

واژه‌های کلیدی:

رسوب،
ممانعت‌کننده سبز،
پلی‌آسپارتیک‌اسید،
زیست‌تخریب‌پذیری،
پایداری

مروری بر پیشرفته‌ترین بازدارنده‌های پلیمری سبز برای کنترل تشکیل رسوب در مدارهای خنک‌کننده

مجید میرزایی*، عباس یوسف‌پور
عضو هیات علمی گروه پژوهشی مواد غیرفلزی (استادیار)، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده ...

رسوب‌گذاری مقیاس (Scale) یکی از مشکلاتی است که در آب حاوی یون‌های نمک‌های کم‌محلول رخ می‌دهد. یکی از روش‌های رایج برای کنترل رسوب مقیاس، استفاده از ضد رسوب است. برای کنترل رسوب در سامانه‌های آب خنک‌کننده، فرایندهای تصفیه آب و عملیات‌های نفتی، مقادیر زیادی از بازدارنده‌های پلیمری مقیاس به کار می‌روند. همانند اکثر پلیمرهای سنتی، بازدارنده‌های مقیاس برای ماندگاری طولانی مدت طراحی شده‌اند و سال‌ها پس از دور ریخته شدن باقی می‌مانند. با افزایش دغدغه‌های محیط‌زیستی و محدودیت‌های تخلیه، شیمی بازدارنده‌های رسوب به سمت استفاده از «ضد رسوب‌های سبز» که به آسانی تجزیه می‌شوند و حرکت کمی در محیط دارند و بدین ترتیب تأثیر زیست‌محیطی کمتری داشته باشند، روی آورده است. این موضوع چالشی است تا سطوح مطلوبی از کارایی را با دوزهای اقتصادی فراهم کند. گزارش‌های متعددی در مورد شیمی و محصولات جدید بازدارنده رسوب منتشر شده که از نظر زیست‌محیطی نسبت به ضد رسوب‌های معمولی پذیرفتنی‌تر هستند. این مقاله‌ی مروری خلاصه‌ای از تلاش‌ها برای توسعه بازدارنده‌های مقیاس اقتصادی و زیست‌محیطی بی‌ضرر را ارائه می‌دهد. در حال حاضر، امیدوارکننده‌ترین بازدارنده‌های مقیاس سبز بر پایه اسیدپلی‌آسپارتیک هستند. با این حال، داده‌های عملیاتی میدانی بسیار محدودی وجود دارد و استفاده گسترده از بازدارنده‌های مقیاس اسیدپلی‌آسپارتیک در انتظار کسب تجربه‌های بیشتر در عملیات‌های میدانی است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mjmirzaei@nri.ac.ir

۱ مقدمه

ضد رسوب‌های رایج از سه خانواده شیمیایی به دست می‌آیند: پلی‌فسفات‌های متراکم، ارگانوفسفات‌ها و پلی‌الکترولیت‌ها. به‌طور سنتی، بازدارنده‌های رسوب به دو دسته معدنی [مانند هگزامتافسفات سدیم، پلی‌فسفات سدیم، پیروفسفات سدیم] و ترکیبات آلی فسفر (مانند استرهای فسفات و فسفونات‌ها) تقسیم می‌شوند. فسفات‌های معدنی در محلول‌های آبی بسیار ناپایدارند و به همین دلیل، آن‌ها آب‌کافت شده یا با آب واکنش داده و در نهایت به‌صورت ارتوفسفات بی‌اثر باقی می‌مانند. محصولات آلی فسفر نیز در معرض آب‌کافت هستند. ضد رسوب‌های پلی (فسفات) تا حد زیادی با پلیمرهای دیگری [مانند پلی (اسیداکریلیک) و پلی(مالئیک اسید)] جایگزین شده‌اند که در دماهای عملیاتی بالا پایدارتر و در برابر تجزیه شیمیایی و زیستی مقاوم‌تر هستند [۴، ۳].

۳ تأثیرات زیست‌محیطی ضد رسوب‌ها

در سامانه‌های خنک‌کننده آب، فرایندهای تصفیه آب و عملیات‌های نفتی، از مقادیر زیادی بازدارنده‌های رسوب پلیمری برای جلوگیری از رسوب استفاده می‌شود. این بازدارنده‌ها، همانند بسیاری از پلیمرهای متداول، برای ماندگاری طولانی مدت طراحی شده‌اند و حتی پس از دور ریخته شدن، سال‌ها باقی می‌مانند [۵]. نگرانی‌های ویژه‌ای در مورد بازدارنده‌های حاوی فسفر وجود دارد، چرا که می‌توانند به‌عنوان مواد مغذی عمل کنند و به مشکلاتی مانند رشد بی‌رویه جلبک‌ها منجر شوند. در بسیاری از مناطق دنیا، تخلیه فسفر و فلزات سنگین تحت کنترل است و حدود مجاز آن‌ها در حال کاهش است. مواد شیمیایی که به درون محیط‌های دریایی رها می‌شوند ممکن است اثرات فوری یا درازمدتی بر موجودات آبی داشته باشند. اینکه آیا این اثرات واقعاً رخ می‌دهند به عواملی مانند سمیت بالقوه ماده، میزان مواد تخلیه‌شده و غلظت‌های حاصل در آب، مدت زمانی که جانداران در معرض این غلظت‌ها قرار می‌گیرند و حساسیت آن‌ها به مواد شیمیایی خاص بستگی دارد [۶]. تأثیر تخلیه مواد شیمیایی در محیط زیست به عوامل مختلفی مانند ویژگی‌های محیطی و زمین‌شناسی آب‌های دریایی، از جمله شکل کف دریا، امواج، جریان‌ها و عمق آب بستگی دارد. این عوامل میزان ترکیب شدن مواد و در نتیجه، گستره جغرافیایی تأثیر آن‌ها را مشخص می‌کنند. مواد شیمیایی که از فعالیت‌های دریایی به درون آب رها می‌شوند، به سرعت با کمک دو فرایند فیزیکی در دریا رقیق می‌شوند: ابتدا رقیق‌سازی جت و سپس رقیق‌سازی طبیعی. سرعت رقیق‌سازی جت به عواملی مانند تفاوت چگالی‌ها (که به غلظت نمک و دما بستگی دارد)، تکانه، نرخ

