανάδευσης και με τη χρήση πεχάμετρου ρυθμίζεται το pH στο 4. Στη συνέχεια λαμβάνονται 50 mL διαλύματος θειικού νατρίου και ρυθμίζεται το pH στο 4. Η παραπάνω διαδικασία ισχύει όταν έχουμε πείραμα με διάλυμα αναφοράς (control). Όταν όμως μελετάται η δράση παρεμποδιστή, τότε ο παρεμποδιστής προστίθεται στα 50 mL διαλύματος θειικού νατρίου και στη συνέχεια γίνεται η ρύθμιση του pH στο 4.

Για τις τρεις σειρές πειραμάτων προκαθορισμένης συγκέντρωσης των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τα ισομοριακά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου και θειικού νατρίου συγκέντρωσης 0.2 M για την πρώτη, 0.15 M για τη δεύτερη και 0.1 M για την τρίτη σειρά.

Με αναλυτική πιπέτα Eppendorf λαμβάνεται η απαιτούμενη ποσότητα διαλύματος του κάθε παρεμποδιστή (0.1 mL, 0.2 mL, 0.5 mL ή 1 mL), ανάλογα με την επιθυμητή συγκέντρωσή («δόση») του, από τα αντίστοιχα διαλύματα περιεκτικότητας 1 % w/v. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα περιεκτικότητας 0.1 % w/v μόνο για τον παρεμποδιστή AMP στα πειράματα παρεμπόδισης όπου οι συγκεντρώσεις του ήταν κάτω από 10 ppm.

Σε ποτήρι ζέσεως 250 mL τοποθετημένο πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα μεταφέρονται τα δύο διαλύματα και τη στιγμή της ανάμιξής τους ξεκινάει να μετράει ο χρόνος. Αμέσως μετά καλύπτεται με προσοχή η επιφάνεια του ποτηριού ζέσεως με πλαστική μεμβράνη Parafilm. Στα πρώτα

5 min γίνεται η λήψη του δείγματος για την πρώτη μέτρηση ασβεστίου, για να έχει γίνει καλή ανάμιξη των συστατικών. Η επόμενη μέτρηση είναι στη μισή ώρα, στη συνέχεια στη μία ώρα και μετά κάθε μία ώρα. Το πείραμα παρεμπόδισης ολοκληρώνεται όταν η συγκέντρωση στο διάλυμα σε δύο διαδοχικές μετρήσεις παραμένει σταθερή και έχει φτάσει την τελική συγκέντρωση που είχε το διάλυμα αναφοράς (control). Τότε έχει ολοκληρωθεί η χημική αντίδραση σχηματισμού γύψου [49].



Σε κάποια πειράματα με παρεμποδιστή το AMP η παρεμπόδιση σχηματισμού γύψου ήταν τόσο αποτελεσματική που το πείραμα ήταν σε εξέλιξη για 2 ή τρεις μέρες, οπότε σε αυτές τις περιπτώσεις ο προσδιορισμός του ασβεστίου στο διάλυμα γινόταν κατά διαστήματα.

Καταγράφεται ο χρόνος λήξης του πειράματος και λαμβάνεται στερεό δείγμα ιζήματος $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για μελέτη με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Ακολουθεί συλλογή του ιζήματος με τη χρήση συσκευής διήθησης κενού. Το ίζημα αφήνεται να εξατμιστεί για 1 με 2 μέρες σε προστατευμένο από σκόνη και υγρασία περιβάλλον. Τέλος το ίζημα φυλάσσεται σε φιαλίδια (vials) χωρητικότητας 25 mL.

Για τη δημιουργία του πρωτόκολλου παρεμπόδισης ακολουθήθηκε ένα μέρος του πρότυπου του Εθνικού Οργανισμού Μηχανικών Διάβρωσης (National Association of Corrosion Engineers – NACE International, USA) για εργαστηριακές δοκιμές ελέγχου (laboratory screening tests) που αναφέρεται στον προσδιορισμό της ικανότητας των παρεμποδιστών να αναστέλλουν την καθίζηση θειικού ασβεστίου σε διαλύματα (Εφαρμογή σε συστήματα παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου) [46].

2.7 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση

2.7.1 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση περιθλασιμετρίας σκόνης (Powder X-Ray Diffraction)

Όλα τα δείγματα, αφού είχε εξατμιστεί η υγρασία τους, κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί. Στη συνέχεια με σπάτουλα μεταφέρθηκαν στον υποδοχέα (holder) του XRD και με τη χρήση αντικειμενοφόρας πλάκας στρώθηκε κατάλληλα το στερεό ώστε η επιφάνεια στην οποία προσπίπτουν οι ακτίνες X να είναι επίπεδη.

2.7.2 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση FT-IR

Η λήψη δονητικών φασμάτων FT-IR με το φασματοφωτόμετρο Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) δεν απαιτεί προετοιμασία, καθώς ελάχιστη ποσότητα από τη στερεή ουσία τοποθετείται στη βάση του διαμαντιού και στη συνέχεια λαμβάνεται το φάσμα.

2.7.3 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση SEM

Τα δείγματα για εξέταση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης ελήφθησαν κατά τη λήξη των πειραμάτων, όποτε και σε διαφορετικές ώρες. Αναλόγως την ποσότητα ιζήματος στο διάλυμα εργασίας έγινε κάποιες φορές αραιώση 1 : 5 ή 1 : 10.

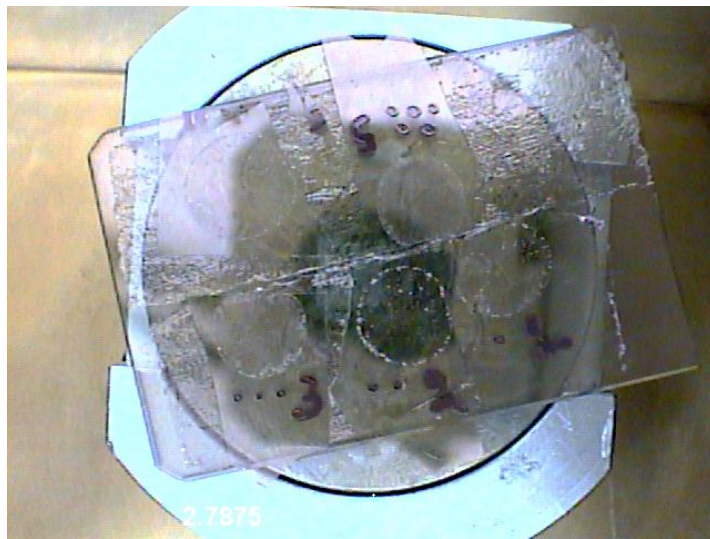
Με τη χρήση γυάλινης πιπέτας Pasteur τοποθετείται μία σταγόνα του δείγματος σε καλυπτρίδα. Η λήψη πολύ μικρής ποσότητας διαλύματος (1 σταγόνας), είναι απαραίτητη για λόγους ευκρίνειας κατά την οπτική απεικόνιση του δείγματος. Οι καλυπτρίδες, με το φερόμενο δείγμα, αφήνονται προς εξάτμιση για 1-2 μέρες σε προστατευμένο από σκόνη και υγρασία περιβάλλον.

Οι καλυπτρίδες πριν από τη χρήση τους καθαρίζονται με αιθανόλη στους υπέρηχους και αφήνονται να στεγνώσουν σε διηθητικό χαρτί. Πιάνονται μόνο με λαβίδα και φυλάσσονται σε κλειστό κουτί μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

Πριν την εξέταση τα δείγματα μπορούν να μπουν στο φούρνο στους 20 °C με 30 °C για λίγα λεπτά για να χάσουν την υγρασία που απορρόφησαν

από την ατμόσφαιρα. Η παραμονή τους σε ξηραντήρα μέχρι τη σάρωσή τους είναι επιθυμητή. Τα δείγματα μεταφέρονται μέσα σε petri στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας όπου συνεχίζεται η προετοιμασία τους.

Με ταινία διπλής όψεως στερεώνονται τα δείγματα πάνω σε αντικειμενοφόρες πλάκες. Στη συνέχεια γίνεται επίστρωση χρυσού στα δείγματα πάχους 25 nm (Εικόνα 22) με τη βοήθεια του sputter coater μοντέλο SCD050 της εταιρίας BAL-TEC. Η επικάλυψη του χρυσού πάνω στα δείγματα τα καθιστά αγώγιμα και είναι δυνατή η εξέτασή τους στο SEM.



Εικόνα 22: Δείγματα για SEM στα οποία έχει ολοκληρωθεί η προετοιμασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Αποτελέσματα

Σε αυτό το Κεφάλαιο θα παρουσιαστούν αναλυτικά όλα τα αποτελέσματα και από τις τέσσερις σειρές πειραμάτων. Με τη βοήθεια γραφημάτων θα γίνουν οι απαραίτητες συγκρίσεις και αξιολογήσεις. Αρχικά θα δοθεί ο τρόπος κωδικοποίησης των πειραμάτων. Στη συνέχεια θα παρατεθούν λεπτομερώς οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις που έγιναν. Ακολουθούν γραφήματα της κρυστάλλωσης και των πειραμάτων της παρεμπόδισης καθώς και διαγράμματα XRD, φάσματα FT-IR, εικόνες SEM.

3.1 Κωδικοποίηση Πειραμάτων - Δειγμάτων

Η κωδικοποίηση των δειγμάτων δίνει τις εξής πληροφορίες:

[Είδος Παρεμποδιστή] - [ppm παρεμποδιστή υποδεκαπλασιασμένα].

[Αύξουσα αριθμηση] - [Μοριακή συγκέντρωση διαλύματος εργασίας σε Ca^{2+}]

Για παράδειγμα ο κωδικός δείγματος 2-10.1-0.1 αναφέρεται σε πείραμα όπου ο παρεμποδιστής είναι το AMP (κωδικός 2), συγκέντρωσης 100 ppm, είναι το πρώτο πείραμα που γίνεται με αυτές τις συνθήκες και η μοριακή αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} είναι 0.1 M (4000 ppm).

Αναλυτικά οι αριθμοί και τα σύμβολα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Παρεμποδιστές: 0-απουσία παρεμποδιστή, 1-HPAA, 2-AMP, 3-HEDP, 4-PBTC
- ppm παρεμποδιστή υποδεκαπλασιασμένα: 0-0 ppm, 0.5-5 ppm, 1-10 ppm, 2-20 ppm, 5-50 ppm, 10-100 ppm, 100-1000 ppm
- Μοριακή συγκέντρωση διαλύματος εργασίας σε ιόντα ασβεστίου: 0.8 M, 0.5 M, 0.3 M, 0.15 M, 0.1 M, 0.075 M, 0.05 M
- (I): Initial – αρχικό πείραμα
- G – Gypsum – Γύψος – Διένυδρο Θειικό Ασβέστιο

Στον Πίνακα 12 δίδονται οι κωδικοί όλων των ιζημάτων που ελήφθησαν από το σύνολο των πειραμάτων.

Πίνακας 12: Κωδικοί πειραμάτων.

Κωδ. Δειγμ.	Περιγραφή
0-0.1-0.8(I)	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 32000 ppm, απουσία παρεμποδιστή
0-0.1-0.5(I)	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 20000 ppm, απουσία παρεμποδιστή
0-0.1-0.3(I)	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 12000 ppm, απουσία παρεμποδιστή
0-0.1-0.15(I)	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 6000 ppm, απουσία παρεμποδιστή
0-0.1-0.05(I)	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, απουσία παρεμποδιστή
0-0.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 1 ^ο πείραμα Control
0-0.2-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 2 ^ο πείραμα Control
1-1.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 10 ppm
1-2.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 20 ppm
1-5.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 50 ppm
1-10.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm
2-5.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, AMP συγκέντρωσης 50 ppm
2-10.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, AMP συγκέντρωσης 100 ppm
3-5.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 50 ppm
3-10.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 100 ppm
4-5.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 50 ppm
4-10.1-0.1	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 4000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 100 ppm
0-0.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 1 ^ο πείραμα Control
0-0.2-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 2 ^ο πείραμα Control
1-5.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 50 ppm
1-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm
2-1.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm
2-5.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, AMP συγκέντρωσης 50 ppm
2-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, AMP συγκέντρωσης 100 ppm
3-5.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 50 ppm
3-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 100 ppm
4-5.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 50 ppm
4-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 100 ppm
0-0.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 1 ^ο πείραμα Control
0-0.2-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 2 ^ο πείραμα Control
1-5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 50 ppm
1-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm
2- 0.5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 5 ppm
2- 1.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm
3-5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 50 ppm
3-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 100 ppm

4-5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, PBTC συγκέντρωσης 50 ppm
4-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, PBTC συγκέντρωσης 100 ppm
0-0.1-Gypsum	Διένυδρο Θειικό Ασβέστιο 98 % (Αντιδραστήριο)
1-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, HPAA συγκέντρωσης 1000 ppm
2- 100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 1000 ppm
3-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, HEDP συγκέντρωσης 1000 ppm
4-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, PBTC συγκέντρωσης 1000 ppm

3.2 Μακροσκοπική παρατήρηση πειραμάτων

Στα αρχικά πειράματα (I) καταγράφηκε ο χρόνος έναρξης της κρυστάλλωσης σε σχέση με τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων σε ιόντα ασβεστίου. Αναλυτικότερα, στο πρώτο πείραμα με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 0.8 M (32000 ppm) ο χρόνος που μεσολάβησε για την καταβύθιση του ιζήματος γύψου ήταν ελάχιστος. Η καταβύθιση έλαβε χώρα αμέσως μετά την ανάμιξη των διαλυμάτων του χλωριούχου ασβεστίου και του θειικού νατρίου δημιουργώντας αδιαφανές γαλακτώδες αιώρημα (~ 1 sec). Στην μικρότερη συγκέντρωση Ca^{2+} 0.5 M (20000 ppm) ελάχιστα δευτερόλεπτα μετά την ανάμιξη θόλωσε το διάλυμα και έγινε αδιαφανές (4 sec). Στο διάλυμα συγκέντρωσης Ca^{2+} 0.3 M (12000 ppm) άρχισε η κρυστάλλωση τα πρώτα δευτερόλεπτα (8 sec), αλλά παρατηρήθηκε σταδιακό θόλωμα. Στην αμέσως μικρότερη συγκέντρωση που μελετήθηκε, το διάλυμα συγκέντρωσης Ca^{2+} 0.15 M (6000 ppm) άρχισε να θολώνει ελάχιστα στο 1.5 min και στα 3 min ήταν μη διαυγές. Στη μικρότερη συγκέντρωση που μελετήθηκε, στο διάλυμα συγκέντρωσης Ca^{2+} 0.05 M (2000 ppm) σε χρόνο μεγαλύτερο των 45 min δεν παρατηρήθηκε καθόλου δημιουργία ιζήματος. Μετά από θέρμανση του διαλύματος δημιουργήθηκε πολύ μικρή ποσότητα ιζήματος.

Σε όλα τα παραπάνω πειράματα το pH είχε ρυθμιστεί στο 7 και δεν έγινε καμία προσθήκη παρεμποδιστή. Στις επόμενες τρεις σειρές πειραμάτων έγινε χρήση παρεμποδιστών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και το pH ρυθμίστηκε στο 4. Η θερμοκρασία που διεξήχθησαν όλα τα πειράματα ήταν του περιβάλλοντος.

Στα διαλύματα αναφοράς, συγκέντρωσης 0.1 M σε Ca^{2+} , στα πρώτα 2 min παρατηρήθηκε ότι άρχισαν να θολώνουν και μετά από 1.5 min είχαν γίνει αδιαφανή και δεν διακρινόταν η μαγνητική ράβδος ανάδευσης. Με τον παρεμποδιστή HPAΑ και τις διαφορετικές του συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm και 100 ppm δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφοροποίηση από το διάλυμα αναφοράς. Ομοίως εξελίχθηκαν και τα πειράματα με τους παρεμποδιστές HEDP και PBTC στα διαλύματά τους των 50 ppm και 100 ppm που ακολούθησαν. Μόνο τα διαλύματα με παρεμποδιστή AMP έδωσαν μία διαφορετική εικόνα. Αναλυτικότερα στο διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 0.1 M σε Ca^{2+} με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 50 ppm, στα πρώτα 10 min δεν είχε δημιουργηθεί γύψος και ήταν διαυγές. Αντίστοιχα το διάλυμα με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 100 ppm, τα πρώτα 30 min ήταν διαυγές.

Στην επόμενη σειρά πειραμάτων όπου τα διαλύματα αναφοράς ήταν συγκέντρωσης 0.075 M σε Ca^{2+} παρατηρήθηκε ότι άρχισαν να θολώνουν στα πρώτα 4 min και μετά από 2 min είχαν γίνει αδιαφανή. Όμοια συμπεριφέρθηκαν με το διάλυμα αναφοράς και τα δύο πειράματα με παρεμποδιστή PBTC συγκέντρωσης 50 ppm και 100 ppm, όπου στα πρώτα 6 min ήταν αδιαφανή. Την ίδια εικόνα παρουσίασαν και τα πειράματα με παρεμποδιστή HPAΑ συγκέντρωσης 50 ppm και 100 ppm, όπου στα πρώτα 8 min ήταν αδιαφανή. Ενώ το διάλυμα με παρεμποδιστή HEDP συγκέντρωσης 100 ppm στα πρώτα 6 min ήταν αδιαφανές, το διάλυμα με παρεμποδιστή HEDP συγκέντρωσης 50 ppm στα πρώτα 6 min ήταν λίγο θολό και στα 15 min έγινε αδιαφανές. Τα διαλύματα με παρεμποδιστή AMP παρουσίασαν μεγάλη διαφοροποίηση από τα διαλύματα αναφοράς. Αναλυτικότερα το διάλυμα με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 50 ppm, τις πρώτες 5 h ήταν διαυγές, ενώ την επόμενη μέρα στις 18 h ήταν αδιαφανές. Αντίστοιχα το διάλυμα με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 100 ppm, τις πρώτες 5 h ήταν διαυγές, ενώ την επόμενη μέρα στις 18 h ήταν αρκετά θολό. Μόνο το διάλυμα με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 10 ppm έγινε αδιαφανές στα πρώτα 30 min.

