ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΨΥΚΤΙΚΟ ΝΕΡΟ

ΜΑΥΡΕΔΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2005

1. Θεωρία ……....4

1.1 Βιομηχανικό ψυκτικό νερό & Δυσλειτουργία βιομηχανικής μονάδας εξαιτίας υπερκορεσμού…….....4

1.2 Πολυμερισμός πυριτικού οξέος……....8

1.3 Απόθεση διοξειδίου του πυριτίου……..11

1.4 Πρόληψη απόθεσης του διοξειδίου του πυριτίου χωρίς προεπεξεργασία νερού……..……..……...14

1.5 Μέθοδοι για την αποτροπή απόθεσης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου……15

1.6 Διαλυτότητα του SiO_2……19

1.7 Παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου……..21

1.7.1 Επίδραση πειραματικών συνθηκών στην διαλυτότητα του κολλοειδούς SiO_2……..23

1.8 Πιθανός μηχανισμός διαλυτοποίησης κολλοειδούς SiO_2…….…24

1.9 Καθιερωμένοι μέθοδοι απομάκρυνσης ιζήματος SiO_2 από μεταλλικές επιφάνειες…….…25

1.10 Πράσινες ενώσεις……..27

1.11 Φασματοφωτομετρική μέθοδος των μολυβδοπυριτικών ……28

1.12 Φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT IR)….……..29

1.13 Όργανα και Υλικά ……30

2. Διαλυτοποίηση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου παρουσία χημικών πρόσθετων……..33

2.1 Εισαγωγή……33

2.2 Σκοπός ……34

2.3 Πειραματική πορεία ……..35

2.3.1 Παρασκευή διαλυμάτων……..35

2.3.2 Πειραματική διαδικασία……..36

2.3.3 Έλεγχος παρεμβολής των χημικών πρόσθετων……...37

2.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση…….....38

2.4.1 Χαρακτηρισμός άμορφου SiO_2 τύπου Aerosil 200……38

2.4.2 Ομάδα ισχυρών ανιοντικών ενώσεων……..…..……40

2.4.3 Κατηγορία πολυκαρβοξυλικών ενώσεων…….…….....49

2.4.4 Κατηγορία φωσφονικών ενώσεων…….….....58

2.4.5 Κατηγορία χημικών ενώσεων με κατεχολικό δακτύλιο…….....64

2.4.6 Κατηγορία "πράσινων " ενώσεων……66

2.4.7 Μέτρηση διαλυτού SiO_2 τις πρώτες ώρες της διαλυτοποίησης……...74

2.4.8 Αδρανοποίηση επιφάνειας SiO_2 παρουσία κατιοντικού πολυμερούς…..…...80

2.4.9 Διαφοροποίηση αρχικών πειραματικών παραμέτρων……..…...81

2.5 Συμπεράσματα 1ου Κεφαλαίου……...85

3. Διαλυτοποίηση δυο διαφορετικών τύπων άμορφου SiO_2……..…87

3.1 Εισαγωγή ……....87

3.2 Σκοπός……..88

3.3 Πειραματική πορεία …….…....88

3.3.1 Παρασκευή διαλυμάτων……...…...88

3.3.2 Πειραματική διαδικασία για τα πειράματα σύγκρισης
της τάσης διαλυτοποίησης των δυο τύπων άμορφου SiO_2 ……89

3.3.3 Πειραματική διαδικασία διαλυτοποίησης SiO_2 που έχει εναποτεθεί
σε μεταλλικές επιφάνειες, παρουσία χημικών πρόσθετων……89

3.4 Αποτελέσματα και συζήτηση……91

3.4.1 Χαρακτηρισμός άμορφου διοξειδίου του πυριτίου ASD……....92

3.4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση πειραμάτων σύγκρισης
τάσης διαλυτοποίησης…….....93

3.4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση πειραμάτων διαλυτοποίησης
ιζήματος SiO_2 σε μεταλλικές επιφάνειες ……..100