رسوب‌گذاری مقیاس یکی از مشکلاتی است که در آب حاوی یون‌های نمک‌های کم‌محلول مانند CaCO_3 ، CaSO_4 ، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ سیلیس رخ می‌دهد [۱]. هرگاه شرایط فرایندی به ایجاد فوق‌اشباع از یک یا چند نمک کم‌محلول منجر شود، احتمال رسوب‌گذاری وجود دارد. مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده شدت رسوب‌گذاری، سطح فوق‌اشباع گونه‌های تشکیل‌دهنده رسوب است. شرایط فوق‌اشباع زمانی به دست می‌آید که محلولی فراتر از حدود حلالیت یک یا چند جز از اجزای خود به واسطه تبخیر آب (مثلاً در برج‌های خنک‌کننده آب و سامانه‌های تصفیه آب حرارتی) یا جداسازی آب خالص در دمای محیط (مانند فرایندهای غشایی) غلیظ شود. شرایط فوق‌اشباع همچنین می‌تواند با تغییر دما به دست آید. بیشتر نمک‌های رسوب‌زا که به‌طور معمول با آن‌ها مواجه می‌شویم، مانند $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، CaSO_4 ، CaCO_3 خصوصیات حلالیت معکوس را نشان می‌دهند، یعنی حلالیت آن‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد. محلولی از نمک با حلالیت معکوس که با سطحی داغ تماس دارد می‌تواند به واسطه اثر حلالیت معکوس به فوق‌اشباع برسد و روی سطح داغ رسوب ایجاد کند، حتی زمانی که شرایط زیر اشباع در بخش عمده‌ای از محلول حاکم باشد. اثرات مخرب رسوب‌گذاری مقیاس می‌تواند به شکل‌های مختلفی بروز کند: کاهش انتقال حرارت در سامانه‌های گرمایشی، از دست رفتن ظرفیت تولید به دلیل توقف‌های برنامه‌ریزی شده و غیربرنامه‌ریزی شده برای برداشتن رسوب و افزایش هزینه‌های پمپاژ. برای پیشگیری یا کاهش این مشکلات، اقدامات کنترل رسوب به کار گرفته می‌شوند [۲].

۲ ضد رسوب‌ها

یکی از روش‌های محبوب برای جلوگیری از تشکیل رسوب، استفاده از مواد ضد رسوب (AS) است. نکته‌ی قابل توجه در این روش آن است که اگر به درستی استفاده شود، ضد رسوب می‌تواند با مقادیر بسیار کم (معمولاً کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در هر لیتر) تشکیل رسوب را مهار کند و در نتیجه، هزینه‌ای کمتری داشته باشد. این دوزهای کم، بسیار کمتر از غلظت لازم برای واکنش‌های شیمیایی مواد رسوب‌زا هستند. بنابراین، فرایند جلوگیری از رسوب، بیشتر از طریق سازوکارهای فیزیکی صورت می‌گیرد تا شیمیایی. اثر مهار رسوب به خاطر چسبیدن مولکول‌های ضد رسوب به نقاط فعال رشد در ساختار رسوب است. این امر باعث کاهش سرعت هسته‌زایی و رشد بلورها می‌شود و منجر به ایجاد ساختارهای بلوری نامنظم می‌شود.

تخلیه رخ دهد. تجزیه‌پذیری زودهنگام قبل از تخلیه می‌تواند منجر به آلودگی میکروبی در سامانه تصفیه‌شده شود. تعریف پلیمر زیستی به کشور مربوطه بستگی دارد. بر اساس کنوانسیون OSPAR که به حفاظت از محیط دریایی شمال شرقی اطلس معروف است، پلیمری تجزیه‌پذیر آسان شناخته می‌شود که معیارهای زیر را برآورده سازد [۹، ۱۰]: (۱) بیش از ۶۰٪ تجزیه زیستی در طول ۲۸ روز بر اساس آزمایش‌های تجزیه زیستی ASTM و/یا OECD، در حالی که برای کمتر از ۲۰٪ تجزیه زیستی، باید ماده شیمیایی جایگزین شود؛ (۲) سمیت LC_{50} یا EC_{50} بیشتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر برای گونه‌های معدنی و LC_{50} یا EC_{50} بیشتر از ۱۰ mg/lit برای گونه‌های آلی؛ و (۳) تجمع زیستی $\log(Pow) < 3$ که Pow ضریب تفکیک در اکتانول/آب است. اگر یک ماده شیمیایی دو مورد از سه شرط را برآورده کند و تجزیه‌پذیری آن بیش از ۲۰٪ در ۲۸ روز باشد، می‌تواند در لیست PLONOR (که نشان‌دهنده کم خطر یا بی‌خطر بودن است) قرار گیرد. سیاست کارآمد در زمینه تجزیه‌پذیری زیستی نیازمند ایجاد زیرساخت‌هایی است که شامل امکانات وسیع زیست‌تبدیل برای پیشگیری از خطرات احتمالی ناشی از مواد تجزیه‌شده باشد. از آنجا که هیچ‌یک از محصولات پیشرفته‌ای که اکنون مورد استفاده قرار می‌گیرند، تمامی این نیازها را برآورده نمی‌کنند، به دنبال بازدارنده‌های رسوب جدید هستیم. مروری که در ادامه آمده، تلاش‌ها را برای توسعه ضد رسوب‌هایی که به‌صرفه هستند، به‌راحتی تجزیه می‌شوند و حرکت کمی دارند تا کمترین تأثیر زیست‌محیطی را داشته باشند، خلاصه می‌کند. به نظر می‌رسد که امیدوارکننده‌ترین بازدارنده‌های رسوب سبز بر پایه پلی (اسپارتیک اسید) هستند که در بخش پایانی این مقاله مورد بحث قرار می‌گیرند.