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων όπου τα διαλύματα αναφοράς ήταν συγκέντρωσης 0.05 M σε Ca^{2+} παρέμεναν διαυγή τα πρώτα 10 min, άρχιζαν

να θολώνουν στα 20 min και γίνονται αδιαφανή στα 50 min. Στην Εικόνα 23 όπου ο χρόνος λήψης της είναι 23 min από την έναρξη του πειράματος για το δείγμα με συγκέντρωση 0.05 M (2000 ppm) φαίνεται το διάλυμα αναφοράς πως έχει αρχίσει να θολώνει. Στην Εικόνα 24 όπου ο χρόνος λήψης της είναι 30 min μετά από την Εικόνα 23 το διάλυμα αναφοράς συγκέντρωσης 0.05 M σε Ca^{2+} έχει γίνει αδιαφανές. Το πείραμα με παρεμποδιστή ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 50 ppm δεν διαφοροποιήθηκε από το διάλυμα αναφοράς, ενώ το πείραμα με ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm άρχισε να θολώνει στα 30 min. Αντίστοιχη εικόνα είχαν και τα πειράματα με ΗΕΔΡ συγκέντρωσης 50 ppm και 100 ppm που άρχισαν να θολώνουν μετά τα 35 min. Τα πειράματα με παρεμποδιστή ΡΒΤC συγκέντρωσης 50 ppm και 100 ppm ολοκληρώθηκαν σε 6h και 7h αντίστοιχα, όπου για να αρχίσουν να θολώνουν τα διαλύματα πέρασαν 60 min και 90 min αντίστοιχα ενώ για να γίνουν αδιαφανή 90 min και 150 min αντίστοιχα. Τέλος τα πειράματα με παρεμποδιστή ΑΜΡ συγκέντρωσης 5 ppm και 10 ppm είχαν διάρκεια πάνω από 20 h. Το διάλυμα των 5 ppm ΑΜΡ άρχισε να θολώνει στις 4 h ενώ το διάλυμα των 100 ppm στις 5 h ήταν διαυγές. Κατά την ολοκλήρωση των πειραμάτων με παρεμποδιστή ΑΜΡ είχε σχηματιστεί μικρή ποσότητα ιζήματος και τα διαλύματα ήταν θολά όχι όμως αδιαφανή. Συνοπτικά δίδεται η εικόνα των διαφορετικών πειραμάτων με τους παρεμποδιστές και τα διαλύματα αναφοράς στον Πίνακα 13 όπου αναφέρονται οι χρόνοι εμφάνισης ιζήματος.



Εικόνα 23: Μακροσκοπική παρατήρηση διαλυμάτων αναφοράς διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} .

Κωδ. Δείγματος: 0-0.2-0.05
Χρόνος Λήψης φωτογραφίας 23 min από έναρξη
Μακροσκοπική παρατήρηση: ελαφρώς θολό διάλυμα

Κωδ. Δείγματος: 0-0.2-0.075
7 min από έναρξη
αδιαφανές διάλυμα



Εικόνα 24: Μακροσκοπική παρατήρηση διαλυμάτων αναφοράς διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} , 30 min μετά την Εικόνα 23.

Πίνακας 13: Μακροσκοπικές παρατηρήσεις στις τρεις σειρές πειραμάτων με χρήση παρεμποδιστών.

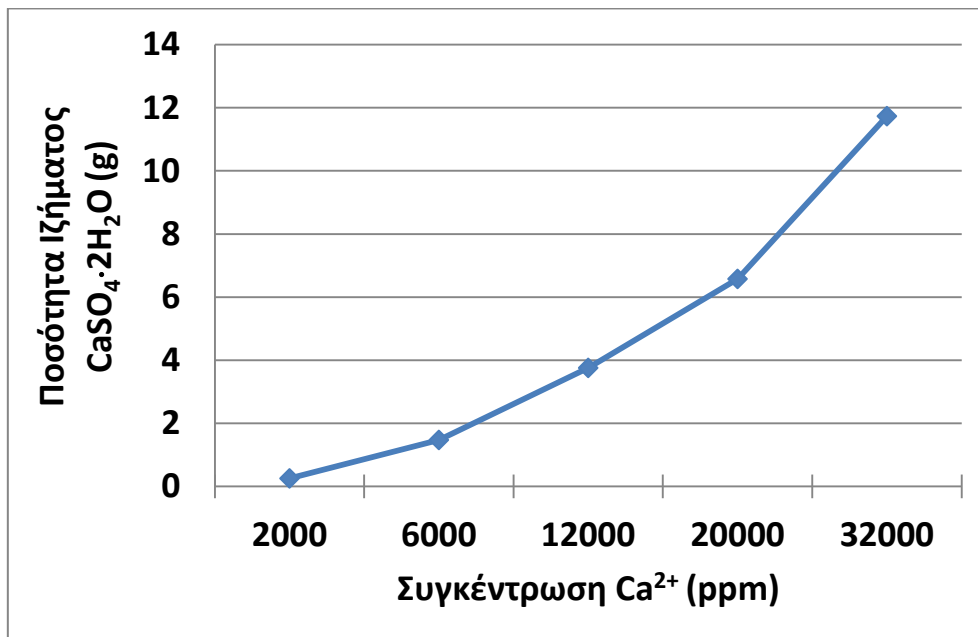
Κωδ.Δείγματος	Διαυγές	Ελαφρώς θολό	Αδιαφανές
0-0.1-0.1		2 min	3.5 min
2-5.1-0.1	10 min	20 min	
2-10.1-0.1	30 min	60 min	
0-0.1-0.075		4 min	6 min
1-5.1-0.075		5 min	8 min
1-10.1-0.075		5 min	8 min
2-1.1-0.075			30 min
2-5.1-0.075	5 h		18 h
2-10.1-0.075	5 h	18 h	
3-5.1-0.075		6 min	15 min
3-10.1-0.075		4 min	6 min
4-5.1-0.075		4 min	6 min
4-10.1-0.075		4 min	6 min
0-0.1-0.05		20 min	50 min
1-5.1-0.05		25 min	50 min
1-10.1-0.05		30 min	
2- 0.5.1-0.05	3 h	4 h	
2- 1.1-0.05	5 h	19 h	
3-5.1-0.05		35 min	75 min
3-10.1-0.05		35 min	75 min
4-5.1-0.05	30 min	60 min	90 min
4-10.1-0.05	60 min	90 min	150 min

3.3 Αποτελέσματα αρχικών πειραμάτων

3.3.1 Επίδραση της συγκέντρωσης $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ (υπερκορεσμός) στην παραγωγή ιζήματος

Εφόσον ο υπερκορεσμός είναι η πρωταρχική κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση, αναμένεται η ποσότητα του άλατος γύψου που σχηματίζεται να αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ασβεστίου και θειικών στο διάλυμα [2, 50].

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 25) φαίνεται η ραγδαία αύξηση της ποσότητας του ιζήματος με την αύξηση της συγκέντρωσης. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη, αφού η ποσότητα των αντιδρώντων αυξάνεται σταδιακά.

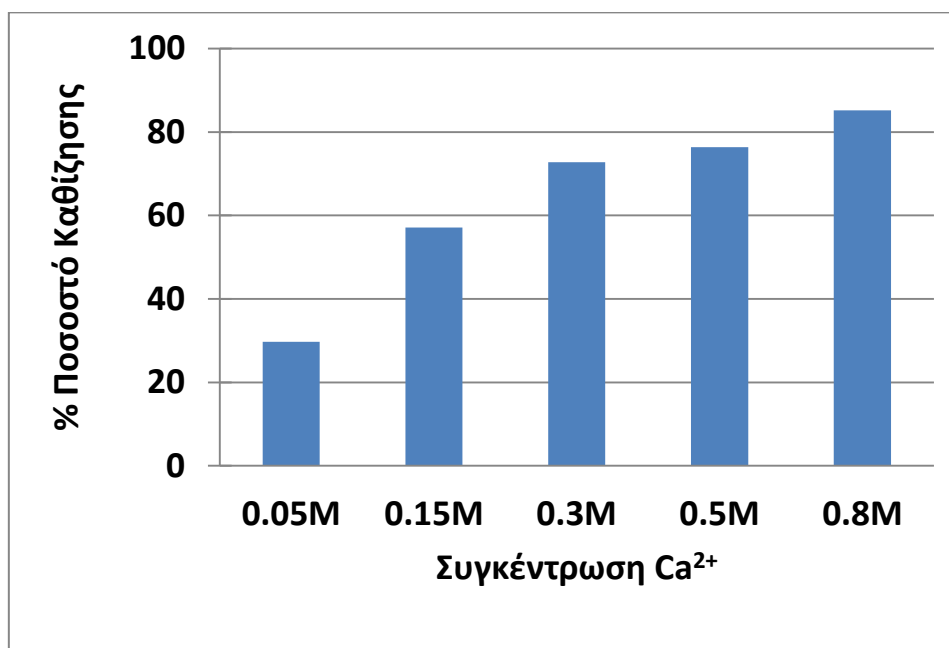


Εικόνα 25: Επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων στην ποσότητα ιζήματος που προκύπτει κατά την ολοκλήρωση των αρχικών πειραμάτων (χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστών).

3.3.2 Ποσοστό απόδοσης κρυστάλλωσης

Ομοίως η αύξηση της συγκέντρωσης στο διάλυμα δίνει μεγαλύτερη απόδοση κρυστάλλωσης όπως διαπιστώνεται και από την παρακάτω εικόνα όπου η μικρότερη απόδοση αντιστοιχεί στο διάλυμα της μικρότερης

συγκέντρωσης. Από το διάγραμμα της Εικόνας 26 αποδεικνύεται ότι υψηλοί υπερκορεσμοί οδηγούν σε υψηλά ποσοστά καθίζησης θειικού ασβεστίου από υδατικά διαλύματα. Θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπ' όψιν (με βάση τη συζήτηση της παραγράφου 3.2. Μακροσκοπική παρατήρηση πειραμάτων) ότι η καθίζηση αυτή λαμβάνει χώρα σε μικρότερους χρόνους, όσο αυξάνει η συγκέντρωση των αντιδρώντων.



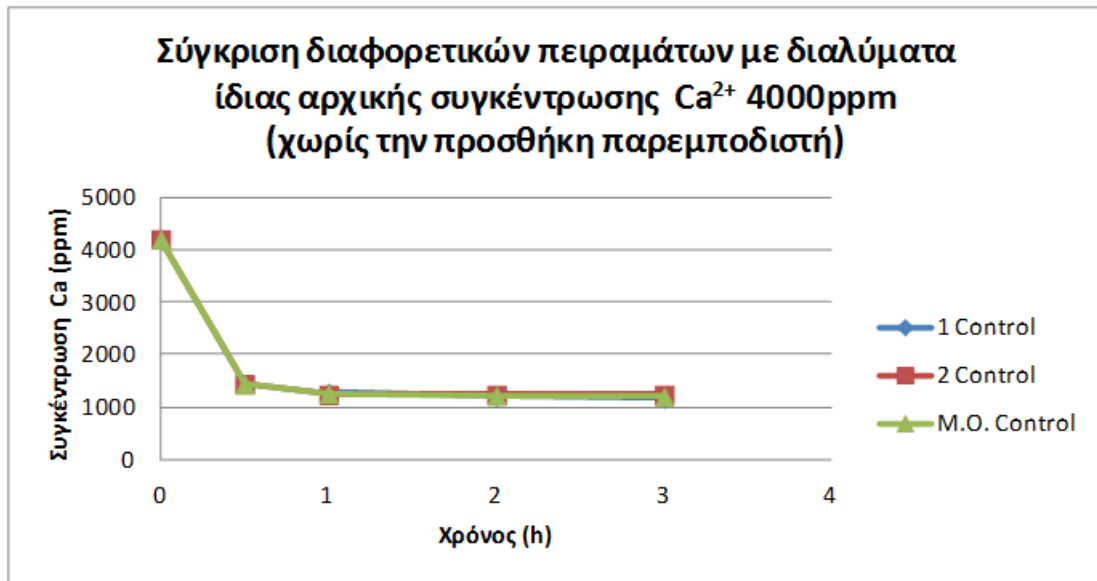
Εικόνα 26: Απόδοση κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου.

3.4 Αποτελέσματα παρεμπόδισης CaSO₄·2H₂O

Η επαναληψιμότητα του πρωτόκολλου της ογκομετρικής ανάλυσης και του πρωτόκολλου των πειραμάτων παρεμπόδισης αποδεικνύεται από την ταύτιση των μετρήσεων των δύο διαφορετικών πειραμάτων (Πίνακας 14), (Εικόνα 27).

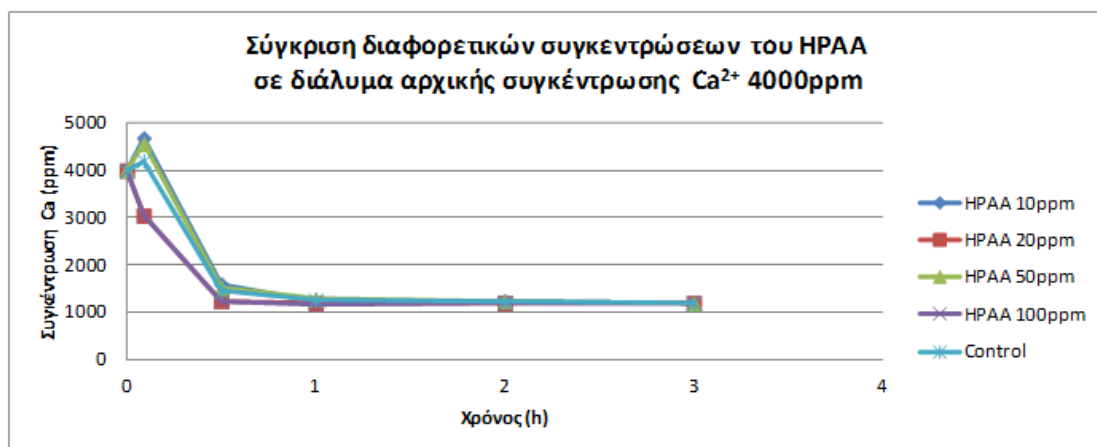
Πίνακας 14: Αποτελέσματα μετρήσεων 1^ο και 2^ο πείραμα διαλυμάτων αναφοράς.

Control 1 (κωδ. δ.: 0-0.1-0.1)			Control 2 (κωδ. δ.: 0-0.2-0.1)		
t (min)	Καταναλωθέντας όγκος EDTA 0.01M (mL)	Συγκέντρωση σε Ca ²⁺ στο διάλυμα εργασία (ppm)	t (min)	Καταναλωθέντας όγκος EDTA 0.01M (mL)	Συγκέντρωση σε Ca ²⁺ στο διάλυμα εργασία (ppm)
0	10.5	4200	0	10.5	4200
1	3.2	1280	1	3.1	1240
3	3	1200	2	3	1200



Εικόνα 27: Σύγκριση διαφορετικών πειραμάτων με διαλύματα ίδιας αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm (χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστή).

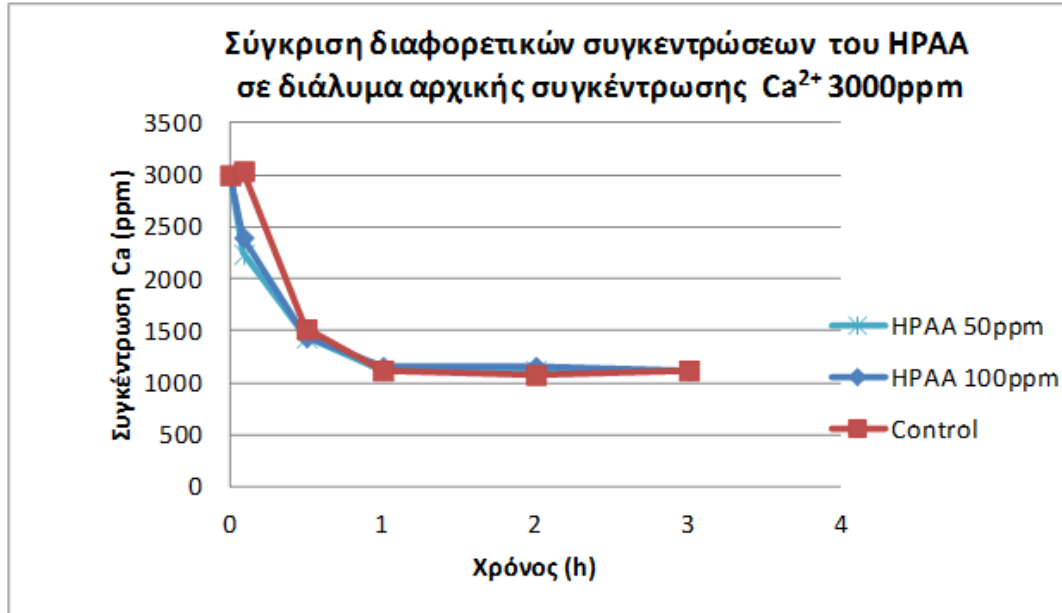
Στην Εικόνα 27 δίδονται τα αποτελέσματα για τον παρεμποδιστή ΗΡΑΑ της πρώτης σειράς πειραμάτων παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} στο διάλυμα 4000 ppm, όπου διαπιστώνεται πως δεν διαφοροποιείται καθόλου από το διάλυμα αναφοράς από τις πρώτες μετρήσεις στη μισή και μία ώρα.



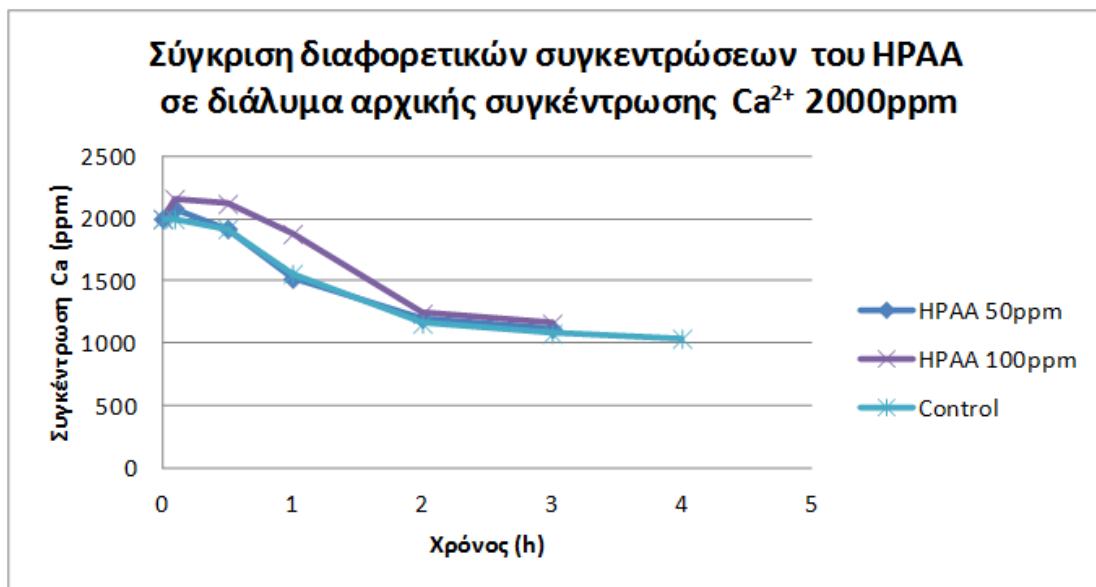
Εικόνα 28: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΡΑΑ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.