۵ ضد رسوبات سبز

گزارش‌های متعددی در مورد شیمی و محصولات جدید بازدارنده رسوب منتشر شده که از نظر زیست‌محیطی نسبت به ضد رسوب‌های معمولی پذیرفتنی‌تر هستند [۱۱]. گروهی از پژوهشگران در دانشگاه کرت یونان تلاش‌های خود را برای توسعه افزودنی‌های ضد رسوب محیط‌زیستی معطوف کرده‌اند (جدول ۱). برخی از ضد رسوب‌های جدید توسعه یافته توسط آن‌ها بر اساس ترکیباتی هستند که برای استفاده در محصولات غذایی امن شناخته شده‌اند. بدون شک، این نوع ضد رسوب‌های قابل تجزیه می‌توانند در صنایع غذایی و نوشیدنی کاربردهای فراوانی داشته باشند. کارآمدی ضد رسوب سبز که در جدول ۱ ذکر شده، در جلوگیری

جریان و سرعت در خروجی لوله تخلیه، قطر لوله تخلیه و عمق کف دریا وابسته است. رقیق‌سازی طبیعی عمدتاً نتیجه پخش و اختلاط است که توسط جریان‌های دریایی و امواج ایجاد می‌شود و بسته به شرایط دریایی متفاوت است. رقیق‌سازی غلظت‌های تخلیه‌شده را به حدی کاهش می‌دهد که برای موجودات دریایی به شدت سمی نیست. تخلیه مواد شیمیایی توانایی زیادی در تأثیرگذاری بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی و اکولوژیکی محیط‌های دریایی دارد. تحقیقات سازوکارهای مختلفی را که ممکن است تخلیه مواد شیمیایی بر اکوسامانه‌های دریایی تأثیر بگذارد، شناسایی کرده‌اند. به‌عنوان مثال، بازدارنده‌های رسوب که با پراکندگی و ترکیب کلسیم و منیزیم، تشکیل رسوب را کاهش می‌دهند، ممکن است بر فرایندهای طبیعی فلزات دوظرفیتی تأثیر بگذارند. با این وجود، بسیاری از مقالات منتشرشده شواهد تجربی اندکی از ادعاهای مربوط به تأثیرات زیست‌محیطی ناشی از تخلیه مواد شیمیایی را تأیید می‌کنند [۷].

۴ بازدارنده‌های زیست‌تخریب‌پذیر

با افزایش دغدغه‌های محیط زیستی و محدودیت‌های تخلیه، شیمی بازدارنده‌های رسوب به سمت استفاده از «ضد رسوب‌های سبز» که به آسانی تجزیه می‌شوند و حرکت کمی در محیط دارند تا تأثیر زیست‌محیطی کمتری داشته باشند، روی آورده است. این موضوع چالشی است تا سطوح مطلوبی از کارایی را با دوزهای اقتصادی فراهم کند. پلیمرهای قابل تجزیه در محیط‌های دارای فعالیت زیستی توسط عملکرد آنزیمی ریزاندام‌واره‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها تجزیه می‌شوند. زنجیره‌های پلیمری آن‌ها نیز می‌توانند توسط فرایندهای غیرآنزیمی مانند آب‌کافت شیمیایی شکسته شوند. این پلیمرها اغلب از فرایندهای گیاهی که CO_2 موجود در هوا را تبدیل می‌کنند، به‌دست می‌آیند. تجزیه زیستی این مواد را به CO_2 ، CH_4 ، آب، بیوماس، مواد هیومیک و دیگر مواد طبیعی تبدیل می‌کند. بنابراین، پلیمرهای قابل تجزیه به‌طور طبیعی توسط فرایندهای زیستی بازیافت می‌شوند [۸]. بر اساس اصول مراقبت مسئولانه، پروفایل کلی برای سامانه‌های بازدارنده‌ای که به محیط زیست آسیب کمتری می‌زنند پیشنهاد شده است که شامل: (۱) کارایی بالا در جلوگیری از رسوب؛ (۲) سمیت کم برای آبزیان و انسان‌ها؛ (۳) قابلیت تجزیه‌پذیری بالا؛ (۴) کلاس خطر پایین برای آب (حداکثر ۲)؛ (۵) نسبت قیمت به کارایی مناسب؛ و (۶) عدم وجود فسفر، نیتروژن و فلزات سنگین است. به‌علاوه در استفاده از بازدارنده رسوب زیستی باید تجزیه‌پذیری مورد نظر پس از

جدول ۱ ساختارهای ضد رسوبات سبز مطالعه شده در دانشگاه کرتیا

مرجع	توضیحات	ساختار	نوع ضد رسوب
[۱۳, ۱۲]	مولکول‌های بی‌ضرر که در کاربردهای پزشکی به کار می‌روند.		دندریمرهای پلی‌آمینوآمید (PAMAM) (نسل اول) ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر
[۱۴]	پیوندهای آمیدی که باعث می‌شوند این مولکول‌ها قابلیت تجزیه زیستی داشته باشند.		دندریمرهای پلی‌آمینوآمید (PAMAM) (نسل دوم) ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر
[۱۳, ۱۲]	از پلیمر زیستی اینولین ساخته شده است. اینولین از ریشه‌های گیاه کاستنی استخراج می‌شود. پروفیل سم‌شناختی CMI با دیگر پلی‌کربوکسیلات‌هایی که در مصارف غذایی به کار می‌روند، سازگار است.		پلیمر زیستی کربوکیسی متیل اینولین (CMI) با غلظت‌های ۴، ۶، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر
[۱۶, ۱۵, ۱۳]	شامل ۲۵٪ آمین‌های اولیه، ۵۰٪ آمین‌های دومی و ۲۵٪ آمین‌های سومی است. این ماده در مصارف پزشکی و زیست‌پزشکی به کار می‌رود و سازگاری آن با سامانه‌های زیستی اثبات شده است		پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) با وزن مولکولی ۷۰,۰۰۰ و غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر
[۱۲]	توسط سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) به‌عنوان افزودنی غذایی غیرمستقیم مورد تأیید قرار گرفته و در بند ۲۱ CFR 175.105 ثبت شده است.		پلیمر پلی‌اتیل‌اکسازولین، (Aquazol) با غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر،
[۹]	با پایه اینولین. پروفیل سم‌شناختی آن همخوانی دارد با دیگر پلی‌کربوکسیلات‌هایی که در مصارف غذایی به کار می‌روند.		با CATIN غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر
[۱۶, ۱۵]	اطلاعات کافی در مورد ویژگی‌های سم‌شناسی، تأثیرات زیست‌محیطی، قابلیت تجزیه زیستی، و تمرکز زیستی موجود نیست.		PAMALAM، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

از تشکیل رسوب سیلیس با مخلوط کردن ضد رسوب سبز مورد آزمایش (با دوزهای متفاوت) با ۵۰۰ mg/lit محلول سیلیس در pH ۷ (به عنوان SiO₂) و سنجش سیلیس محلول برای مدت ۷۲ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. کنترل موثر رسوب سیلیس تنها با ترکیب دست کم دو نوع ضد رسوب، مانند کربوکسی متیل اینولین (CMI) با دندریمرهای پلی (آمیدوآمین) (PAMAM-1) و (PAMAM-2) یا پلی (اتیلن ایمین) (PEI) حاصل شد. این اثر مهاری کمکی به کاهش تشکیل رسوبات نامحلول PAMAM-SiO₂ نسبت داده شد. از نظر عملیاتی، استفاده از ترکیبات مختلف ضد رسوب‌ها می‌تواند فرایند کنترل رسوب را پیچیده‌تر کرده و احتمالاً هزینه‌ها را افزایش دهد. در زمینه ارتباط بین ساختار ضد رسوب سبز و کارایی آن، نفوفوتیستو (Neofotistou) و دمادیس (Demadis) [۱۴] فعالیت بازدارنده PAMAM را با تأثیر مشترک گروه‌های کربوکسیل و آمین روی سطح توضیح داده‌اند. مواد PAMAM دارای دندریمرهای آنیونی هستند که گروه‌های COOH آن‌ها در pH برابر ۷ تا حدی پروتون‌زدایی می‌شوند. به‌طور کلی، بازدارنده‌های آنیونی تقریباً هیچ عملکرد مهاری در پلیمری شدن SiO₂ ندارند، احتمالاً به‌خاطر دافعه بار بین بارهای آنیونی خود بازدارنده و آنیون‌های سیلیکات منفی یا ذرات SiO₂. با این حال، گروه‌های NH₂ در انتها می‌توانند در این pH پروتونه شده و بار مثبت سطحی ایجاد کنند که در نتیجه دندریمر را مثبت باردار می‌کند. این شکل دندریمر است که مهار رشد SiO₂ را نشان داده است. کتستزی (Ketsetzi) و همکارانش [۹] نتیجه گرفتند که چگالی بار کاتیونی روی قسمت ستون کاتیونی اینولین (CATIN) با فعالیت بازدارندگی آن مرتبط است. بنابراین، درجه بالاتری از جایگزینی، کارایی بازدارندگی بیشتری را نشان داد. بار کاتیونی روی ستون پلیمر، هرچند برای بازدارندگی ضروری است، اما می‌تواند منجر به گرفتار شدن بازدارنده در ماتریکس سیلیکای کلونیدی به دلیل تعاملات بین پلی کاتیون (پلیمر) و پلی آنیون (سیلیکا) شود.

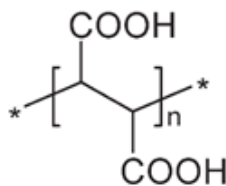
جدول ۲ شرایط آزمایشی که در آن اثرات بازدارندگی CMI با توجه به تشکیل مقیاس CaSO₄، CaCO₃، SrSO₄ و BaSO₄ آزمایش شد [۱۸]

نوع رسوب (مقیاس)	غلظت اجزا (میلی گرم بر لیتر)	pH	دما (درجه سانتی گراد)	زمان (ساعت)
CaCO ₃	۵۰۰	۱۰	۶۰	۲۰
CaSO ₄	۸۰۰۰	۸	۶۰	۲۰
BaSO ₄	۳۲۵ (یون باریم)، ۱۲۴۰ (یون سولفات)	۶	۹۰	۲۴
SrSO ₄	۳۲۵ (یون استرانسیوم)، ۱۲۴۰ (یون سولفات)	۶	۷۰	۲۴

توسط PAP-1 را تأیید کردند. آزمایش‌ها تا pH 9.0 انجام شدند که در آن انتظار نمی‌رود منیزیم رسوب کند. در نتیجه، نتیجه‌گیری محققان در مورد مهار رسوب منیزیم مورد تردید است. عملکرد ضد رسوب PAP-1 در سامانه تصفیه آب شور SWRO در مقایسه با محصول تجاری Nalco PeramTreat 191 بسیار خوب بود. اما مقایسه‌های مربوط به هزینه‌ها ارائه نشده‌اند. پلی(مالئیک اسید) (PMA) یکی دیگر از ضد رسوب‌های قابل تجزیه است که با محصول تجاری مقایسه شده است. کارایی بازدارندگی PMA (شکل ۱) با بازدارنده فسفوناتی فسفین-پلی (کربوکسیلیک اسید) (PPCA) که در عملیات‌های نفتی به کار می‌رود، مورد مقایسه قرار گرفت. این مقایسه با استفاده از سامانه الکتروشیمیایی و آب دریای مصنوعی انجام شد. هر دوی این لیگاندهای آلی محلول در آب به عنوان بازدارنده‌های رسوب عمل می‌کنند و با چسبیدن به نقاط فعال رشد بلور، از رشد آن‌ها جلوگیری می‌کنند. در غلظت ۱ mg/L، PMA نسبت به PPCA در جلوگیری از رسوب کربنات کلسیم کمتر مؤثر بود. با افزایش غلظت PMA به ۴ mg/L، کارایی آن در جلوگیری از رسوب بهبود یافت. متأسفانه، اطلاعاتی در مورد کارایی PPCA در غلظت ۴ mg/L ارائه نشده است [۲۱].

۶ ضد رسوبات بر پایه پلی(اسپارتیک اسید)

امروزه جایگزینی که بیشترین امید را برای جایگزینی بازدارنده‌های غیر قابل تجزیه سنتی دارد، استفاده از بازدارنده‌های مبتنی بر پلی(اسپارتیک اسید) است. پلی(اسپارتیک اسید) (PASP) که در دهه ۱۹۹۰ میلادی توسعه یافت، به عنوان ماده شیمیایی چند منظوره با توانایی تجزیه پذیری شناخته شده است. PASP در بازار موجود بوده و دارای کاربردهای فراوانی است. از مهم‌ترین کاربردهای PASP می‌توان به استفاده به عنوان بازدارنده رسوب و خوردگی در تصفیه‌خانه‌های آب و برج‌های خنک‌کننده با دمای پایین، به عنوان ماده کنترل‌کننده رسوب قابل تجزیه برای میادین نفت و سایر عملیات‌های معدنی، به عنوان ماده شیمیایی سبز برای فرمول‌بندی مواد شوینده، و به عنوان عامل تقویت‌کننده کود که جذب مواد مغذی توسط محصولات



شکل ۱ ساختار افزودنی سبز پلی(مالئیک اسید) (PMA) [۲۱].