Ίδια εικόνα έχουν και τα αποτελέσματά του για διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm (Εικόνα 29). Μόνο η μεγαλύτερη συγκέντρωση

του ΗΡΑΑ των 100 ppm στην τελευταία σειρά πειραμάτων της μικρότερης αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} 2000 ppm έδωσε θετικό αποτέλεσμα παρεμπόδισης (Εικόνα 30).



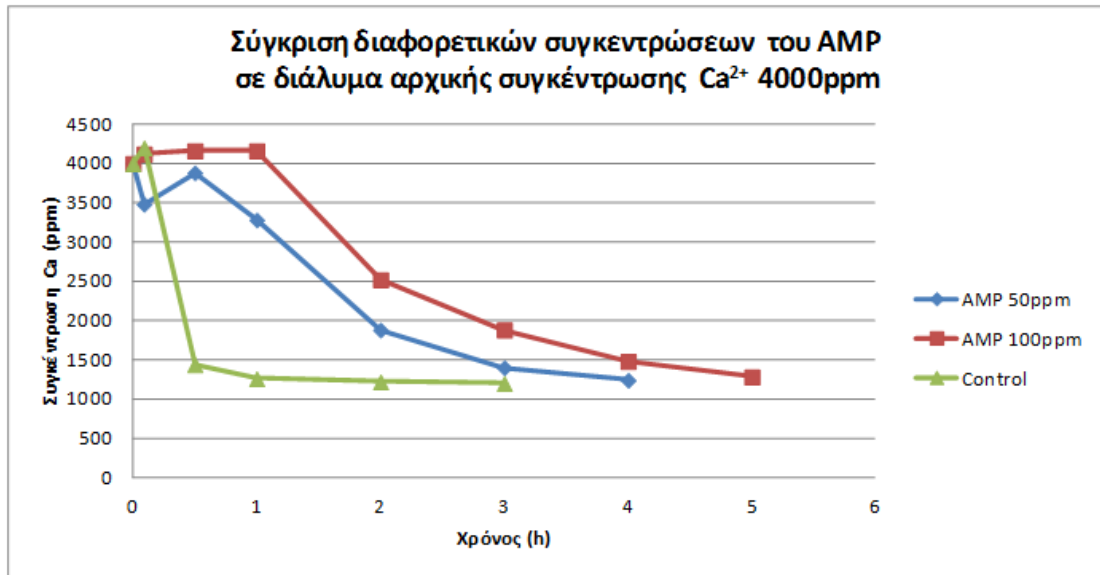
Εικόνα 29: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΡΑΑ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.



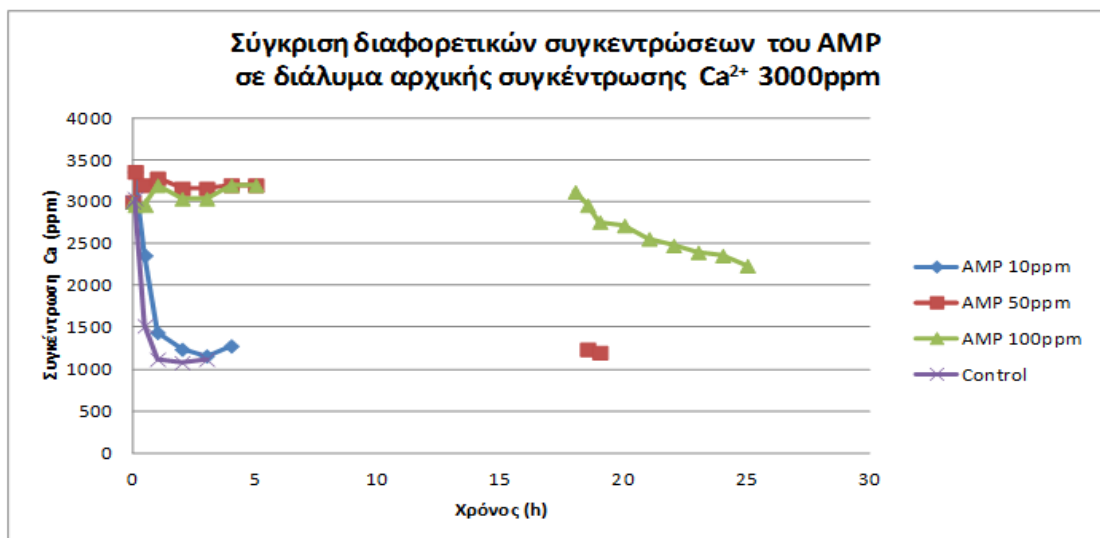
Εικόνα 30: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του ΗΡΑΑ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.

Ο παρεμποδιστής AMP ήταν ο μόνος που έδωσε θετικά αποτελέσματα και στις τρεις σειρές των πειραμάτων παρεμπόδισης γι' αυτό και μελετήθηκαν

διαφορετικές συγκεντρώσεις του σε κάθε σειρά. Στην Εικόνα 31 είναι εμφανής η θετική επίδραση του AMP στην παρεμπόδιση δημιουργίας γύψου με καλύτερα αποτελέσματα να έχει η μεγαλύτερή του δόση των 100 ppm στα διαλύματα με αρχικές συγκεντρώσεις σε Ca^{2+} 4000 ppm. Στην αμέσως επόμενη σειρά πειραμάτων των 3000 ppm μελετήθηκε μία επιπλέον δόση των 10 ppm του παρεμποδιστή, που όμως δεν ήταν αποτελεσματική (Εικόνα 32).

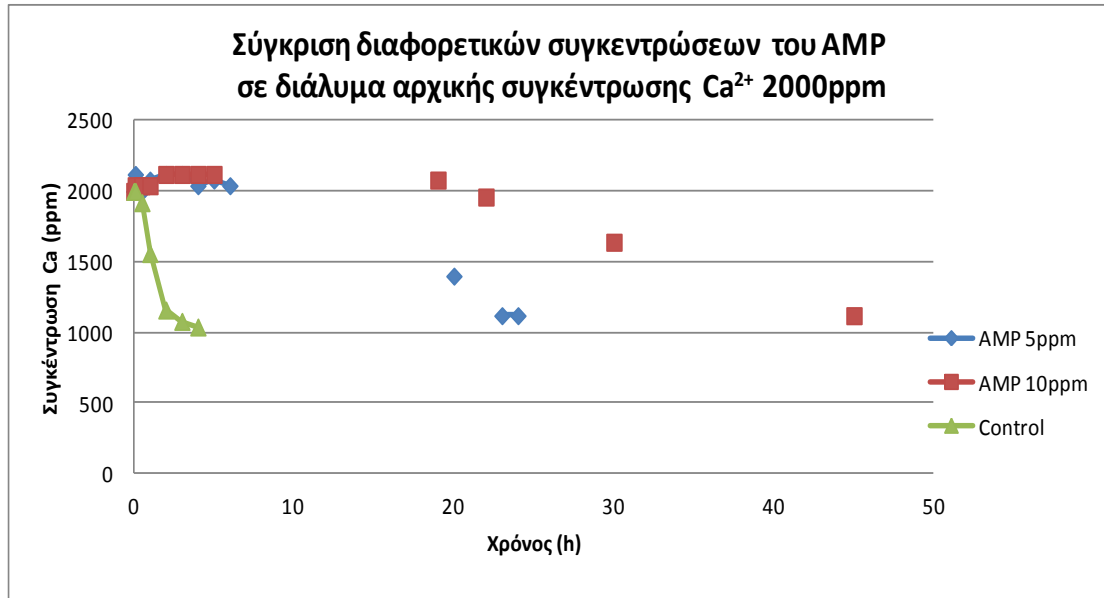


Εικόνα 31: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του AMP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.



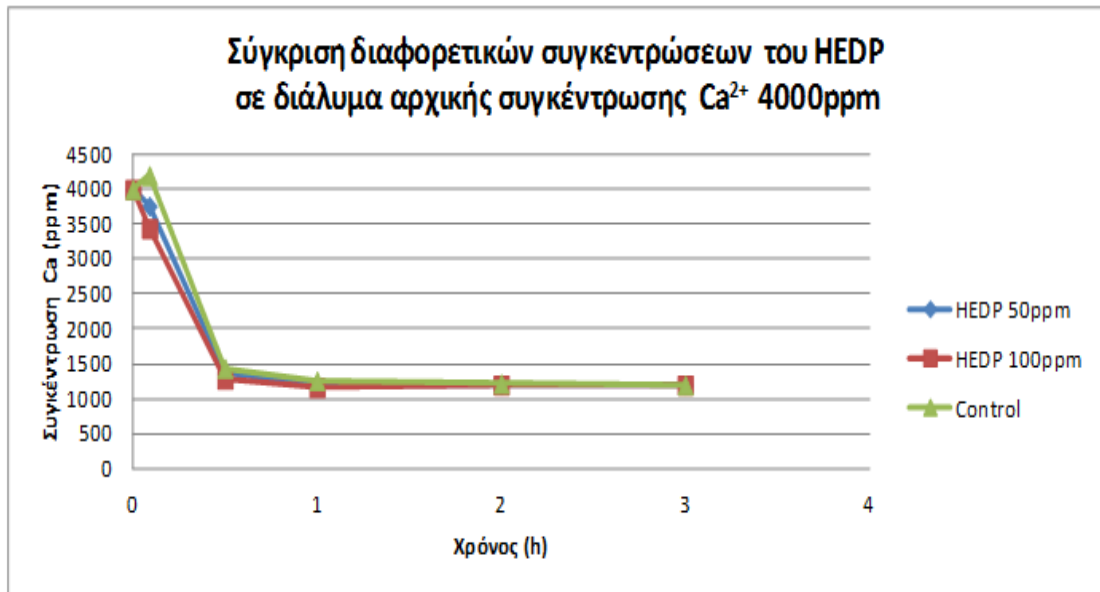
Εικόνα 32: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του AMP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων η δόση AMP των 10 ppm έδωσε θετικά αποτελέσματα παρεμπόδισης, καθώς και η μικρότερη δόση των 5 ppm (Εικόνα 33).

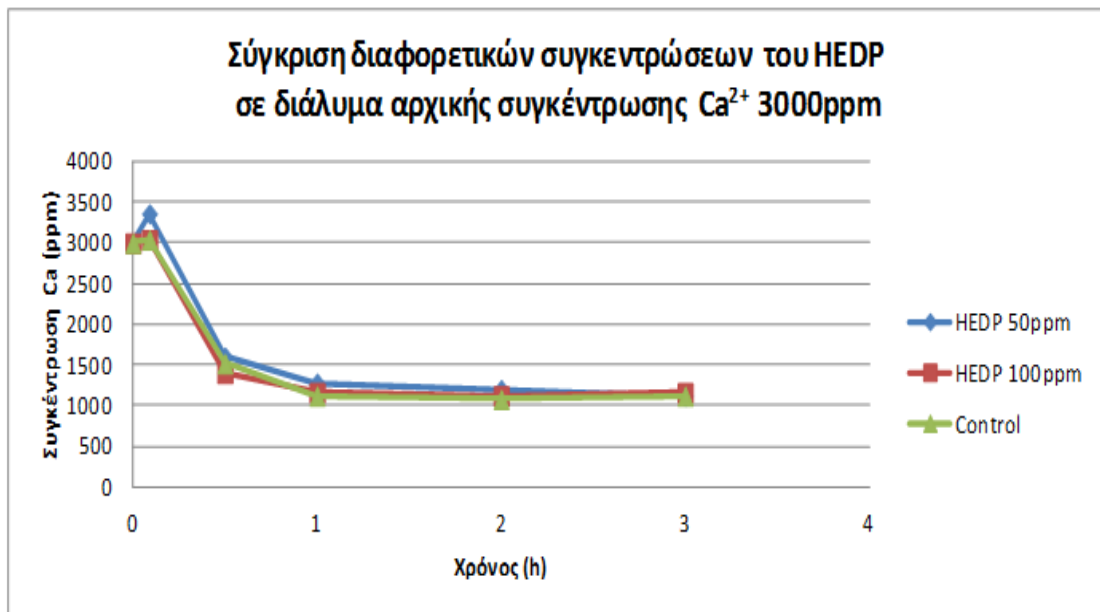


Εικόνα 33: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του AMP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.

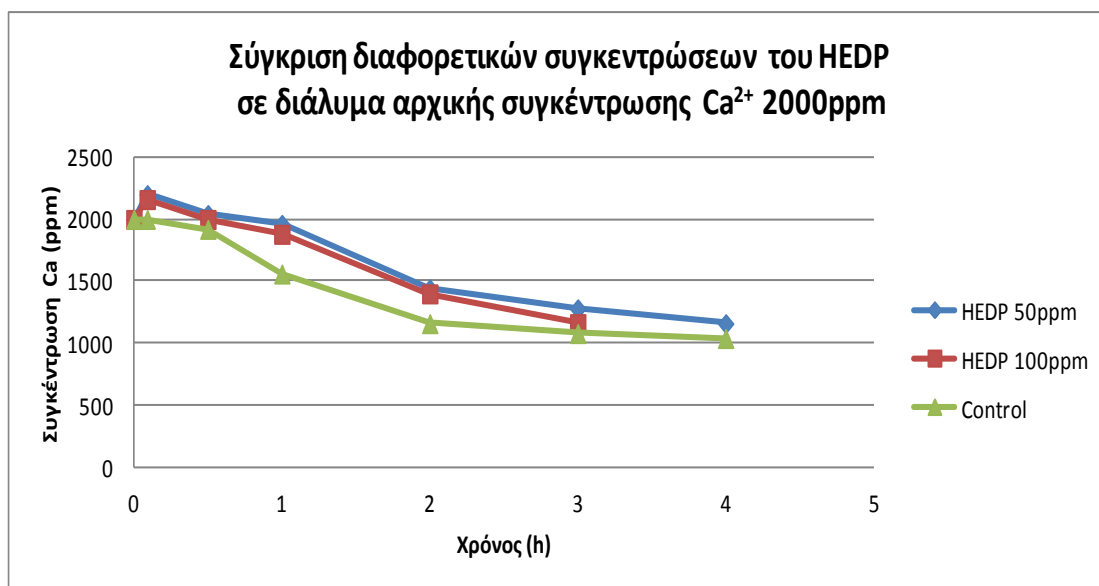
Ακολούθησε η μελέτη του παρεμποδιστή HEDP όπου δεν είχε θετικά αποτελέσματα στην πρώτη σειρά πειραμάτων (Εικόνα 34), ενώ στη δεύτερη σειρά πειραμάτων διακρίνεται από την Εικόνα 35 να έχει λίγο καλύτερη δράση η δόση HEDP των 50 ppm, γεγονός που καταγράφηκε και κατά την μακροσκοπική παρατήρηση. Τέλος στα διαλύματα με παρεμποδιστή HEDP και αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 2000 ppm και οι δύο δόσεις του εμφανίζουν θετική δράση (Εικόνα 36).



Εικόνα 34: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του HEDP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.

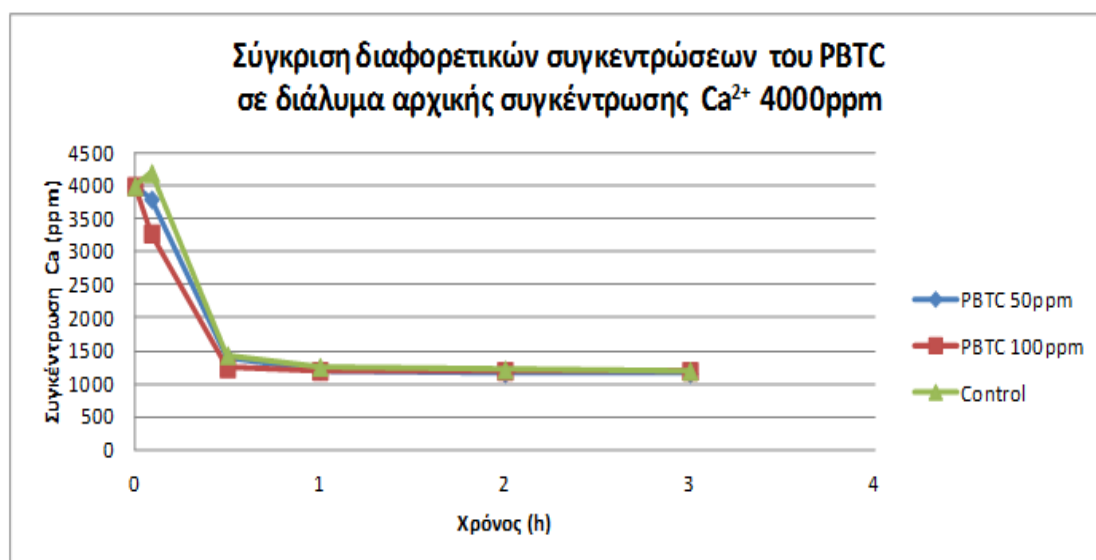


Εικόνα 35: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του HEDP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.

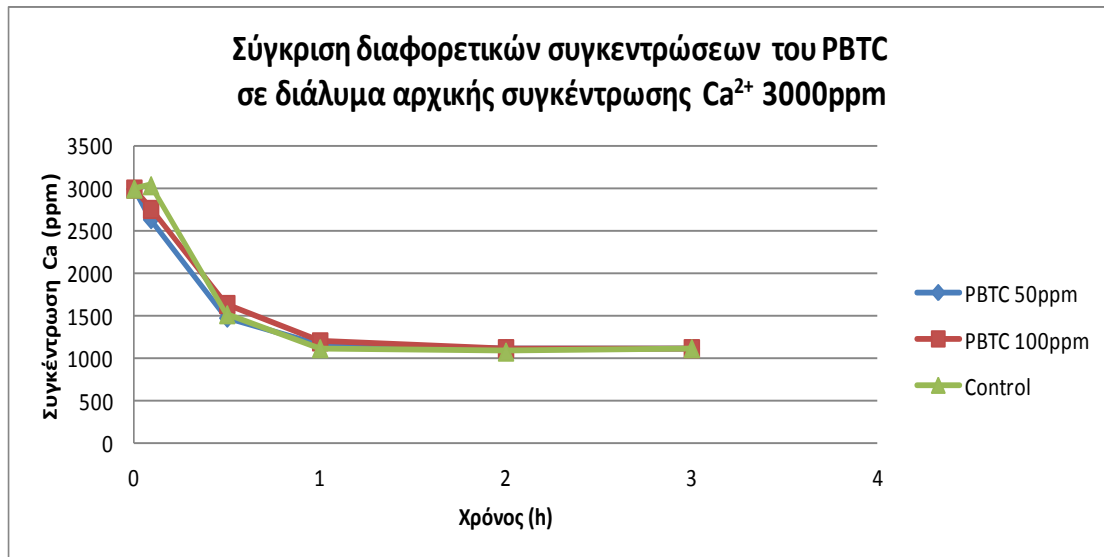


Εικόνα 36: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του HEDP σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.