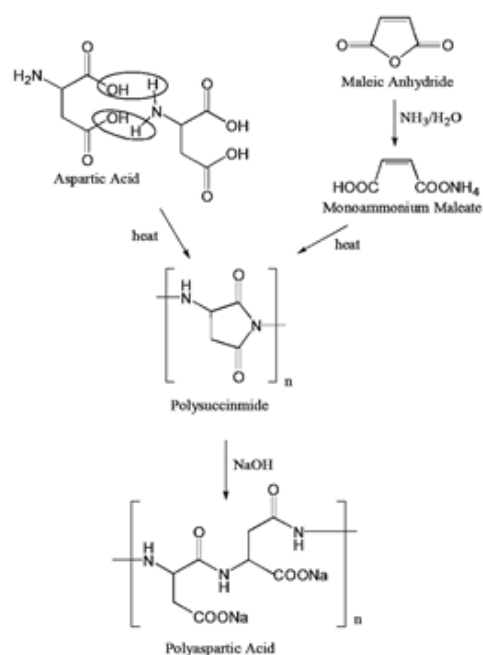
کوچکتر کاربرد داشته باشند. همچنین، دوز بالای این افزودنی‌های سبز که برای کنترل کارآمد رسوبات نیاز است، ممکن است به رشد لایه‌های زیستی کمک کند و منجر به زیست‌جرم‌گرفتگی شود (مثلاً با ارائه منبع کربن برای رشد لایه‌های زیستی). باید توجه داشت که کارایی این افزودنی‌های توسعه‌یافته در دانشگاه کورت تنها با انجام آزمایش‌های ناپیوسته در بیکر و با استفاده از محلول‌های سنتتیک تک‌جزئی سنجیده شده است. این آزمایش‌های ناپیوسته برای غربالگری اولیه و بررسی توانایی‌های مهار رسوب‌ها مفیدند و تنها برای مطالعات مقایسه‌ای اهمیت دارند، نه برای کاربردهای عملیاتی واقعی. انجام آزمایش‌های پایلوت برای تعیین دوزهای دقیق و هزینه‌های عملیاتی امری حیاتی است. در میان بازدارنده‌های تجزیه‌پذیر جدید، می‌توان به (۱) یک پلیمر زیستی مبتنی بر نشاسته با وزن مولکولی کم که به منظور جلوگیری از تشکیل رسوب در خطوط آب خنک‌کننده طراحی شده و (۲) مخلوطی از اسیدسیتریک، اسید هیدروکسی‌اتیلیدن دی فسفونیک (HEDP)، کوپلیمر آکریلات و ایزوتیازولون با نسبت فرمولی ۲:۴:۴:۱،۳۰ اشاره کرد [۱۹]. این ترکیب دوم، بازدارنده سازگار با محیط‌زیست است که برای استفاده در سامانه‌های خنک‌کننده باز و گردشی طراحی شده تا به‌طور هم‌زمان مشکلات خوردگی، رسوب و باکتریایی را حل کند. اسیدسیتریک به عنوان بازدارنده خوردگی و پایدارساز عمل می‌کند. HEDP هم به عنوان بازدارنده خوردگی و رسوب کار می‌کند. کوپلیمر آکریلات نقش بازدارنده رسوب را دارد و ایزوتیازولون به عنوان ضد عفونی‌کننده برای ریزاندام‌واره‌های متنوع به کار می‌رود. این بازدارنده جدید توسعه‌یافته گفته می‌شود که بازدهی مهار ۹۵/۵٪ در برابر رسوب کربنات کلسیم را داراست که با استاندارد NACE TM0374-95.30 ارزیابی شده‌اند. با این حال، آزمایش‌های NACE توصیف ناکافی از قابلیت مهار ضد رسوب‌ها ارائه می‌دهند، چرا که اطلاعاتی درباره خصوصیات چسبندگی رسوبات در اختیار نمی‌گذارند. ضد رسوب زیستی و محیط‌زیستی که قابل تجزیه است، در محیط واقعی مورد آزمایش قرار گرفته است. عملکرد آن با عملکرد AS تجاری معروف Nalco PeramTreat 191 مقایسه شده است. PAP-1 ضد رسوب پایه پلی(اسید اسپارتیک)- و پلی(اسید کربوکسیلیک) [در ابتدا با آزمایش‌هایی که در آب دریای مصنوعی غلیظ مورد بررسی قرار گرفت [۲۰]. نتایج نشان داد که این ماده می‌تواند به‌طور مؤثری از تشکیل رسوبات کلسیم و منیزیم در دوزهای ۳-۹ mg/L جلوگیری کند. آزمایش‌های میدانی که در تأسیسات تصفیه آب شور به روش اسمز معکوس (SWRO) در دالیان، چین انجام شد، توانایی مهار رسوب کلسیم

عمومی استفاده می‌شوند، در حالی که PASP‌های با وزن مولکولی بالا به‌عنوان مواد پراکنده‌کننده عمومی کاربرد دارند.

۶-۱ خواص بازدارندگی مقیاس پلی (آسپاراتات)