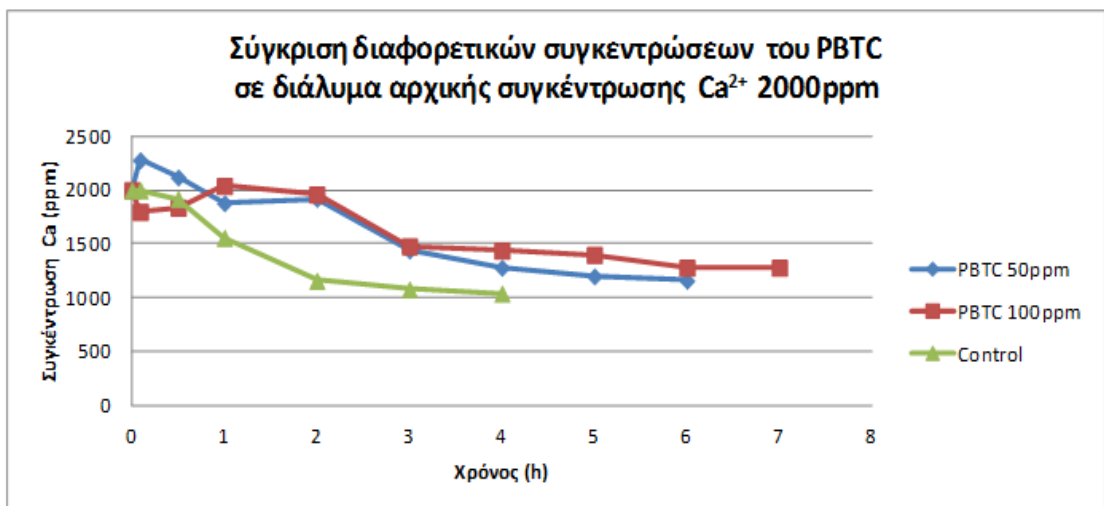
Ο τελευταίος παρεμποδιστής που μελετήθηκε είναι ο PBTC όπου στις δύο πρώτες σειρές των πειραμάτων παρεμπόδισης δεν έδωσε θετικά αποτελέσματα (Εικόνα 37 και Εικόνα 38), ενώ στις συγκεντρώσεις σε Ca^{2+} των 2000ppm και οι δύο δόσεις του των 50ppm και 100ppm ήταν εξίσου αποτελεσματικές (Εικόνα 39).



Εικόνα 37: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του PBTC σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.

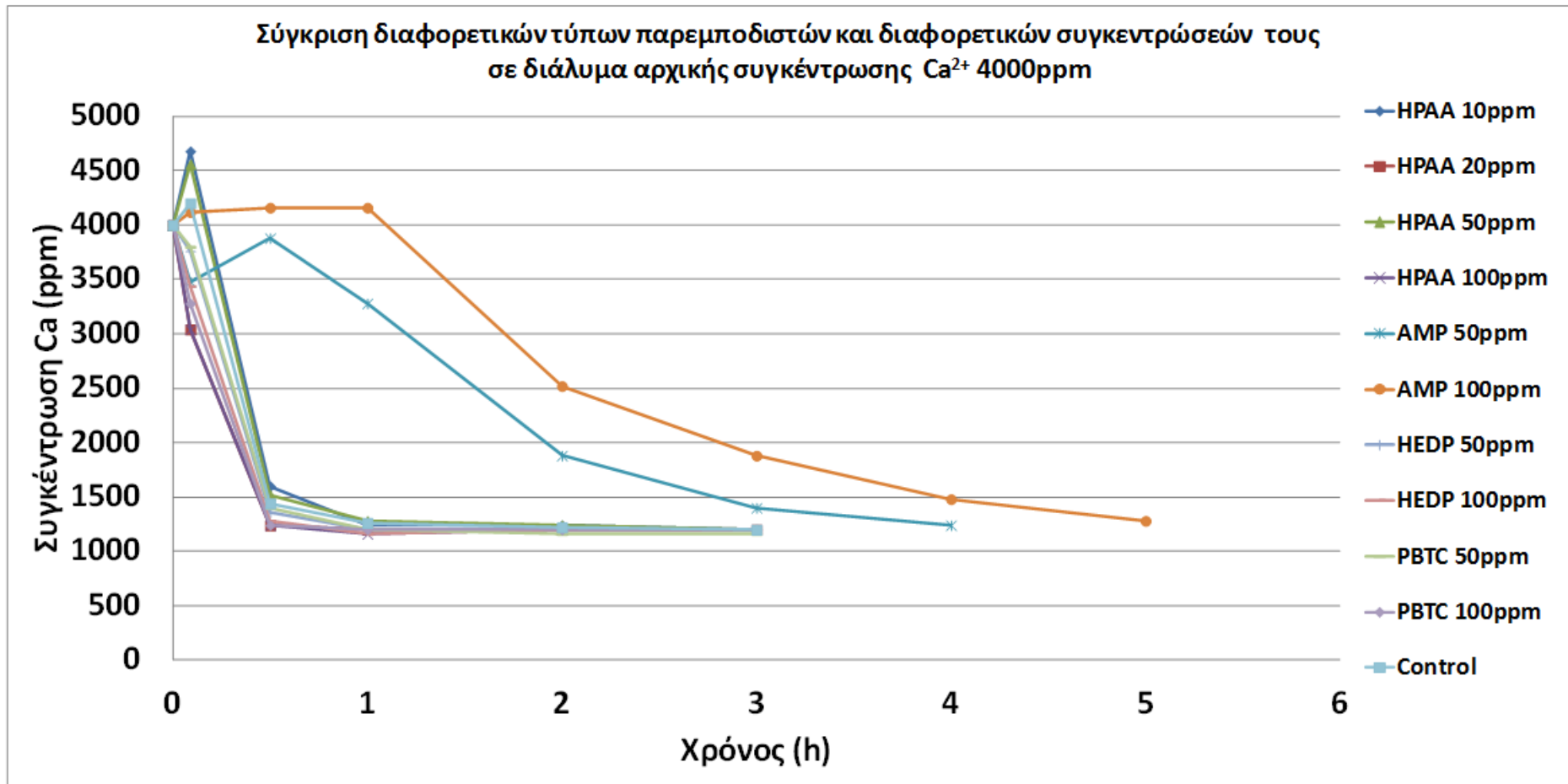


Εικόνα 38: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του PBTC σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.

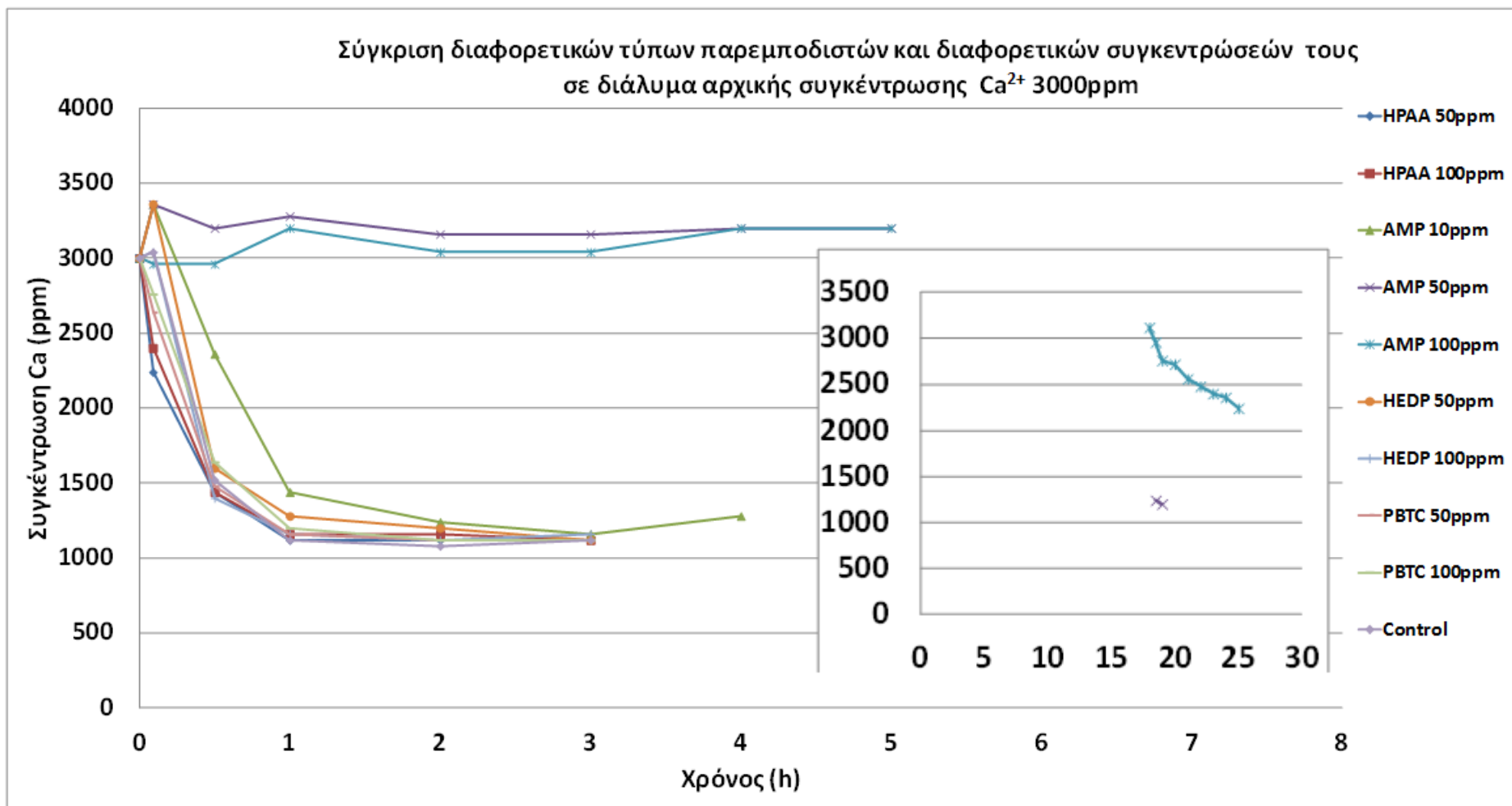


Εικόνα 39: Σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων του PBTC σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.

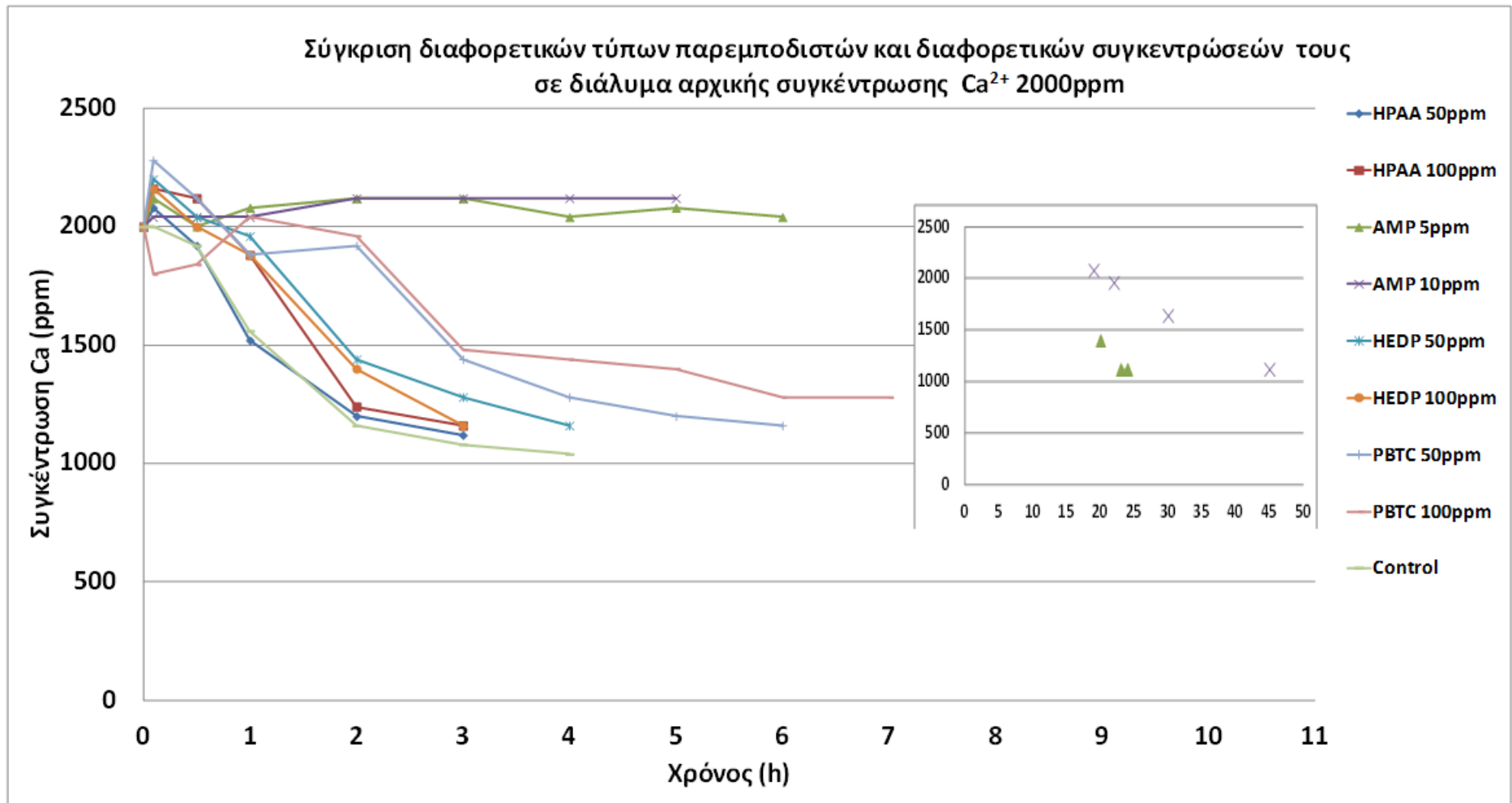
Ακολουθούν τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για όλους τους παρεμποδιστές και όλες τις δόσεις τους ξεχωριστά για διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων σε Ca^{2+} 4000 ppm (Εικόνα 40), 3000 ppm (Εικόνα 41) και 2000 ppm (Εικόνα 42).



Εικόνα 40: Σύγκριση διαφορετικών τύπων παρεμποδιστών και διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 4000 ppm.



Εικόνα 41: Σύγκριση διαφορετικών τύπων παρεμποδιστών και διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 3000 ppm.



Εικόνα 42: Σύγκριση διαφορετικών τύπων παρεμποδιστών και διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm.

Πίνακας 15: Χρόνος Επαγωγής στα πειράματα παρεμπόδισης.

Παρεμποδιστής	Δόση (ppm)	Χρόνος Επαγωγής, t_{ind} (h)
Αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 4000 ppm		
HPAA	10	< 0.5
HPAA	20	< 0.5
HPAA	50	< 0.5
AMP	50	$0.5 < t < 1$
AMP	100	$1 < t < 2$
HEDP	50	< 0.5
HEDP	100	< 0.5
PBTC	50	< 0.5
PBTC	100	< 0.5
Αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 3000 ppm		
HPAA	50	< 0.5
HPAA	100	< 0.5
AMP	10	< 0.5
AMP	50	$5 < t < 18.5$
AMP	100	$18 < t < 18.5$
HEDP	50	< 0.5
HEDP	100	< 0.5
PBTC	50	< 0.5
PBTC	100	< 0.5
Αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 2000 ppm		
HPAA	50	< 0.5
HPAA	100	$0.5 < t < 1$
AMP	5	$6 < t < 20$
AMP	10	$19 < t < 22$
HEDP	50	$0.5 < t < 1$
HEDP	100	$0.5 < t < 1$
PBTC	50	$2 < t < 3$
PBTC	100	$2 < t < 3$

Ο παραπάνω πίνακας δίνει τις τιμές του χρόνου επαγωγής (t_{in} induction time) που προέκυψε από τα διαγράμματα αποτελεσμάτων των πειραμάτων παρεμπόδισης. Αναλυτικότερα καταγράφηκε ο χρόνος που η συγκέντρωση των ιόντων Ca^{2+} άρχισε να ελαττώνεται απότομα στο διάλυμα εργασίας όπως αναφέρθηκε στη Θεωρία, 1.2.2 Πυρηνογένεση (Εικόνα 6, σελ.9).

3.5 Διαγράμματα XRD

Για τη μελέτη της δομής των κρυσταλλικών στερεών έγιναν μετρήσεις με XRD. Τα δείγματα που αναλύθηκαν με περιθλασίμετρο δίδονται στον Πίνακα 16.

Κάθε κρύσταλλος έχει μοναδικά χαρακτηριστικά διάταξης των δομικών του λίθων και το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X αποτελεί τα δακτυλικά αποτυπώματα του υπό μελέτη υλικού. Ακολουθούν τα διαγράμματα των παραπάνω δειγμάτων.

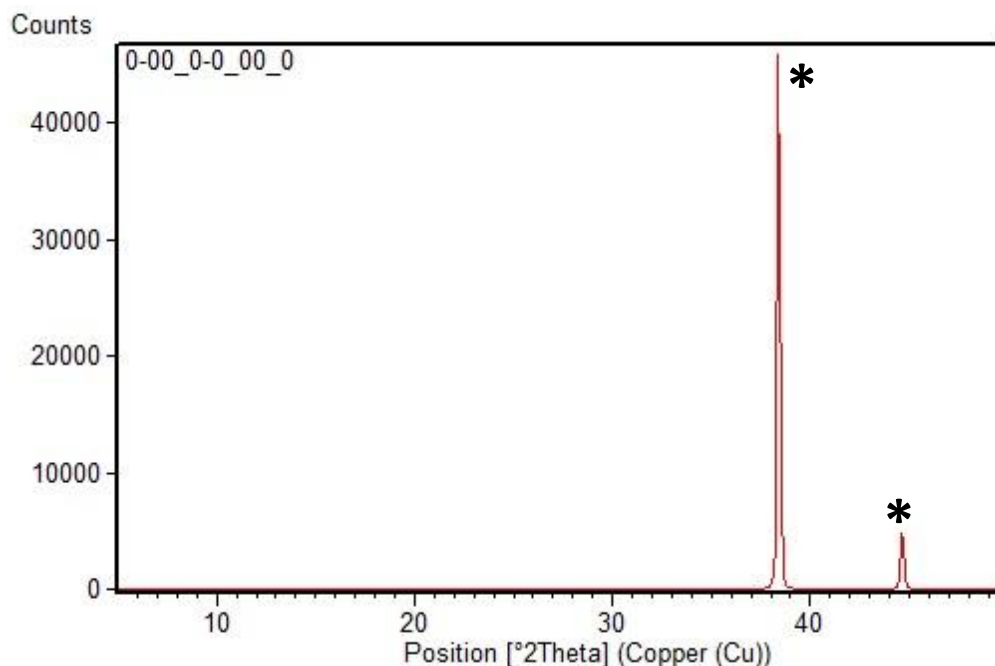
Πίνακας 16: Κωδικοί δειγμάτων που αναλύθηκαν με XRD.