خواص بازدارندگی مقیاس PASP با هر دو آزمون استاتیکی و دینامیکی، بیشتر در مطالعات آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳]. سوانزبرگ و همکاران [۲۴]، نتایج ممانعت‌کنندگی و پراکندگی رسوبات CaSO_4 و CaCO_3 را با پلی (اسیدآسپارتیک) مختلف با میانگین وزن مولکولی متفاوت، توزیع وزن مولکولی، درجه انشعاب و خلوص گزارش کردند. نتایج با ممانعت‌کننده‌های پلی (اکریلات) و فسفونات معمولی مقایسه شد. آزمایش‌های CaSO_4 (که با استفاده از آزمایش‌های بطری استاتیک با مخلوط کردن محلول‌های استاندارد شده ۰/۱ مولار Na_2SO_4 و CaCl_2 در pH برابر ۸/۵ و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انجام شد) بازده ممانعت‌کننده (بر اساس اندازه‌گیری کدورت) در حدود ۶۰٪ با ۵ mg/l پلی‌آسپاراتات در مقایسه با بازده ۸۰٪ با ۵ mg/l پلی‌اکریلات) را نشان داد. بازده بازدارندگی ۱۰۰٪ با ۲۰ mg/l پلی‌اکریلات) در مقایسه با بازده ۸۰٪ با ۲۰ mg/l پلی‌آسپاراتات) به‌دست آمد. آزمایش‌های CaCO_3 با روش گردش مبدل حرارتی دینامیکی انجام شد که در آن محلول آزمایش‌شده به مدت ۱۲ ساعت با سرعت جریان ثابت از طریق لوله شیشه‌ای مارپیچی که تا دمای ۸۰°C گرم شده است، پمپ می‌شود. در ۴ mg/l سطوح ممانعت‌کننده (بر اساس اندازه‌گیری غلظت کلسیم) بازده ۶۰٪ برای پلی‌آسپاراتات)، ۷۰٪ برای پلی‌اکریلات) و ۹۰٪ برای فسفونات گزارش شد. ممانعت ۱۰۰٪ کامل توسط همه ممانعت‌کننده‌ها با دوز ۱۰ mg/l به‌دست آمد. آزمایش‌های پراکندگی انجام‌شده با کائولن ۲۰۰ mg/l، کارایی نسبی یکسانی را توسط پلی‌آسپاراتات) و پلی‌اکریلات) و عملکرد پراکندگی کمی بهبودیافته توسط پلی‌اکریلات) در آزمایش‌های انجام‌شده با تعلیقی اکسید آهن ۶۰ mg/l نشان داد. راس و همکاران در مطالعه خود بر روی بازدارنده‌های تشکیل‌پوسته پلی‌آسپاراتات) دریافتند که وزن مولکولی بهینه برای مهار کربنات کلسیم، سولفات کلسیم و مقیاس‌های معدنی سولفات باریم بین ۱۰۰۰ تا ۴۰۰۰ Da است [۲۵]. بازدارندگی با روش NACE TM0374-۹۰ تعیین شد. برای کربنات کلسیم و سولفات باریم، پلی‌آسپاراتات) در محدوده ۳۰۰۰-۴۰۰۰ Da موثرترین بودند. برای مهار سولفات کلسیم، وزن مولکولی بهینه در محدوده ۲۰۰۰-۱۰۰۰ Da بود. نویسندگان به این نتیجه رسیدند که حداقل تعداد واحدهای «مر» برای داشتن اتصال موثر به سطح بلور، از

کشاورزی را افزایش می‌دهد، اشاره کرد. پلی‌آسپاراتات‌ها پلیمرهای تراکمی هستند که بر پایه اسپارتیک اسید ساخته می‌شوند. آن‌ها پلی‌آمیدهای مصنوعی هستند که به‌عنوان هم‌رده‌های ساختاری و عملکردی پروتئین‌های کنترل‌کننده بیومینرالیزاسیون عمل می‌کنند. سنتز آن‌ها در مقالات متعددی مورد بررسی قرار گرفته است. سه روش اصلی برای تولید صنعتی پلی‌آسپارتیک‌اسید) شامل تراکم حرارتی اسپارتیک‌اسید، پلیمری‌شدن کاتالیزوری اسپارتیک‌اسید، و پلیمری‌شدن حرارتی اسیدمالئیک و هیدروکسید آمونیوم است. در روش تراکم حرارتی که در شکل ۲ تصویر شده، ابتدا اسپارتیک‌اسید با گرم کردن به دمایی بیش از ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به پلی‌آسکسینیمید) تبدیل می‌شود. سپس پلی‌آسکسینیمید) از طریق آب‌کافت قلیایی به پلی‌آسپارتیک‌اسید) تغییر می‌یابد. بازده این فرایند بسیار بالا بوده و تقریباً به تبدیل کامل می‌رسد. استفاده از کاتالیزور می‌تواند دمای میعان را کاهش دهد و به کوتاه شدن زمان واکنش کمک کند. روش دیگر برای تولید پلی‌آسکسینیمید)، پلیمری‌شدن حرارتی اسیدمالئیک و هیدروکسید آمونیوم است. ساختار، خصوصیات شیمیایی و ویژگی‌های پلی‌آسپاراتات) به روش تولید آن بستگی دارد. فرمول‌های مختلف پلی‌آسپاراتات) برای کاربردهای گوناگون سنتز می‌شوند. پلی‌آسپارتیک‌اسید)‌هایی با وزن مولکولی متوسط، توزیع وزن مولکولی، درجه شاخه‌دار شدن و خلوص متفاوت در مطالعات مختلف گزارش شده‌اند. PASP‌های با وزن مولکولی کم به‌عنوان ضد رسوب‌های



شکل ۲ سنتز پلی‌آسپارتیک‌اسید) با روش تراکم حرارتی [۲۲].

بلورینگی، انتقال شیشه‌ای، آب‌دوستی و جذب آب است. برای مثال، پلی - (آسپاراتات سدیم) سنتز شده در حضور اسید فسفریک به عنوان کاتالیزور، ۱۰۰٪ زیست تخریب پذیر است، در حالی که همان پلیمر سنتز شده بدون کاتالیزور تنها ۷۰٪ زیست تخریب پذیر است. اگرچه هیچ تغییر قابل توجهی در نسبت پیوندهای α و β -آمید و نظم استریو برای دو PASP مشاهده نشد، اما مقدار پروتون‌های آمیدی بین PASP‌های سنتز شده در حضور و عدم حضور اسید فسفریک متفاوت بود. بنابراین، نتیجه‌گیری شد که تجزیه پذیری زیستی PASP تحت تأثیر ساختار گروه‌های انتهایی منشعب و نامنظم در PASP است. ناکاتو و همکاران [۲۹] رابطه بین ساختار پلی (اسپارتیک اسید)، تجزیه پذیری زیستی آن‌ها و توانایی‌های کی‌لیت‌کنندگی کلسیم-یون آنها را بررسی کردند. مشخص شد که زیست تخریب پذیری تحت تأثیر تعداد پروتون‌های آمید و نسبت گروه‌های انتهایی اسیددی‌کربوکسیلیک به گروه‌های انتهایی اسیددی‌کربوکسیلیک و سوکسینیمید قرار می‌گیرد. نتیجه‌گیری شد که کارایی‌نگی واحد اسیدآسپارتیک و نوع پیوند آمیدی در PASP به ندرت بر تجزیه پذیری زیستی پلیمر تأثیر می‌گذارد. ناکاتو و همکاران [۲۹] همچنین گزارش کردند که توانایی کی‌لیت‌کنندگی یون کلسیم PASP تنها تحت تأثیر نوع پیوند آمید قرار می‌گیرد.

۳-۶ پایداری پلی (آسپاراتات)

داده‌های مربوط به پایداری PASP‌ها تحت شرایط مختلف محیطی/تصفیه آب تنها توسط تولیدکنندگان تجاری منتشر شده است. شرکت Henkel Surface Technologies پایداری ذخیره‌سازی طولانی مدت PASP را در دمای بالای 40°C به مدت ۶ ماه آزمایش کرد [۲۹]. نتایج نشان داد که PASP کارایی خود را در مهار سولفات‌باریم در این شرایط حفظ کرده است. لبورک داده‌هایی را منتشر کرد که نشان می‌دهد PASP‌ها حداقل به اندازه پلی (اکریلات) پایدار هستند [۳۰]. مطالعه میدانی که در آن پایداری و اثربخشی PASP در مدار آب خنک‌کننده نیروگاهی مورد بررسی قرار گرفت، نشان داد که در شرایط عملیاتی معمولی و با روش تزریق هیپوکلریت که معمولاً استفاده می‌شود، پلی (آسپاراتات) نسبت به کلر حساس نبوده و نیاز شیمیایی آب به کلر را افزایش نمی‌دهد. علاوه بر این، PASP بر آلودگی زیستی مدار یا تشکیل لایه‌ی زیستی تأثیری نداشت.

۷ نتیجه‌گیری

بسیاری از بازدارنده‌های رسوب مرسوم به دلیل تأثیرات منفی بر

ماده معدنی به ماده‌ی معدنی دیگر متفاوت است. با افزایش وزن مولکولی، ممکن است افزایش متناسبی در اثربخشی اتصال برای پلیمر وجود نداشته باشد. علاوه بر این، با افزایش وزن مولکولی، تعداد مولکول‌ها در وزن معین از پلیمر کاهش می‌یابد و در نتیجه فعالیت کاهش می‌یابد. داده‌های مقاله نشان‌دهنده سطح زیست تخریب پذیری بالا برای همه بازدارنده‌های آزمایش شده است. کوآن و همکاران [۲۶] آزمایش‌های استاتیکی و دینامیکی را برای آزمایش عملکرد بازدارندگی مقیاس بازدارنده PASP انجام دادند. پلی (اسپارتیک اسید) آزمایش شده ممانعت‌کنندگی تشکیل رسوب بسیار مؤثر با بیش از ۹۰٪ در 3 mg/l PASP در محلولی با سختی 600 mg/l در دماهای زیر 60°C ارائه داد. در سختی بالاتر 800 mg/l ، بازده ممانعت‌کننده به ترتیب با ۶ و 12 mg/l PASP در 30°C به 60°C رسید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) از بلورهای CaCO_3 نشان داد که ساختار بلوری از شکل فشرده به شکل غیرچسبنده شل تبدیل شده است. اطلاعات در مورد عملکرد بازدارنده PASP‌ها در زمینه‌های میدانی محدود است. شواینسبرگ و همکاران، تأیید نتایج میدانی ذکر شده در بالا تشریح کردند. گزارش شده است که سامانه ضد رسوب بر پایه فسفونات که برای کنترل تشکیل پوسته مدارهای خنک‌کننده باز استفاده می‌شود، با موفقیت با سامانه ضد رسوب بر پایه پلی (آسپاراتات) جایگزین شده است. گیراسا [۲۷] آزمایش‌هایی را در نصب آزمایشی آب خنک‌کننده برای تعیین کاربرد پلی (آسپاراتات) برای کنترل مقیاس مدار خنک‌کننده نیروگاهی انجام داد. بازده پلی (آسپاراتات) آزمایش شده مشابه با پلی (اکریلات) با وزن مولکولی کم گزارش شده است. سپس آزمایشی در مقیاس کامل در محل در مدار خنک‌کننده نیروگاهی انجام شد که در آن ضد رسوب پلی (اکریلات) با وزن مولکولی کم با فرمول پلی (آسپاراتات) جایگزین شد. گزارش شد که آزمایش موفقیت‌آمیز بود و تجزیه و تحلیل زیست محیطی و اقتصادی فرایندهای مختلف منجر به تصمیم برای پیاده‌سازی سامانه کنترل مقیاس پلی (آسپاراتات) در نیروگاه شد.

۲-۶ زیست تخریب پذیری پلی (آسپاراتات)

تجزیه زیستی پلی (آسپارتیک اسید) توسط تامبر و ساروید در سال ۲۰۰۵ مورد بررسی قرار گرفت [۲۸]. تخریب محیطی پلیمرها فرایند پیچیده‌ای است که تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند ریزاندام‌واره‌ها، تابش خورشیدی، دما و چرخه‌های رطوبت است. ویژگی‌های پلیمری که بر تجزیه پذیری زیستی تأثیر می‌گذارند شامل ساختار شیمیایی، وزن مولکولی، مورفولوژی،

میدانی محدودی وجود دارد. یکی از حوزه‌هایی که کمتر به آن پرداخته شده، صنعت غذا و نوشیدنی‌ها است که توجه بسیار کمی به آن شده است. ضد رسوب‌های زیستی که با استانداردهای ایمنی غذایی سازگار هستند، می‌توانند در صنایع غذایی و نوشیدنی کاربردهای فراوانی داشته باشند. توسعه بازدارنده‌های زیستی که هم کاربردی و دوستانه باشند و هم هزینه‌های پایینی داشته باشند و بر کیفیت و طعم محصولات تأثیر نگذارند، نیازمند تلاش‌های بیشتری است.

محیط زیست، مورد نقد قرار گرفته‌اند. با افزایش دغدغه‌های زیست‌محیطی و محدودیت‌های تخلیه، شیمی بازدارنده‌های رسوب به سمت ضد رسوب‌های سبز که به آسانی تجزیه می‌شوند، پیش رفته است. در توسعه فرایندها و محصولات کاربردی، پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای حاصل شده است. اکنون، پلیمر قابل تجزیه پذیر با کاربردی‌ترین ویژگی‌ها، پلی-اسپارتیک اسید است که دارای طیف وسیعی از کاربردهای ارزشمند فعلی و آتی است. اطلاعات موجود درباره عملکرد بازدارنده‌های زیستی بیشتر بر پایه مطالعات آزمایشگاهی است و تجربه‌های