Κωδικοί Δειγμάτων	Περιγραφή
0-0.0-0.00	Μέτρηση με κενό υποδοχέα (holder)
0-0.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, κανένας παρεμποδιστής
1-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm
2- 1.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm
3-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 100 ppm
4-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 100 ppm
1-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 1000 ppm
2- 100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000ppm, AMP συγκέντρωσης 1000 ppm
3-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 1000 ppm
4-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 1000ppm

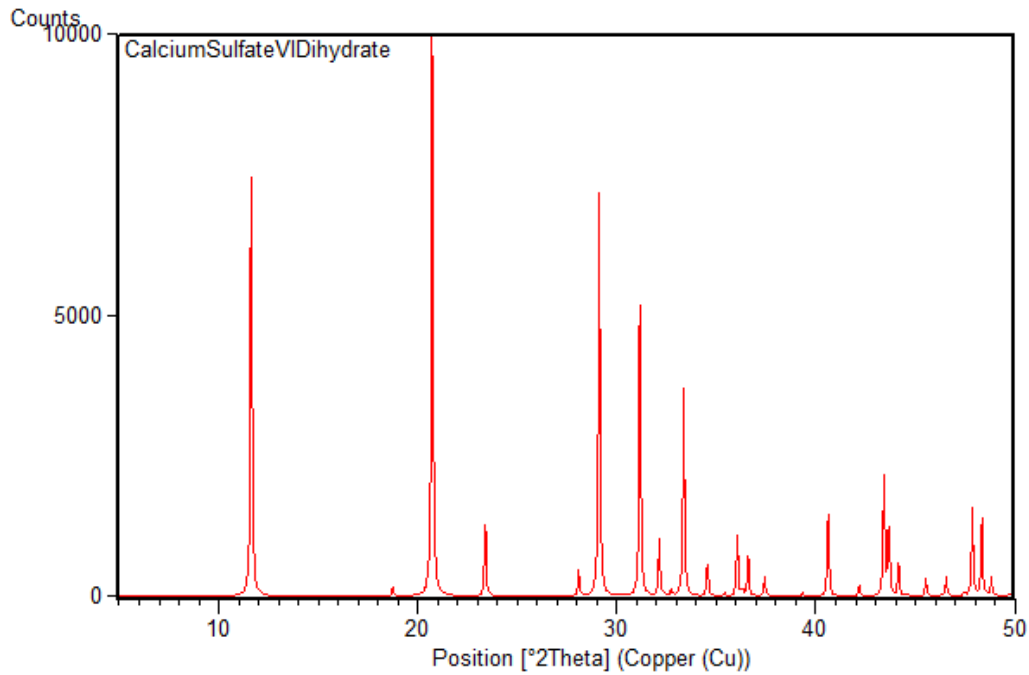
Στην Εικόνα 43 φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης του holder. Η χρησιμότητά του έγκειται στο να υποδείξει τις δύο κορυφές (38.39° και 44.64°) οι οποίες θα πρέπει να αγνοηθούν στα διαγράμματα των διαφόρων δειγμάτων, που παρουσιάζονται παρακάτω. Οι κορυφές αυτές επισημαίνονται με αστερίσκο (*).

Στην Εικόνα 44 φαίνεται το θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης του γύψου. Λαμβάνεται από την κρυσταλλική δομή του, με βάση το αρχείο cif (crystallographic information file). Το διάγραμμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση με τα ληφθέντα διαγράμματα για τα υπόλοιπα δείγματα, για να επισημανθούν ομοιότητες/διαφορές.

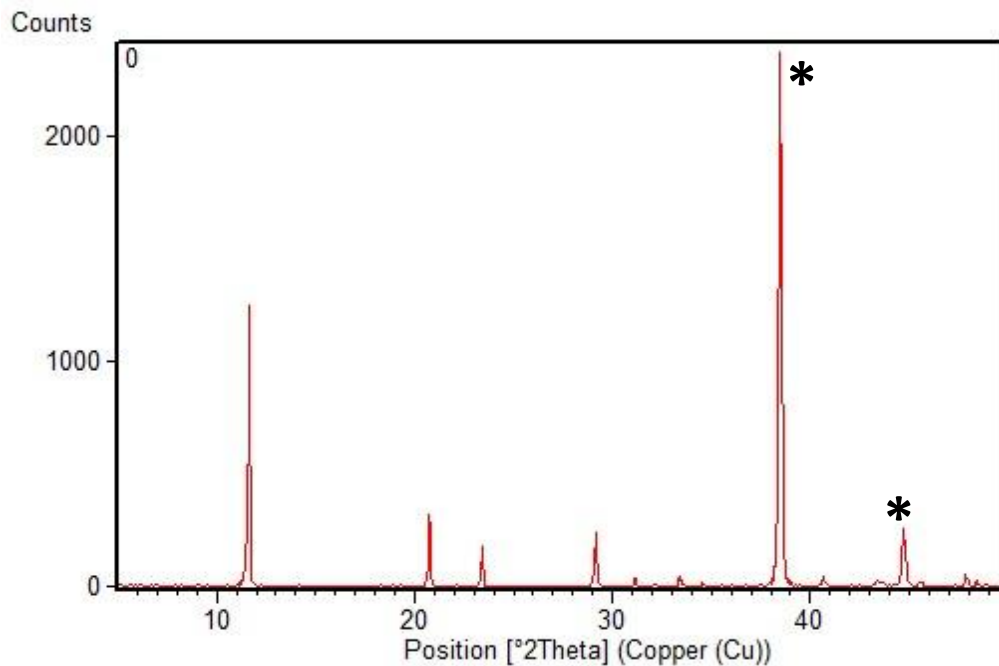
Συγκρίνοντας λοιπόν τα διαγράμματα της σκόνης του στερεού γύψου, και αυτά που αντιστοιχούν στο προϊόν γύψου από κάθε πείραμα παρεμπόδισης, με το αντίστοιχο θεωρητικό διάγραμμα γύψου (Εικόνα 44), καθίσταται εμφανές ότι όλα αυτά τα διαγράμματα αντιστοιχούν σε καθαρό γύψο. Είναι σημαντικό να τονιστεί αυτή η ομοιότητα, γιατί αποδεικνύει ότι οι διάφοροι παρεμποδιστές δεν προκαλούν μετατροπή φάσης (phase transformation) σε άλλα πολύμορφα του γύψου, όπως ημιυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ανυδρίτης (CaSO_4), ή ακόμη και άμορφο θειικό ασβέστιο.



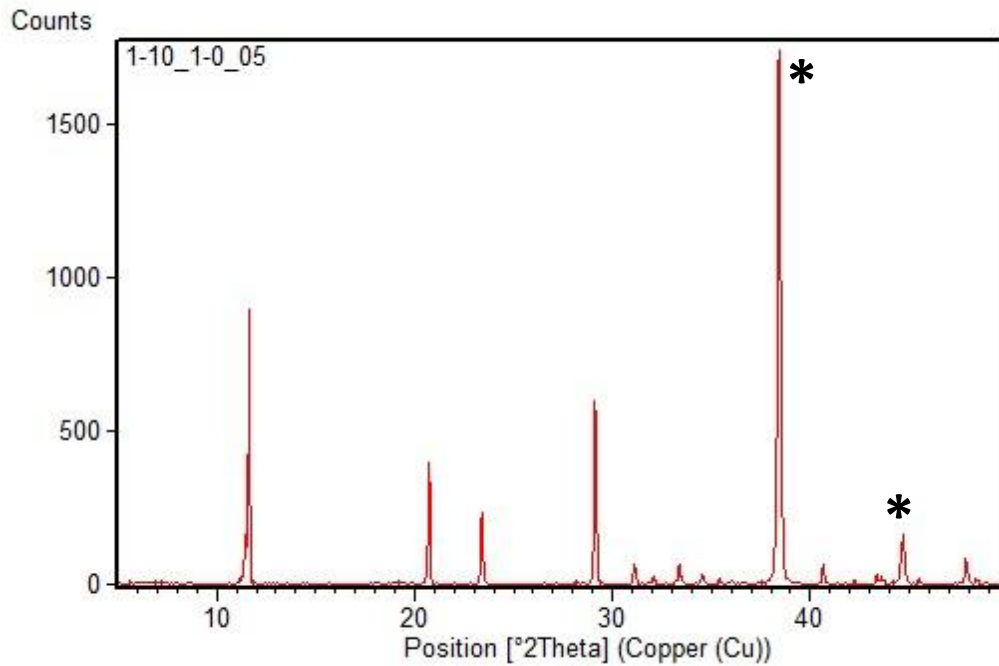
Εικόνα 43: Διάγραμμα περίθλασης του holder (0-0.0-0.00).



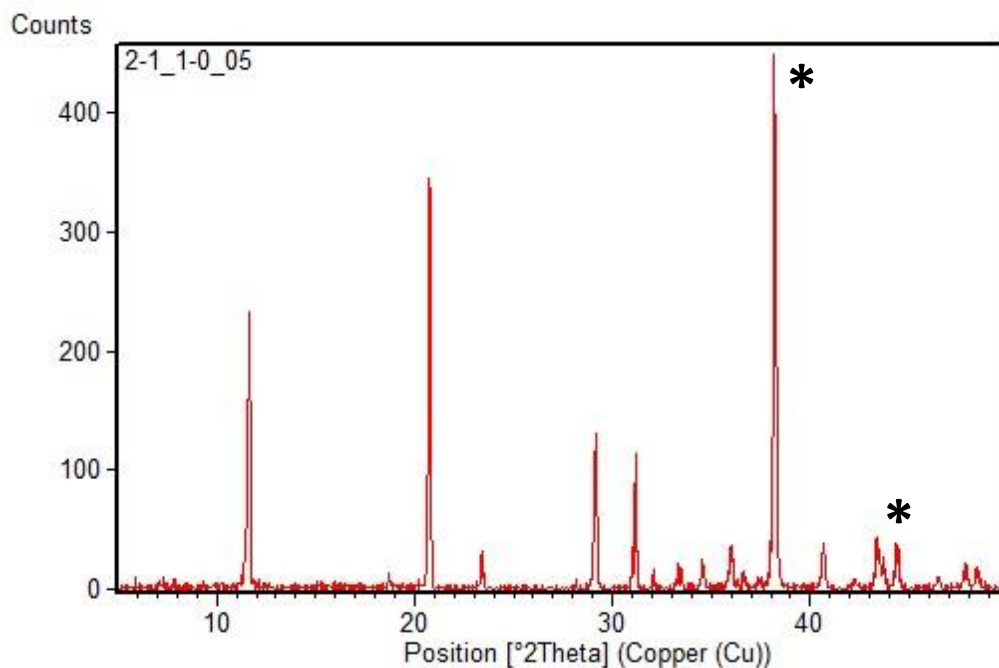
Εικόνα 44: Θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης του γύψου. Λαμβάνεται από την κρυσταλλική δομή του.



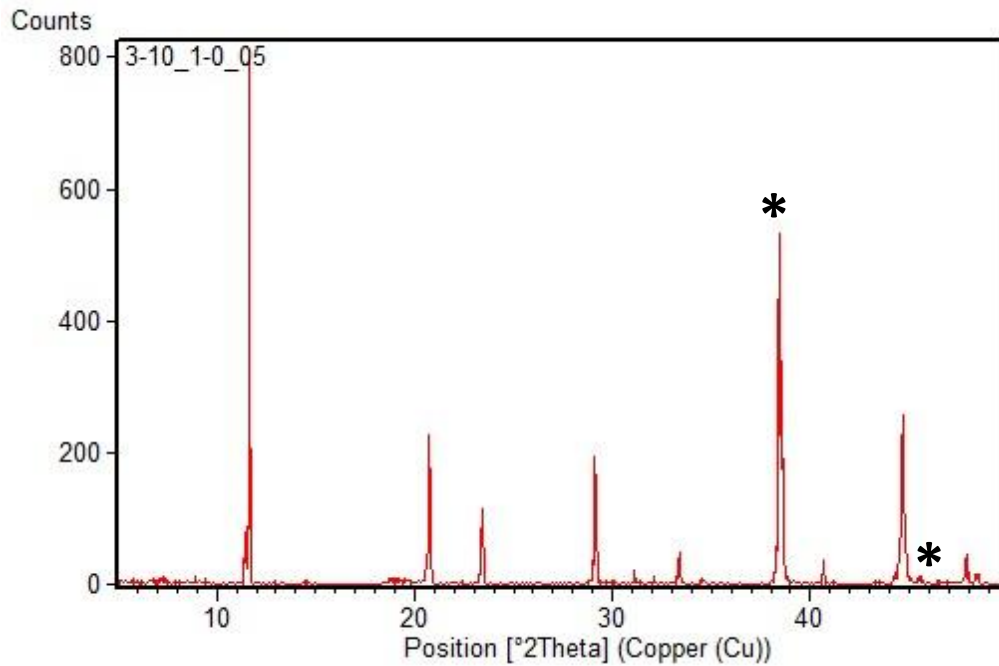
Εικόνα 45: Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από το πείραμα αναφοράς με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, χωρίς προσθήκη παρεμποδιστή (0-0.1-0.05).



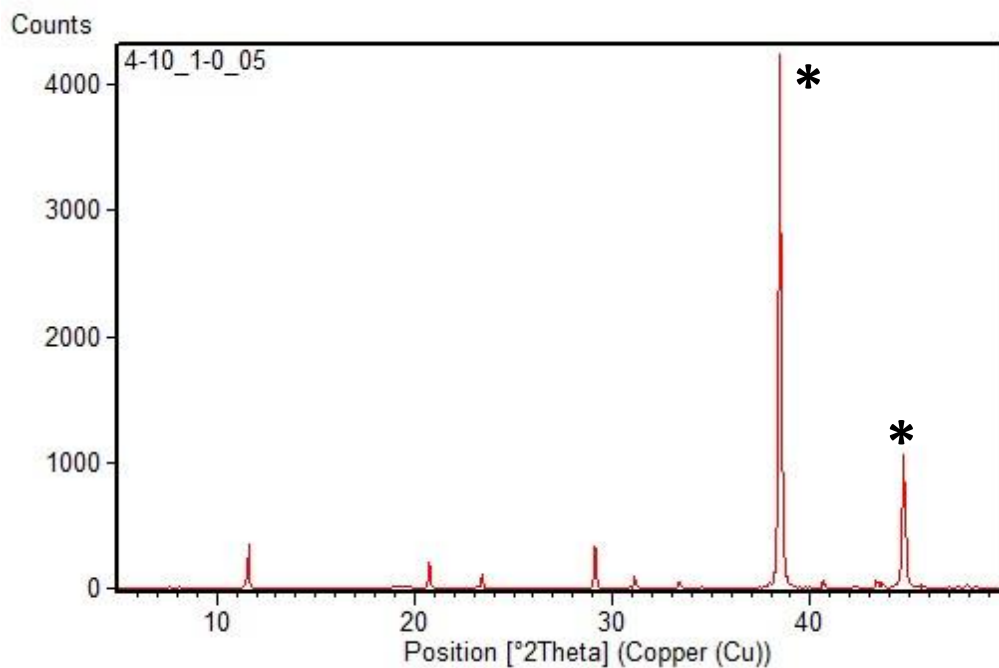
Εικόνα 46 : Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm (1-10.1-0.05)



Εικόνα 47 : Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm (2-1.1-0.05).



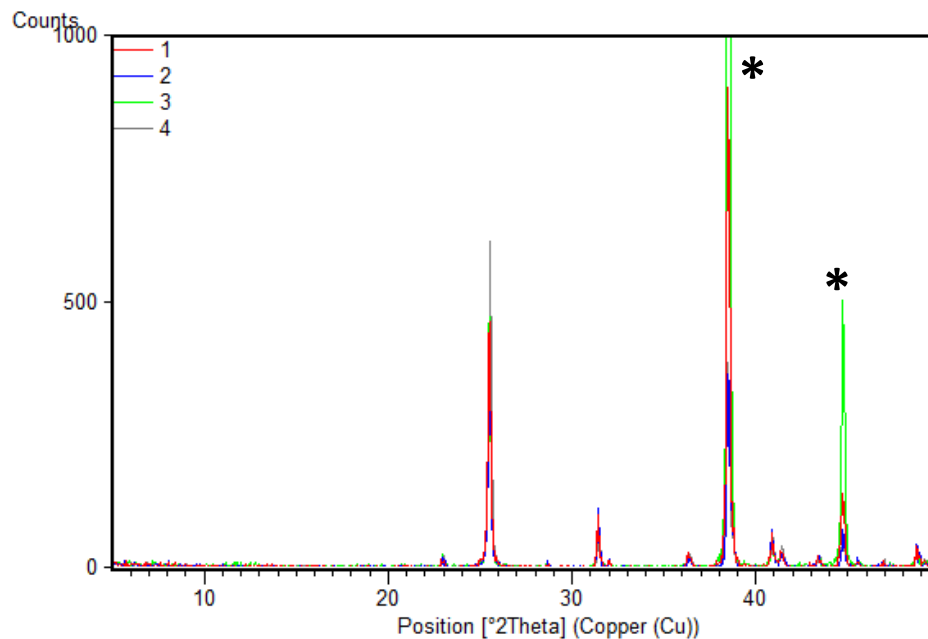
Εικόνα 48 : Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, HEDP συγκέντρωσης 100 ppm (3-10.1-0.05).



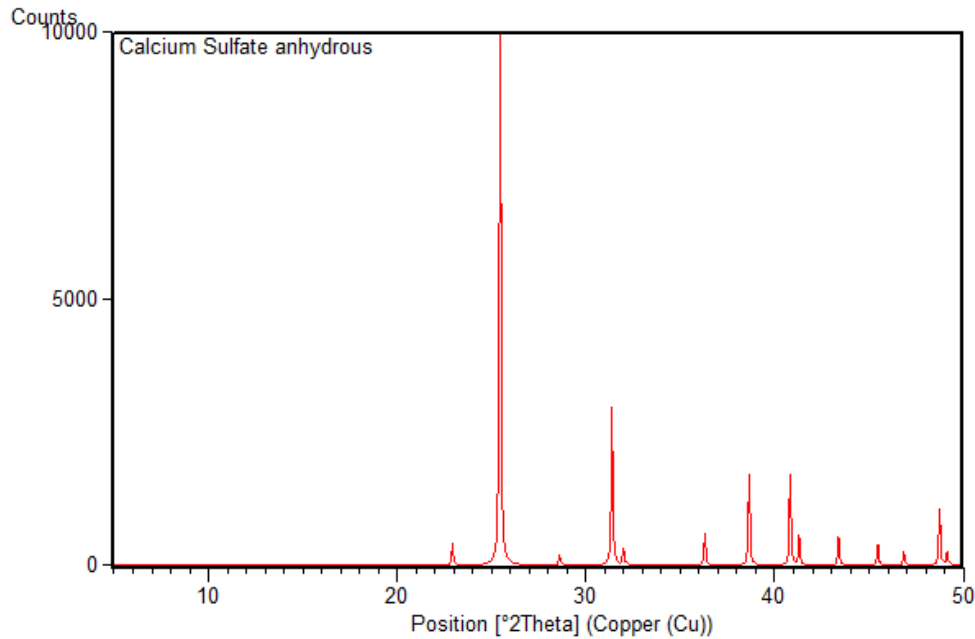
Εικόνα 49 : Διάγραμμα περίθλασης του δείγματος από πείραμα παρεμπόδισης με αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, PBTC συγκέντρωσης 100 ppm (4-10.1-0.05).

Δείγματα γύψου αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} 2000 ppm τα οποία εκτέθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις παρεμποδιστών (1000 ppm), με σκοπό να μελετηθεί εάν τα μόρια παρεμποδιστή παραμένουν προσκολλημένα στην επιφάνεια του γύψου, μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, και παρουσιάζονται στην Εικόνα 50 όπου 1 χρήση παρεμποδιστή ΗΡΑΑ (1-100.1-G0.05), 2 χρήση παρεμποδιστή AMP (2-100.1-G0.05), 3 χρήση παρεμποδιστή ΗΕDΡ (3-100.1-G0.05) και 4 χρήση παρεμποδιστή ΡΒΤC (4-100.1-G0.05).

Καθίσταται εμφανές ότι όλα τα δείγματα γύψου παρουσιάζουν ομοιομορφία, και ταυτίζονται απόλυτα. Μια προσεκτικότερη ματιά αποκαλύπτει ότι τα μελετηθέντα στερεά δεν είναι πια γύψος, αλλά ανυδρίτης. Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται στην Εικόνα 51 το θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης του ανυδρίτη.



Εικόνα 50: Διαγράμματα περίθλασης δειγμάτων γύψου που εξετέθη σε πειράματα επιφανειακής απορρόφησης παρεμποδιστών στην επιφάνειά του.



Εικόνα 51: Θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης άνυδρου θειικού ασβεστίου (ανυδρίτη).

3.6 Φάσματα FT-IR

Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την ταυτοποίηση χημικών ομάδων στο υπό μελέτη δείγμα. Στους Πίνακες 17 και 18 παρουσιάζονται όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν με φασματοσκοπία FT-IR με την κωδικοποίησή τους.

Πίνακας 17: Κωδικοί δειγμάτων ιζημάτων γύψου που προέκυψαν από πειράματα παρεμπόδισης και αναλύθηκαν με φασματοσκοπία FT-IR.

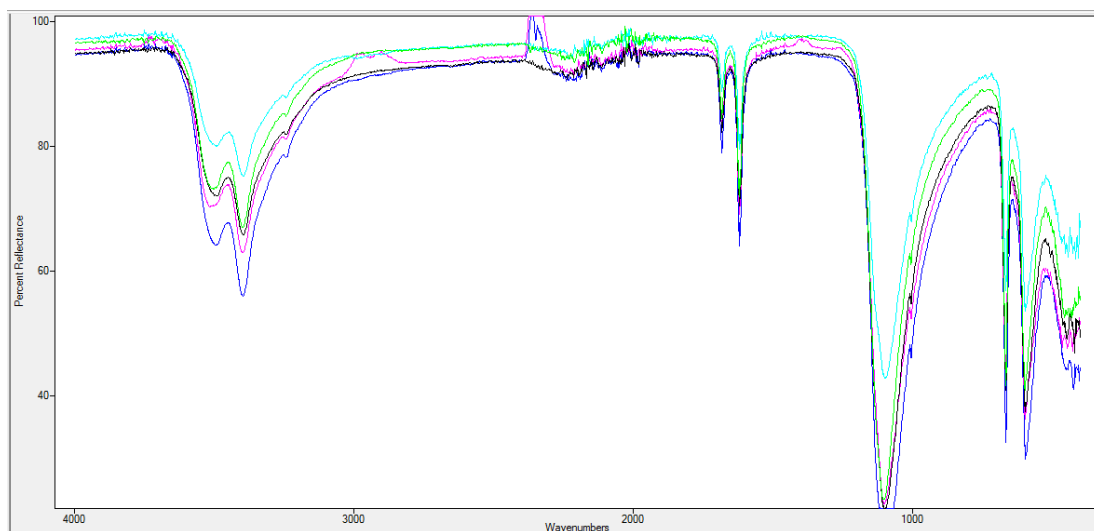
Κωδ. Δειγμάτων	Περιγραφή
0-0.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000ppm, κανένας παρεμποδιστής
1-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm
2- 1.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm
3-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 100 ppm
4-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 100 ppm

Με βάση τα διαγράμματα XRD που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, τα φάσματα FT-IR αναμένονται να είναι πανομοιότυπα, όπως άλλωστε φαίνεται και την Εικόνα 52. Τα φάσματα είναι πανομοιότυπα, με το φάσμα του γύψου, από τη βιβλιογραφία [51].

Πίνακας 18: Κωδικοί δειγμάτων ιζημάτων γύψου που προέκυψαν από πειράματα απορρόφησης παρεμποδιστών στην επιφάνειά του, και αναλύθηκαν με φασματοσκοπία FT-IR.

Κωδ. Δειγμάτων	Περιγραφή
0-0.1-Gypsum	Διένυδρο Θεικό Ασβέστιο 98% (Αντιδραστήριο)
1-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 1000 ppm
2- 100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 1000 ppm
3-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕDΡ συγκέντρωσης 1000 ppm
4-100.1-G0.05	Πείραμα με Γύψο αρχικής συγκέντρωσης Ca^{2+} 2000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 1000 ppm

Επομένως, οι διάφοροι παρεμποδιστές δεν επάγουν μετατροπή φάσης, αλλά και ούτε παγιδεύονται/ενσωματώνονται στη δομή του γύψου.



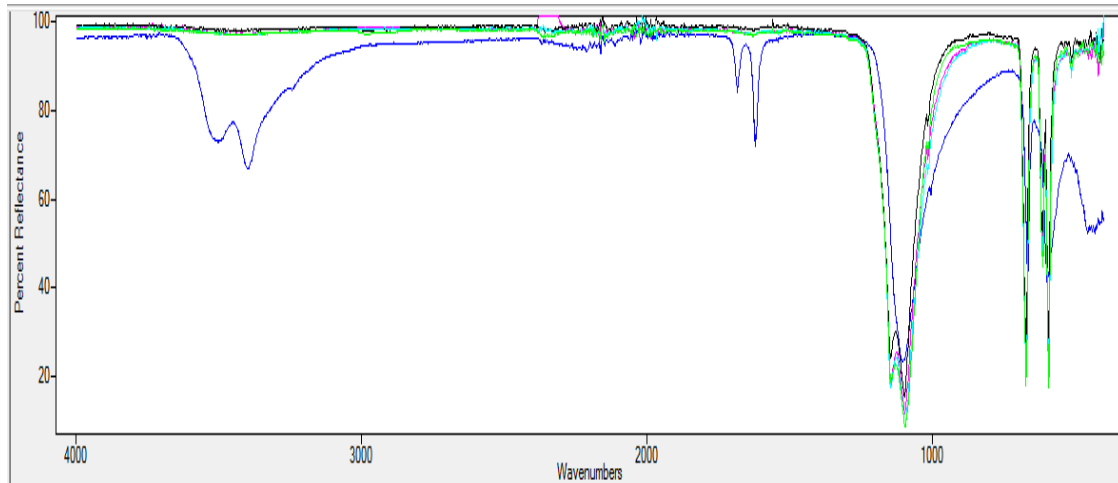
0-0.1-0.05, 1-10.1-0.05, 2-1.1-0.05, 3-10.1-0.05, 4-10.1-0.05

Εικόνα 52: Φάσματα FT-IR ιζήματος γύψου που προέκυψε από πειράματα παρεμπόδισης αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} 2000 ppm.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης των παρεμποδιστών στην επιφάνεια προσχηματισμένου γύψου, με την φασματοσκοπία FT-IR. Στην Εικόνα 53 παρουσιάζονται τα ληφθέντα φάσματα, και συγκρίνονται με αυτό του «καθαρού» γύψου.

Υπάρχουν μερικές ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις. Κατ' αρχήν οι κορυφές στα 3512 και 3398 cm^{-1} , και 1681 και 1621 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις O-H των μορίων του νερού, έχουν εξαφανιστεί. Επίσης, υπάρχουν διαφορές στις δονήσεις της θειικής ομάδας, στην περιοχή 1040 με 1250 cm^{-1} . Οι παρατηρήσεις αυτές αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι ο αρχικός γύψος έχει τροποποιηθεί σε, από ότι φαίνεται, ανυδρίτη.

Επίσης, σημαντική πληροφορία αποτελεί το γεγονός ότι δεν παρουσιάζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε χημικές ομάδες (φωσφονικές) των παρεμποδιστών, άρα οι παρεμποδιστές δεν παραμένουν προσροφημένοι στην επιφάνεια του γύψου.



0-0.1-Gypsum, 1-100.1-G0.05, 2-100.1-G0.05, 3-100.1-G0.05, 4-100.1-G0.05

Εικόνα 53: Φάσματα FT-IR γύψου που προέκυψε από διάφορα πειράματα επιφανειακής απορρόφησης παρεμποδιστών στην επιφάνειά του.

3.7 Εικόνες SEM

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση των παρεμποδιστών στη μορφολογία του γύψου έγινε χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Όπως αναφέρθηκε και κατά την πειραματική διαδικασία τα δείγματα ελήφθησαν κατά τη λήξη του πειράματος, επομένως το κάθε δείγμα έχει διαφορετικό χρόνο λήψης, όπως καταγράφεται και στον Πίνακα 19.

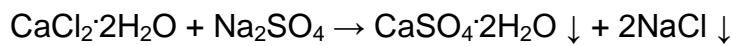
Πίνακας 19: Κωδικοί δειγμάτων που αναλύθηκαν με SEM.

Κωδ. Δειγμάτων	Περιγραφή	Χρόνος Λήψης (h)	Αραίωση
0-0.2-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 2 ^ο πείραμα	4	1 : 5
1-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm	3	1 : 1
2-1.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm	4	1 : 10
2-5.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, AMP συγκέντρωσης 50 ppm	19	1 : 10
2-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, AMP συγκέντρωσης 100 ppm	25	1 : 10
3-5.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΗΕΔΡ συγκέντρωσης 50 ppm	3	1 : 1
3-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΗΕΔΡ συγκέντρωσης 100 ppm	3	1 : 1
4-5.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 50ppm	3	1 : 1
4-10.1-0.075	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 3000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 100 ppm	3	1 : 1
0-0.2-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, απουσία παρεμποδιστή 2 ^ο πείραμα	4	1 : 5
1-5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 50 ppm	3	1 : 10
1-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΡΑΑ συγκέντρωσης 100 ppm	3	1 : 10
2- 0.5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 5 ppm	24	1 : 1
2- 1.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, AMP συγκέντρωσης 10 ppm	45	1 : 1
3-5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕΔΡ συγκέντρωσης 50 ppm	4	1 : 10
3-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΗΕΔΡ συγκέντρωσης 100 ppm	3	1 : 10
4-5.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 50 ppm	6	1 : 5
4-10.1-0.05	Αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} 2000 ppm, ΡΒΤC συγκέντρωσης 100 ppm	7	1 : 5

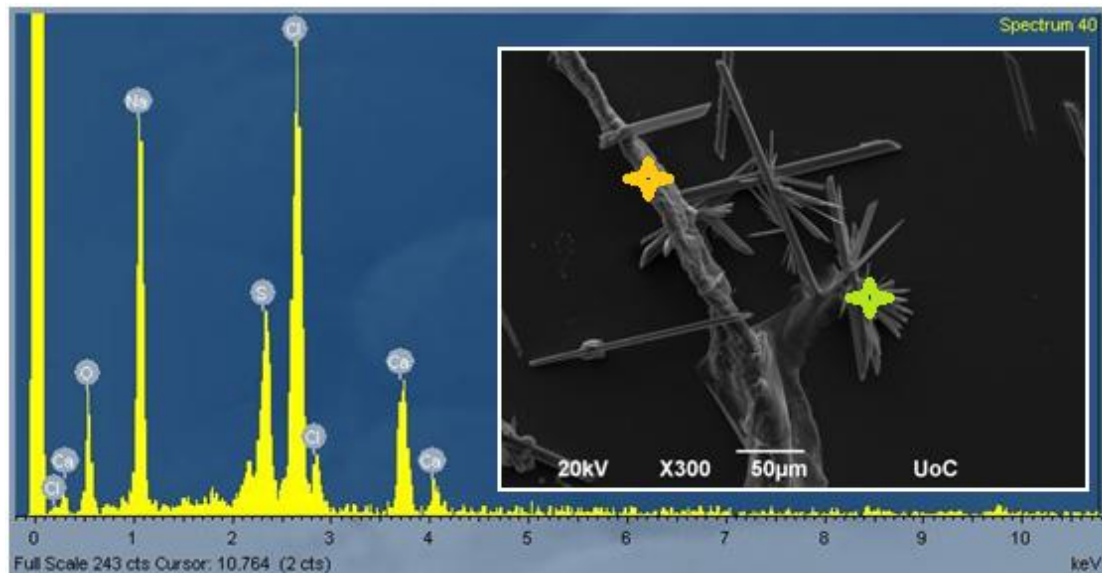
Εξετάζοντας προσεκτικά τις εικόνες σημαντικές πληροφορίες για τη μορφολογία και το μέγεθος των κρυστάλλων μπορούν να αντληθούν. Η μέτρηση με SEM παρέχει τη δυνατότητα εξέτασης σε μεγαλύτερο βάθος πεδίου από όλες τις άλλες τεχνικές και τα είδωλα παρουσιάζουν μία πολύ φυσική τρισδιάστατη απεικόνιση [52, 12].

Από βιβλιογραφικά δεδομένα για τη μορφολογία των κρυστάλλων του γύψου, προκύπτει ότι έχει τη μορφή χαρακτηριστικών βελόνων (needle like) και πλακοειδών (plate like) κρυστάλλων [53, 2, 54, 55].

Από την χημική αντίδραση σχηματισμού του γύψου [49] γίνεται αντιληπτό ότι καταβυθίζονται δύο στερεές κρυσταλλικές φάσεις.



Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS) και τις κορυφές που αντιστοιχούν στο οξυγόνο, στο θείο, στο ασβέστιο, στο νάτριο και στο χλώριο που φαίνονται στην Εικόνα 54 βρέθηκαν κρύσταλλοι γύψου και χλωριούχου νατρίου. Ακολουθεί ο Πίνακας 20 με τα στοιχεία και το ποσοστό που εμφανίζονται.

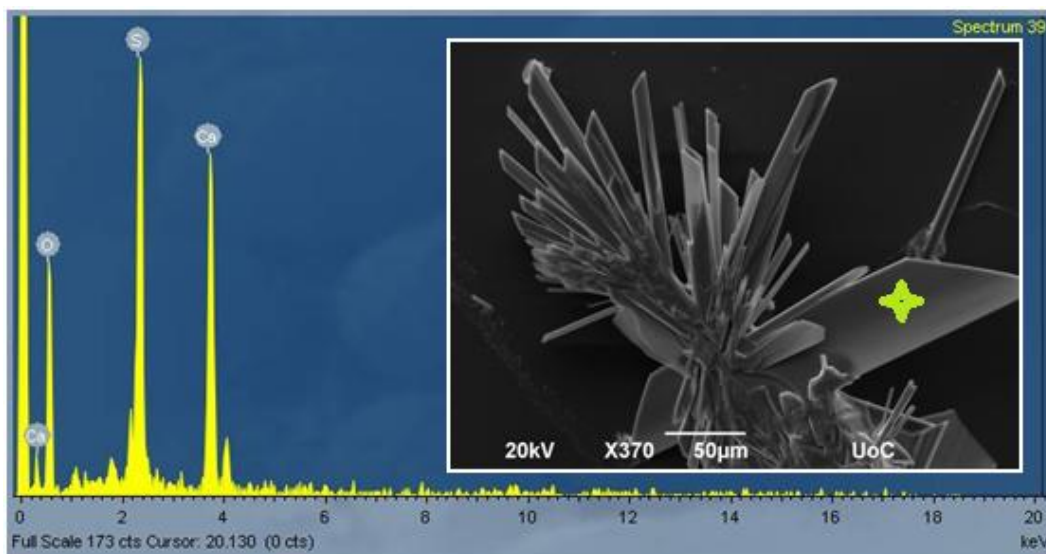


Εικόνα 54: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με στοιχειακή ανάλυση δείγματος χωρίς την παρουσία παρεμποδιστή με αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 2000 ppm.

Στην Εικόνα 54 έχει σημειωθεί με πράσινο αστερίσκο ο κρύσταλλος του γύψου και με πορτοκαλί αστερίσκο η περιοχή με χλωριούχο νάτριο.