مراجع

- Rashid I., Evaluation of Effectiveness of Phosphate and Zinc as Scale Inhibitor in Delaying Precipitation of CaCO_3 , **2020**
- Reddy M.M., and Hoch A.R., Calcite Crystal Growth Rate inhibition by Polycarboxylic Acids', *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 365-370, **2001**
- Bott, T.R., Understanding Heat Exchanger Fouling and Its Mitigation, *Begell House*, **1999**.
- Füredi-Milhofer H., and Sarig S., Interactions Between Polyelectrolytes and Sparingly Soluble Salts, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 32, 45-74, **1996**.
- He Z., Zhang L., Wang L., Zhang Q., and Luan L., Anti-Scale Performance and Mechanism of Valonia Tannin Extract for Calcium Carbonate in Circulating Cooling Water System, *Sustainability*, 15, 8811, **2023**.
- Zhang P., Wang L., Sun W., Yang Z., Gao W., and Liu G., Anti-scale Performance Degradation of Carboxylic Acid Scale Inhibitors Under Corrosion Conditions, *Corrosion Science*, 222, 111423, **2023**.
- Tsiourtis N., Desalination and the Environment, *Desalination*, 138, 1, **2001**.
- Gross R.A., and Kalra B., Biodegradable Polymers for the Environment, *Science*, 297, 803-807, **2002**.
- Ketsetzi A., Stathoulopoulou A., and Demadis K.D. Being green in Chemical Water Treatment Technologies: Issues, Challenges and Developments, *Desalination*, 223, 487-493, **2008**.
- Ansari F.A., and Sharma H.K., Industrially Useful Corrosion Inhibitors: Grafted Biopolymers as Ideal Substitutes, Grafted Biopolymers as Corrosion Inhibitors: Safety, *Sustainability, and Efficiency*, 417-463, **2023**.
- Pervov A.G., Andriano A.P., and Danilycheva M.N. , Preliminary Evaluation of New Green Antiscalants for Reverse Osmosis Water Desalination, *Water Science and Technology: Water Supply*, 18, 167-174, **2018**.
- Demadis K.D., Neofotistou E., Mavredaki, E., Tsiknakis, M., Sarigiannidou, E.-M., and Katarachia S.D. Inorganic Fouling in Membrane Systems: Chemical Control Strategies and the Contribution of Green Chemistry, *Desalination*, 179, 281-295, **2005**.
- Mavredaki E., Stathoulopoulou A., Neofotistou E., and Demadis K.D., Environmentally Benign Chemical Additives in the Treatment and Chemical Cleaning of Process Water Systems: Implications for Green Chemical Technology, *Desalination*, 210, 257-265, **2007**.
- Neofotistou E., and Demadis K.D., Use of Antiscalants for Mitigation of Silica (SiO_2) Fouling and Deposition: Fundamentals and Applications in Desalination Systems, *Desalination*, 167, 257-272, **2004**.
- Demadis K.D., and Stathoulopoulou A., Solubility Enhancement of Silicate with Polyamine/polyammonium Cationic Macromolecules: Relevance to Silica-laden Process Waters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4436-4440, **2006**.
- Stathoulopoulou A., and Demadis K.D., Enhancement of Silicate Solubility by use of Green Additives: Linking Green Chemistry and Chemical Water Treatment, *Desalination*, 224, 223-230, **2008**.
- Zhou D., Yu W., Wu A., Shu W., and Zhang Y., Optimization of Preparation Conditions of Medium and Highly Substituted Carboxymethyl Inulin Through Response Surface Methodology, *Carbohydrate Research*, 536, 109009, **2024**.
- Demadis K.D., and Stathoulopoulou A., Multifunctional, Environmentally Friendly Additives for Control of Inorganic Fouling in Industrial Water and Process Applications, *Materials Performance*, 45, 40-44, **2006**.
- Choi D.-J., You, S.-J. and Kim J.-G., Development of An Environmentally Safe Corrosion, Scale, and Microorganism Inhibitor for Open Recirculating Cooling Systems, *Materials Science and Engineering*, A, 335, 228-235, **2002**.
- Li H.-Y., Ma W., Wang L., Liu R., Wei L.-S., and Wang Q., Inhibition of Calcium and Magnesium-containing Scale by a New Antiscalant Polymer in Laboratory Tests and a Field Trial, *Desalination*, 196, 237-247, **2006**.
- Martinod A., Euvrard M., Foissy A., and Neville A., Progressing the Understanding of Chemical Inhibition of Mineral Scale by Green Inhibitors, *Desalination*, 220, 345-352, **2008**.
- Hasson D., Shemer H., and Sher A., State of the Art of friendly "green" Scale Control Inhibitors: A Review Article, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 7601-7607, **2011**.
- Zhang M.-L., Ruan Z., Han Y., Cao Z.-W., Zhao L., Xu Y.-Q., Cao Z.-Y., Shi W.-Y., and Xu Y., Controllable Synthesis of Polyaspartic Acid: Studying Into the Chain Length Effect for Calcium Scale Inhibition, *Desalination*, 570, 117080, **2024**.
- Schweinsberg M., Hater W., and Verdes J., New Stable Biodegradable Scale Inhibitor Formulations for Cooling Wa-

- ter: Development and Field Tests, in Editor (Ed.)^(Eds.): Book New Stable Biodegradable Scale Inhibitor Formulations for Cooling Water: Development and Field Tests, **2003**.
25. Ross R.J., Low K., and Shannon J.E., Polyaspartate Scale Inhibitors-biodegradable Alternatives to Polyacrylates, in Editor (Ed.)^(Eds.): Book Polyaspartate Scale Inhibitors-biodegradable Alternatives to Polyacrylates, **1996**.
26. Quan Z., Chen Y., Wang X., Shi C., Liu Y., and Ma C., Experimental Study on Scale Inhibition Performance of a Green Scale Inhibitor Polyaspartic Acid, *Science in China Series B: Chemistry*, 51, 695-699, **2008**.
27. Girasa W., and De Wispelaere M., Polyaspartate, a New Alternative for the Conditioning of Cooling Water', in Editor (Ed.)^(Eds.): Book Polyaspartate, a New Alternative for the Conditioning of Cooling Water, **2004**
28. Thombre S.M., and Sarwade B.D., synthesis and Biodegradability of Polyaspartic Acid: a Critical Review, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42, 1299-1315, **2005**.
29. Hater, W., Environmental Compatible Scale Inhibitor for the Mining Industry, in Editor (Ed.)^(Eds.): 'Book Environmental Compatible Scale Inhibitor for the Mining Industry (NACE, **1998**.
30. Ni L., Chiriac A., Popescu C., and Neam, I., Possibilities for Poly (aspartic acid) Preparation as Biodegradable Compound, *J. Optoelectr. Adv Mater*, 8663-666, **2006**.