Πίνακας 20: Χημικά στοιχεία γύψου και χλωριούχου νατρίου με το ποσοστό που εμφανίζονται.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
O K	2.67	0.5238	31.04	2.75	45.58
Na K	3.88	0.9518	24.87	1.56	25.42
S K	1.30	0.9703	8.17	0.93	5.98
Cl K	3.32	0.7908	25.61	1.53	16.97
Ca K	1.56	0.9228	10.32	0.90	6.05
Totals			100.00		



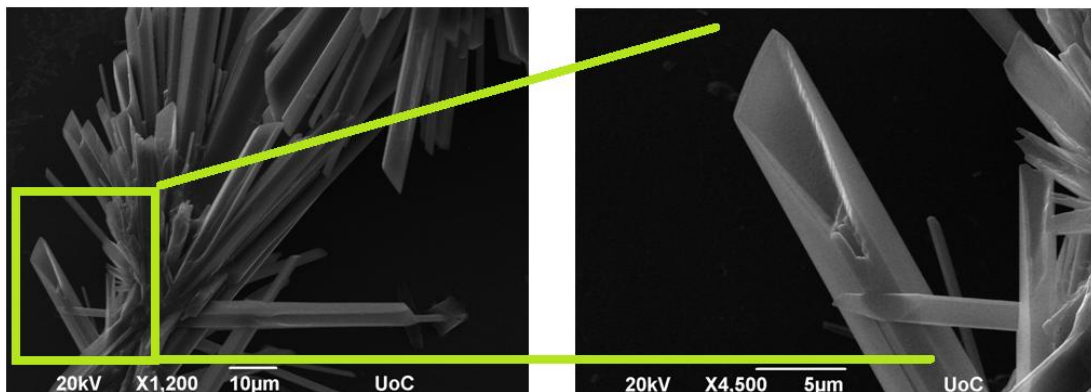
Εικόνα 55: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με στοιχειακή ανάλυση δείγματος χωρίς την παρουσία παρεμποδιστή με αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 3000 ppm.

Στην Εικόνα 55 έχει σημειωθεί με πράσινο αστερίσκο ο κρύσταλλος του γύψου. Από τον Πίνακα 20 με τα χημικά στοιχεία του γύψου σε ποσοστό 100% συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει σε αυτό το σημείο άλλη ένωση.

Πίνακας 21 : Χημικά στοιχεία γύψου με το ποσοστό που εμφανίζονται.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
O K	4.04	0.5331	59.61	2.60	76.82
S K	2.33	0.9845	18.62	1.56	11.98
Ca K	2.68	0.9692	21.77	1.68	11.20
Totals			100.00		

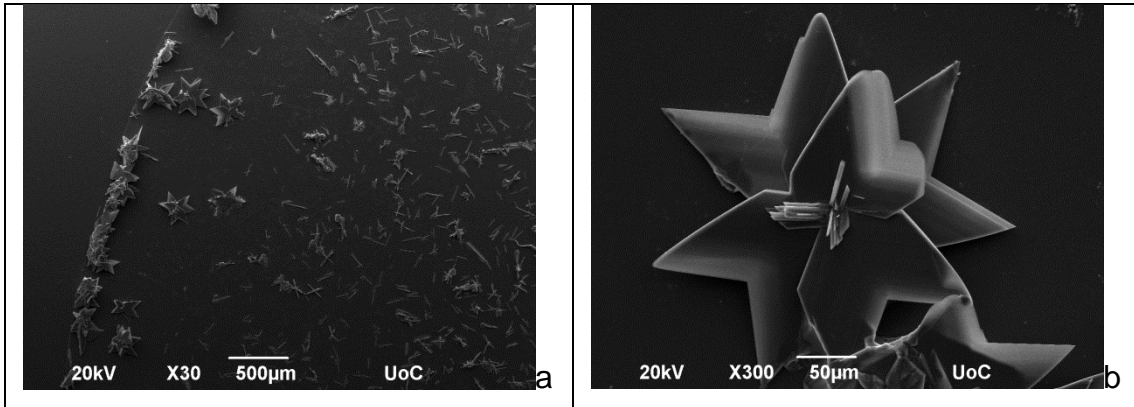
Στην παρακάτω σύνθετη εικόνα με το χαρακτηριστικό κρύσταλλο με σχήμα βελόνας που εμφανίζεται στους κρυστάλλους γύψου δίνεται η λεπτομέρεια με μεγέθυνση 4 φορές μεγαλύτερη από την αρχική απεικόνιση.



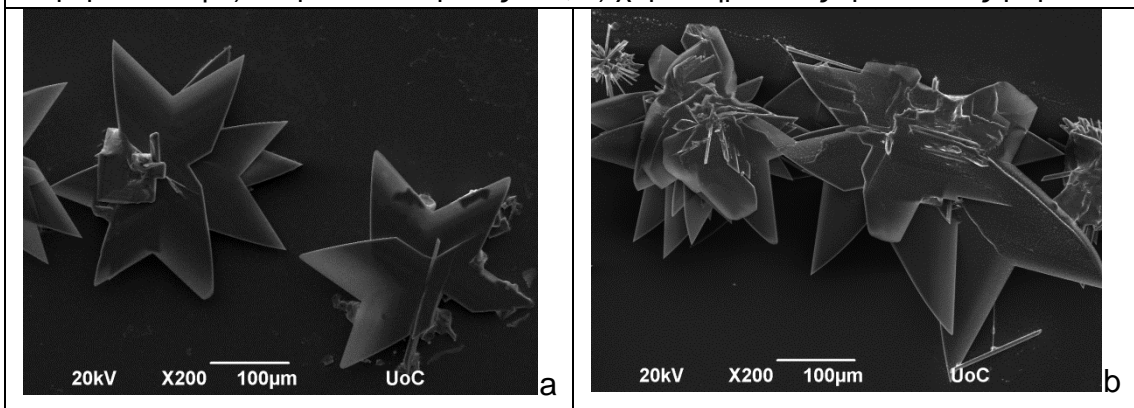
Εικόνα 56 : Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου αριστερά είναι ένας χαρακτηριστικός κρύσταλλος γύψου και δεξιά είναι η μεγέθυνση του σημείου που ορίζει το πράσινο πλαίσιο.

Το δείγμα της Εικόνας 56 προέρχεται από τα πειράματα αναφοράς χωρίς την παρουσία παρεμποδιστή με αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} 2000ppm.

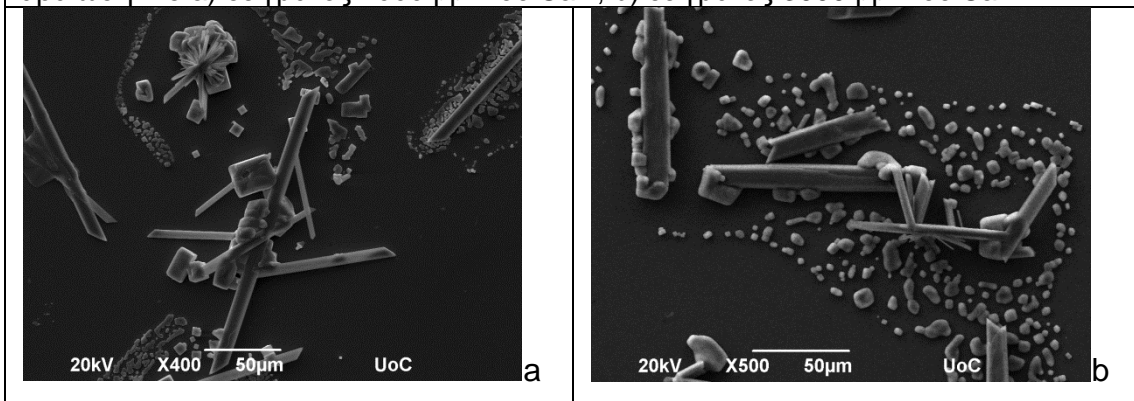
Ακολουθούν απεικονίσεις από πλήθος δείγματα (Εικόνα 57 έως Εικόνα 65) όπου εξάγονται και συμπεράσματα για τη δράση του κάθε παρεμποδιστή.



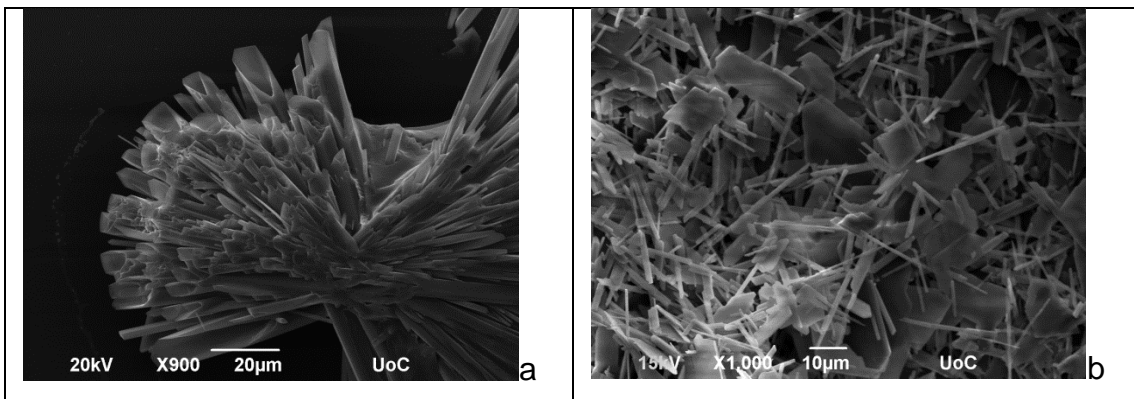
Εικόνα 57: Φωτογραφίες SEM δείγματος 2000 ppm σε Ca^{2+} χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστή a) επιφάνεια σταγόνας x30, b) χαρακτηριστικός κρύσταλλος γύψου.



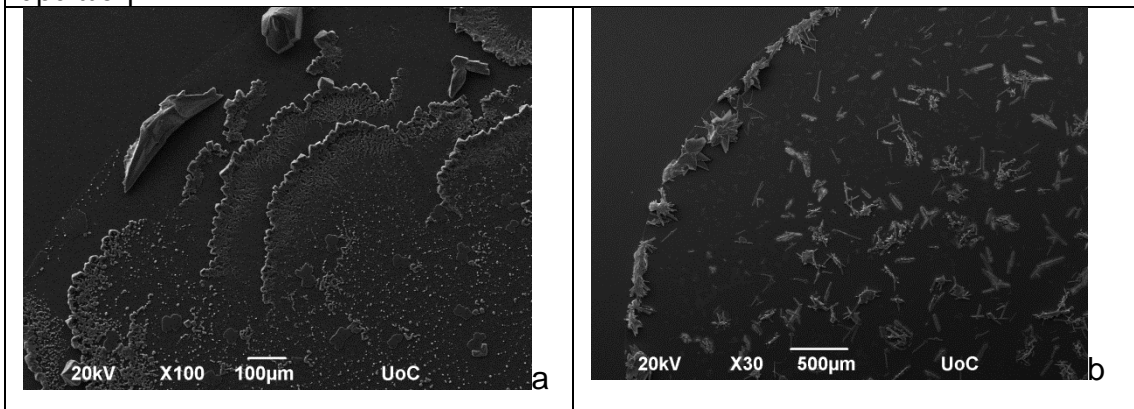
Εικόνα 58: Φωτογραφίες SEM χωρίς προσθήκη παρεμποδιστή στην ίδια μεγέθυνση, αραιώση 1:5 a) δείγματος 2000 ppm σε Ca^{2+} , b) δείγματος 3000 ppm σε Ca^{2+} .



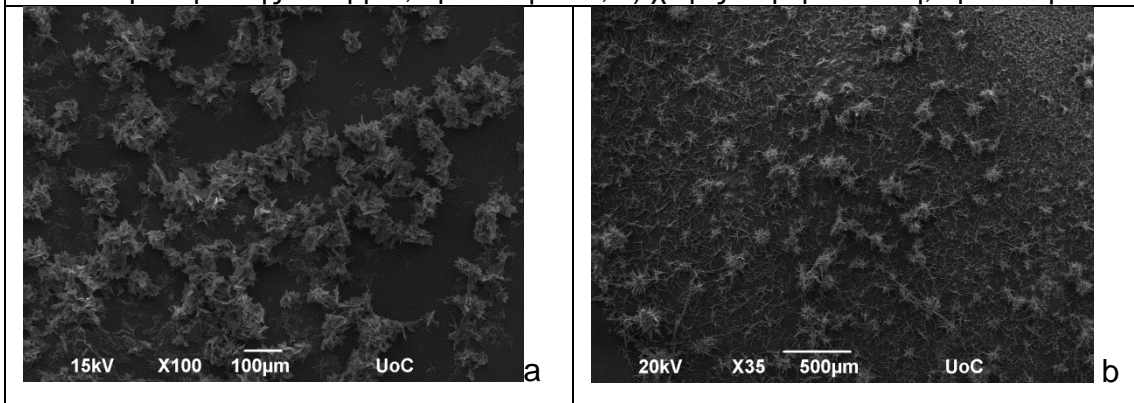
Εικόνα 59: Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 3000 ppm σε Ca^{2+} a) χωρίς παρεμποδιστή, αραιώση 1:5, b) με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 10 ppm, αραιώση 1:10.



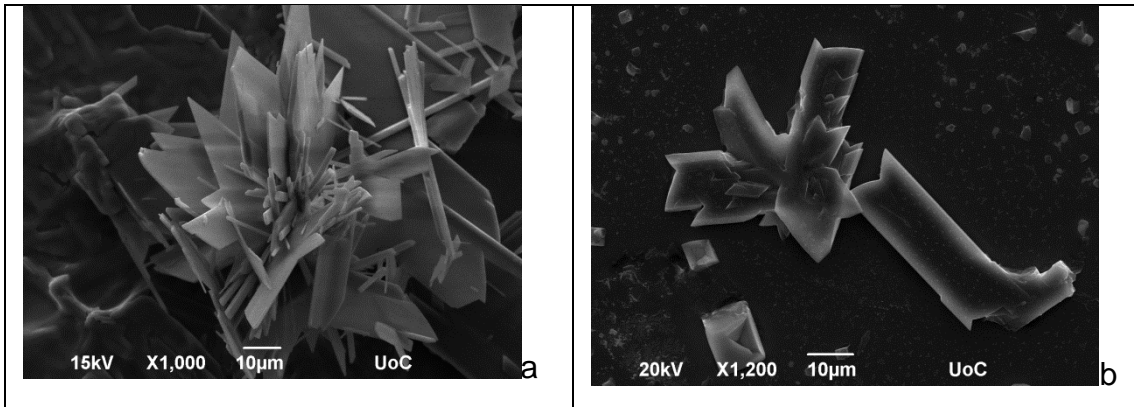
Εικόνα 60: Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 3000 ppm σε Ca^{2+} α) χωρίς παρεμποδιστή, αραιώση 1:5, β) με παρεμποδιστή HEDP συγκέντρωσης 100 ppm, αραιώση 1:1.



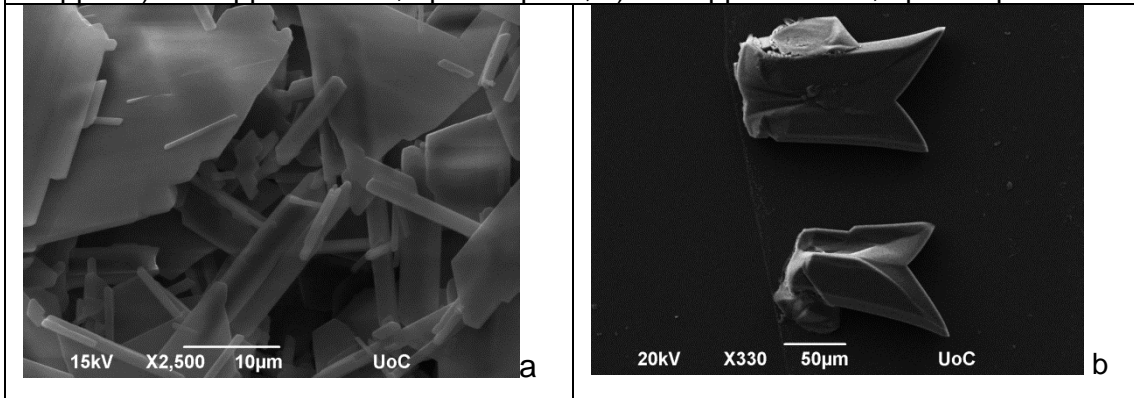
Εικόνα 61: Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 3000 ppm σε Ca^{2+} α) με παρεμποδιστή AMP συγκέντρωσης 100 ppm, αραιώση 1:10, β) χωρίς παρεμποδιστή, αραιώση 1:5.



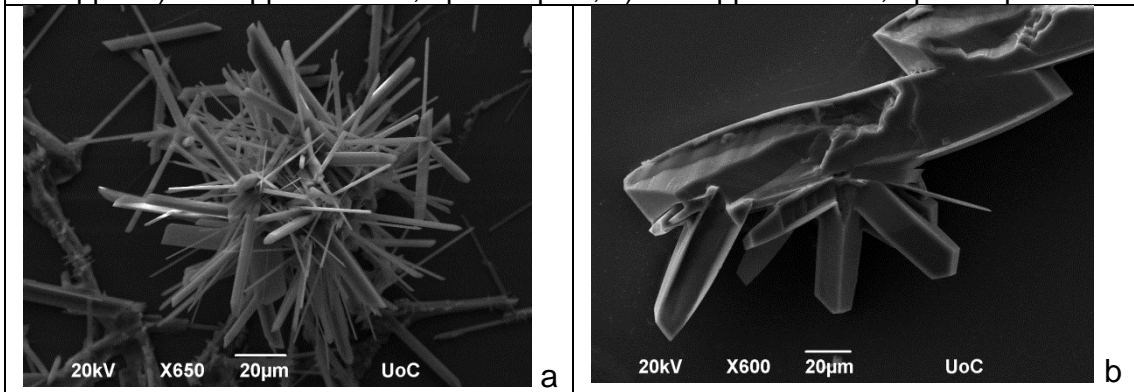
Εικόνα 62: Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ίδιας αραιώσης 1:1 α) 3000 ppm σε Ca^{2+} , PBTC 50 ppm, $t_{\lambda\eta\psi\eta\varsigma} = 3\text{h}$, β) 2000 ppm σε Ca^{2+} , AMP 10 ppm, $t_{\lambda\eta\psi\eta\varsigma} = 45\text{h}$.



Εικόνα 63: Φωτογραφίες SEM δειγμάτων με παρεμποδιστή HEDP συγκέντρωσης 50 ppm a) 3000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:1, b) 2000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:10.



Εικόνα 64: Φωτογραφίες SEM δειγμάτων με παρεμποδιστή HPAAs συγκέντρωσης 100 ppm a) 3000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:1, b) 2000 ppm σε Ca^{2+} , αραιώση 1:10.



Εικόνα 65: Φωτογραφίες SEM δειγμάτων 2000 ppm σε Ca^{2+} a) με AMP συγκέντρωσης 10 ppm, $t_{λήψης} = 45h$, αραιώση 1:1, b) με PBTC συγκέντρωσης 100ppm, $t_{λήψης} = 7h$, αραιώση 1:5.

Στην Εικόνα 57 παρουσιάζεται δείγμα αρχική συγκέντρωσης σε Ca^{2+} 2000 ppm χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστή σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις. Ακολουθεί η Εικόνα 58 όπου από τη σύγκριση δειγμάτων διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων, προκύπτει ότι το δείγμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση έχει και περισσότερα “φύλλα” στον κρύσταλλό του, που έχει και στις δύο φωτογραφίες σχήμα λουλουδιού.

Στην Εικόνα 59 υπάρχουν κρύσταλλοι γύψου (σχήμα βελόνας) και χλωριούχου νατρίου (σχήμα κύβου). Η παρουσία παρεμποδιστή AMP είχε ως αποτέλεσμα την παρουσία μικρότερου μεγέθους κρυστάλλων. Στην Εικόνα 60 η παρουσία παρεμποδιστή HEDP δημιούργησε διασπορά των κρυστάλλων. Στην Εικόνα 61 η δράση του παρεμποδιστή AMP είναι καταλυτική καθώς δεν εμφανίζεται η χαρακτηριστική μορφή των κρυστάλλων του γύψου παρά μόνο ακανόνιστου σχήματος κρύσταλλοι στα όρια της σταγόνας του δείγματος και συσσωματώματα κρυστάλλων χλωριούχου νατρίου.

Στην Εικόνα 62 το δείγμα με τον PBTC διατηρεί τη μορφή του λουλουδιού με τους πλακοειδείς κρυστάλλους, ενώ το δείγμα με το AMP έχει σχηματίσει κρυστάλλους με πολύ λεπτές βελόνες. Στην Εικόνα 63 ο ίδιος παρεμποδιστής HEDP ίδιας δόσης του 50ppm σε διαλύματα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση σε Ca^{2+} έχει διαφορετική επίδραση στη μορφή των κρυστάλλων του γύψου α) αιχμηρές γωνίες β) στρογγυλεμένες άκρες. Αντίστοιχη αλλαγή στη μορφολογία του κρυστάλλου του γύψου παρατηρείται και στην Εικόνα 64 όπου ο παρεμποδιστής HPAA με σταθερή δόση σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} 3000 ppm δεν επηρεάζει τη φυλλώδη μορφή και την ύπαρξη των χαρακτηριστικών βελόνων, ενώ σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} 2000 ppm οι κρύσταλλοι που απεικονίζονται είναι ακανόνιστου σχήματος. Στην Εικόνα 65 γίνεται σύγκριση μεταξύ δύο διαφορετικών παρεμποδιστών. Στο διάλυμα με AMP ο χρόνος σχηματισμού των κρυστάλλων είναι μεγάλος (45 h), διατηρείται η μορφή λουλουδιού αλλά με πολύ μικρού μεγέθους βελόνες και πλακοειδείς κρυστάλλους. Αντίθετα στο δείγμα με το PBTC, που έχει δεκαπλάσια δόση παρεμποδιστή, έχει χαθεί η χαρακτηριστική μορφή του κρυστάλλου του γύψου, έχει ακανόνιστο σχήμα και στρογγυλεμένες άκρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται και αναλύονται τέσσερις σειρές πειραμάτων. Τα αρχικά πειράματα αυθόρμητης καταβύθισης έγιναν για τον υπολογισμό της ποσότητας του ιζήματος που σχηματίζεται. Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση του αρχικού υπερκορεσμού στην απόδοση της κρυστάλλωσης. Διαπιστώθηκε πως με την αύξηση της συγκέντρωσης στο διάλυμα αυξάνεται και η απόδοση της κρυστάλλωσης.

Στη συνέχεια μελετήθηκε πειραματικά η δράση τεσσάρων παρεμποδιστών (HPAA, AMP, HEDP, PBTC) σε διαλύματα διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης σε Ca^{2+} (0.1 M, 0.075 M και 0.05 M). Με την μακροσκοπική παρατήρηση της πρώτης σειράς των πειραμάτων παρεμπόδισης διαπιστώθηκε ότι το AMP είχε τη σημαντικότερη ανασταλτική δράση στον ρυθμό κρυστάλλωσης γι' αυτό και στην πορεία των πειραμάτων μελετήθηκε σε μικρότερες συγκεντρώσεις από τους υπόλοιπους παρεμποδιστές. Διαπιστώθηκε πως μικρές δόσεις παρεμποδιστή μπορούν να έχουν σημαντικά αποτελέσματα.

Με τον ποσοτικό προσδιορισμό του ασβεστίου ανά τακτά χρονικά διαστήματα, που παρέμενε διαλυμένο στο διάλυμα εργασίας, παρακολούθηθηκε η πορεία των πειραμάτων παρεμπόδισης και ορίστηκε ο χρόνος τερματισμού τους. Με τη βοήθεια των διαγραμμάτων που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων έγινε σύγκριση των παρεμποδιστών και αξιολόγησή τους.

Με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης διαπιστώθηκε η δράση των παρεμποδιστών στην μορφολογία του κρυστάλλου του γύψου, στη διασπορά των κρυστάλλων και στο τελικό τους μέγεθος.

Με τη χρήση των τεχνικών XRD και FTIR απεδείχθη ότι τα ιζήματα του γύψου που προκύπτουν από πειράματα παρεμπόδισης είναι (από κρυσταλλογραφικής άποψης) «καθαρός» γύψος, και δεν περιέχουν ενσωματωμένα μόρια παρεμποδιστή.

Όμως, τα πειράματα προσρόφησης των παρεμποδιστών πάνω στην επιφάνεια του γύψου υποδεικνύουν ότι μάλλον λαμβάνει χώρα μετατροπή φάσης από *διένυδρο* θειικό ασβέστιο (gypsum) σε *άνυδρο* θειικό ασβέστιο (anhydrite).

Τα αποτελέσματα κατάταξης των παρεμποδιστών που καταγράφηκαν από τις εργαστηριακές δοκιμές ελέγχου έχουν απώτερο στόχο την εφαρμογή τους στη βιομηχανία. Όμως οι πραγματικές συνθήκες είναι πολύ διαφορετικές από τις εργαστηριακές. Μία συγκέντρωση παρεμποδιστή καθορισμένη ως βέλτιστη μέσα από τις εργαστηριακές αναλύσεις, είναι πιθανό να διαφέρει κατά την εφαρμογή της σε πραγματικές συνθήκες. Όμως σίγουρα μία αρχική μελέτη του προβλήματος είναι ωφέλιμη.

Η μελέτη και άλλων παραγόντων που επιδρούν στην παρεμπόδιση του γύψου εκτός της συγκέντρωσης των διαλυμάτων και της συγκέντρωσης των χημικών πρόσθετων, όπως είναι η θερμοκρασία και το pH μπορούν να μελετηθούν μελλοντικά, καθώς και να διευρυνθεί η λίστα των παρεμποδιστών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Βιβλιογραφία

- (1) Κλεπετσάνης, Π., *Σχηματισμός Θεικού Ασβεστίου σε Υδατικά Διαλύματα*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα, **1991**, σελ. 63-73.
- (2) Muryanto, S., Bayuseno, A.P., Sediono, W., Mangestiyono, W., Sutrisno, *Development of a versatile laboratory project for scale formation and control*, Education for Chemical Engineers, **2012**, 7, e78-e84.
- (3) Αντωνογιαννάκης, Ε., *Κατασκευή πιλοτικής μονάδας θερμοεναλλάκτη και αξιολόγηση «Πράσινων» Χημικών Προσθέτων στην παρεμπόδιση δυσδιάλυτων ανόργανων αλάτων*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο, **2010**.
- (4) Azimi G., Papangelakis V.G., Dutrizac J.E., *Modeling of calcium sulfate solubility in concentrated multi-component sulfate solutions*, Fluid Phase Equilibria, **2007**, 260, 300–315.
- (5) Adams, J.F., Phd Thesis, University of Toronto, Toronto, **2004**.
- (6) Αθανασάκου, Γ., *Μελέτη των Μηχανισμών Καταβύθισης και Ανάπτυξης Κρυστάλλων Δυσδιάλυτων Αλάτων σε Υάλινα Δοκίμια*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα, **1991**, σελ. 1-14, 31-49.
- (7) Mac Adam, J., Parsons S.A, *Calcium carbonate scale formation and control*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, **2004**, 3, 159-169.
- (8) Hoang, T.A. in *Water Treatment Processes*, Demadis, K.D. Editor, Nova Science Publishers Inc., **2012**, Chapter 7, Chapter 8, 169-204, 205-234.
- (9) Vavouraki, A., *Crystallization and Dissolution of Electrolyte Salts*, Philosophy Diploma Thesis, University of Patras, Department of Chemical Engineering, Patras, **2009**, pp.48.

- (10) Mullin, J.W., *Crystallization*, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, **1993**, pp.124, 181-226, 253, 279.
- (11) Παπαδημητρίου, Ε., *Κρυστάλλωση και Αναστολή Σχηματισμού Αλάτων Θεικού Νατρίου*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα, **2005**, σελ. 9-28.
- (12) Δημητριάδου, Ε., *Σταθεροποίηση Εδαφών με Ταυτόχρονη Ανάκτηση Φωσφορικών από Αστικά Υδατικά Απόβλητα*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα, **2007**, σελ.27-64, 143-148, 230.
- (13) van der Leeden, M.C.; Kashchiev, D.; van Rosmalen, G.M., *Effect of additives on nucleation rate, crystal growth rate and induction time in precipitation*, J. Cryst. Growth, **1993**, 130, 221-232.
- (14) van der Leeden, M.C.; Kashchiev, D.; van Rosmalen, G.M., *Precipitation of Barium Sulfate: Induction Time and the Effect of an Additive on Nucleation and Growth*, J. Colloid Interf. Sci., **1992**, 152, 338-350.
- (15) Stamatakis, E.; Stubos, A.; Palyvos, J.; Chatzichristos, C.; Muller, J., *An improved predictive correlation for the induction time of CaCO₃ scale formation during flow in porous media*, J. Colloid Interf. Sci., **2005**, 286, 7–13.
- (16) Hua, H.; Hale, T.; Yang, X.; Wilson, L.J., *A spectrophotometer-based method for crystallization induction time period measurement*, J. Cryst. Growth, **2001**, 232, 86–92.
- (17) Nehrke, G., Reichart, G.J., Van Cappellen, P., Meile, C., Bijma, J., *Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometryQ Non-Kossel crystal growth*, Geochim. Cosmochim., **2007**, Acta 71, 2240-2249.
- (18) APHA, *Standard Test Methods for the Examination of Water and Wastewater*, **1999**, Part 3500-Ca.
- (19) Ramsdell, L.S., Partridge, E.P., *The crystal forms of calcium sulphate*, American Mineralogist, **1929**, Vol.14, 59-74.
- (20) www.mindat.org, *the Mineral and locality database*.

- (21) Cole, W.F., Lancucki, C.J., *A Refinement of the Crystal Structure of Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* , Acta Cryst., **1974**, B30, 921-929.
- (22) Klepetsanis, P.G., Koutsoukos, P.G., *Kinetics of calcium sulfate formation in aqueous media: effect of organophosphorus compounds*, J. Cryst. Growth, **1998**, 193, 156–163.
- (23) Prisciandaro, M., Olivieri, E., Lancia, A., Musmarra, D., *PBTC as an Antiscalant for Gypsum Precipitation: Interfacial Tension and Activation Energy Estimation*. Ind. Eng. Chem. Res. **2012**, 51, 12844-12851.
- (24) Azimi G., Papangelakis V.G., *Chemical modeling of calcium sulfate phase equilibria in multicomponent electrolyte solutions*, In: AIChE Annual Meeting, Philadelphia, PA, Nov. 16-21, **2008**, 1-12.
- (25) Amjad, J., *Calcium Sulfate Dihydrate Scale Formation on Heat Exchanger Surfaces in the Presence of Inhibitors*, Materials Performance, **1989**, Vol. 28, No 11, pp52-55.
- (26) Garcia, A.V., Thomsen, K., Stenby, E.H., *Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model Part II. Carbonate-scaling minerals*, Geothermics, **2006**, 35, 239-284.
- (27) Corsi, R., *Scaling and corrosion in geothermal equipment problems and preventive measures*, Geothermics, **1986**, 15, 839-856.
- (28) Moghadasi, J., Miller-Steinhagen, M., Jamialahmadi, Sharif, A., *Prediction of Scale Formation Problems in Oil Reservoirs and Production Equipment due to Injection of Incompatible Waters*, Dev. Chem. Eng. Mineral Process, **2006**, 14, 545-566.
- (29) www.wuzhouchem.com, *Wanjie International Co., Limited (China)*, Products, Water Treatment Chemicals, HPAA, ATMP, HEDP, PBTC.
- (30) www.ccc-group.com, *Canada Colors & Chemicals Limited*, Chemicals, Products, Belcor 575, Dequest 2000, Dequest 2010, Dequest 7000, Material Safety Data Sheet, Product Specification.

- (31) Καταραχιά, Σ.Δ., *Σύνθεση, Δομικός Χαρακτηρισμός και Αντιδιαβρωτικές Ιδιότητες Μεταλλοφωσφονικών Πολυμερών*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο, **2005**.
- (32) Demadis, K.D., *Chemistry of Organophosphonate Scale Growth Inhibitors: 4. Stability of Amino-tris-Methylene Phosphonate Towards Oxidizing Biocides*, Phosphorus Sulfur Silicon, **2006**, 181, 167-176.
- (33) Demadis, K.D.; Katarachia, S.D.; Zhao, H.; Raptis, R.G.; Baran, P., *Alkaline Earth Metal Organotriphosphonates: Inorganic-Organic Polymeric Hybrids from Dication-Dianion Association*, Crystal Growth & Design, **2006**, 6, 836-838.
- (34) Demadis, K.D.; Katarachia, S.D.; Koutmos, M., *Crystal Growth and Characterization of Zinc-(amino-tris(methylenephosphonate)) Organic-Inorganic Hybrid Networks and Their Inhibiting Effect on Metallic Corrosion*, Inorganic Chemistry Communications, **2005**, 8, 254-258.
- (35) Demadis, K.D.; Katarachia, S.D., *Metal-Phosphonate Chemistry: Preparation, Crystal Structure of Calcium-Amino-tris-Methylene Phosphonate and CaCO₃ Inhibition*, Phosphorus, Sulfur, Silicon, **2004**, 179, 627-648.
- (36) Demadis, K.D.; Lykoudis, P., *Chemistry of Organophosphonate Scale Growth Inhibitors: 3. Physicochemical Aspects of 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylate (PBTC) And Its Effect on CaCO₃ Crystal Growth*, Bioinorganic Chemistry & Applications, **2005**, 3, 135-149.
- (37) Demadis, K.D.; Lykoudis, P.; Raptis, R.G.; Mezei, G., *Phosphonopolycarboxylates as Chemical Additives for Calcite Scale Dissolution and Metallic Corrosion Inhibition Based on a Calcium-Phosphonotricarboxylate Organic-Inorganic Hybrid*, Crystal Growth & Design, **2006**, 6, 1064-1067.

- (38) Demadis, K.D.; Ketsetzi, A., *Degradation of Water Treatment Chemical Additives in the Presence of Oxidizing Biocides: “Collateral Damages” in Industrial Water Systems*, Separation Science & Technology, **2007**, 42, 1639-1649.
- (39) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Raptis, R.G.; Zhao, H., *Corrugated, Sheet-Like Architectures in Layered Alkaline Earth Metal R,S-Hydroxy-phosphonoacetate Frameworks: Applications for Anti-Corrosion Protection of Metal Surfaces*, Chemistry of Materials, **2008**, 20, 4835-4846.
- (40) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Raptis, R.G.; Zhao, H., *2D and 3D Alkaline Earth Metal Carboxyphosphonate Hybrids: Anti-Corrosion Coatings for Metal Surfaces*, Journal of Solid State Chemistry, **2008**, 181, 679-683.
- (41) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Varouchas, D., *Metal Phosphonate Anti-Corrosion Coatings in Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Sharma, S.K. Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, **2012**, Chapter 9, pp. 243-296.
- (42) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Cisarova, I., *Single-Crystalline Thin Films by a Rare Molecular Calcium Carboxyphosphonate Trimer Offer Prophylaxis From Metallic Corrosion*, ACS-Applied Materials and Interfaces, **2010**, 2, 1814–1816.
- (43) Papadaki, M.; Demadis, K.D., *Structural Mapping of Hybrid Metal Phosphonate Corrosion Inhibiting Thin Films*, Comments on Inorganic Chemistry, **2009**, 30, 89-118.
- (44) Πρεάρη Μ., *Συστηματική Μελέτη παρεμποδιστικής ικανότητας ουδέτερων πολυμερών με βάση το πολυαιθυλενοξείδιο στον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο, **2012**,σελ. 31.
- (45) www.swri.org/4org/d14/chemphys/spectro.htm, Southwest Research Institute, Chemical & Physical Analysis, Spectroscopy, Thermo Nicolet 6700 FTIR Spectrometer.

- (46) NACE International, *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*, **2001**, TM0374-2001, Item No. 21208, 1-2.
- (47) Ακριβός, Π., Μανουσάκης, Γ., Μπόλος, Χρ., Παπαστεφάνου, Σ., Συγκολλητού Κουράκου, Α., Χατζηκώστας, Χ. *Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Ανόργανης Χημείας*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, **2000**, σελ.91-110.
- (48) ASTM International, *Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water*, **2003**, Designation: D511-03, 1-5.
- (49) Muryanto, S., *The role of impurities and additives in the crystallization of gypsum*, PhD Thesis, Curtin University, Perth, **2002**, Australia.
- (50) Myerson, A.S., *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth Heinemann, Boston, **1993**.
- (51) Al-Jobouri, H.A, *FTIR Spectroscopy for Gypsum after Treatment with Steam Pressure*, J. Al-Nahrain Univ., **2011**, 14, 123-130.
- (52) Agar, A.W., Alderson, R. H., Chescoe, D., *Principles and Practice of Electron Microscope Operation*, Claver A. ed., North Holland Publishing Company, **1974**.
- (53) Akyol, E., Oner, M., Barouda, E., Demadis, K., *Systematic Structural Determinants of the Effects of Tetrphosphonates on Gypsum Crystallization*, J. Cryst. Growth, **2009**, Vol. 9, No. 12, 5145-5154.
- (54) Hoang, T.A., Ang, H.M., Rohl, A.L., *Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes*, Powder Technol., **2007**, 179, 31-37.
- (55) Liu, S.T., Nancolas, G.H., *The crystal growth of calcium sulfate dehydrate in the presence of additives*, J. Colloid Interface Sci., **1973**, 44 (3), 422-429.