3.5 Συμπεράσματα 2ου Κεφαλαίου……103

4. Επίλογος ……..104

5. Βιβλιογραφία……...106

6. Παράρτημα……..109

1. Θεωρία

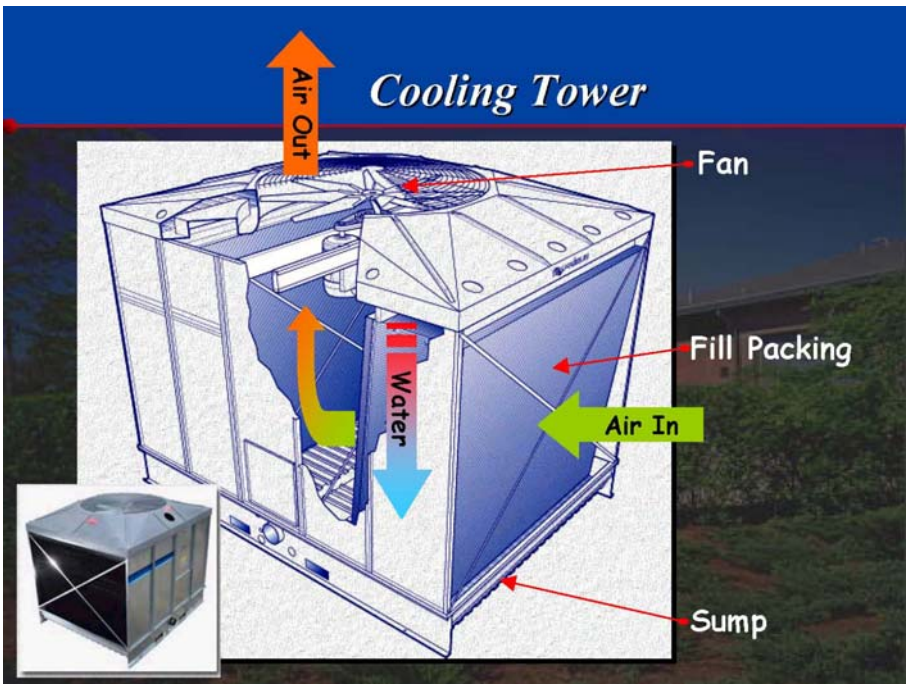
1.1 Βιομηχανικό ψυκτικό νερό & Δυσλειτουργία βιομηχανικής μονάδας εξαιτίας υπερκορεσμού

Το νερό είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ψυκτικό μέσο στην βιομηχανία. Η διαδεδομένη χρήση του στα βιομηχανικά ψυκτικά συστήματα είναι απόλυτα δικαιολογημένη λόγω του χαμηλού του οικονομικού κόστους. Επιπλέον το νερό διαθέτει απεριόριστες και ανεξάντλητες πηγές στις περισσότερες χώρες του κόσμου. Έναν ακόμη παράγοντα που η βιομηχανία λαμβάνει σοβαρά υπόψη είναι η μεγάλη θερμοχωρητικότητα που διαθέτει το νερό, την οποία δεν διαθέτει κανένα άλλο ψυκτικό μέσο. Το νερό κατά την διέλευση του μέσα από τους θερμοεναλλάκτες των ψυκτικών συστημάτων καταφέρνει να εγκλωβίσει μεγάλα ποσά θερμότητας. Η διαδικασία αυτή προκαλεί θέρμανση του ψυκτικού νερού και ταυτόχρονα την επιθυμητή ψύξη στα τμήματα του ψυκτικού εξοπλισμού [1].

Η πιο απλή σκέψη ως προς το επόμενο στάδιο της διαδικασίας μετά την διέλευση του νερού από τους θερμοεναλλάκτες και την απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας, θα ήταν η αποβολή του από το ψυκτικό σύστημα και η διοχέτευση του στο περιβάλλον. Το στάδιο αυτό όμως συνοδεύεται από προβλήματα καθώς η ενσωμάτωση του θερμού νερού στην πηγή από την οποία προήλθε είναι καταστροφική εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας του. Επιπλέον μια τέτοια διαδικασία απαιτεί τεράστιες ποσότητες νερού, καθώς το θερμό νερό αποβάλλεται μετά την ολοκλήρωση ενός κύκλου στο σύστημα και νέα ποσότητα φρέσκου νερού εισάγεται για τον επόμενο κύκλο. Η συνεχής χρήση φρέσκου νερού πέρα από το γεγονός ότι για την βιομηχανία ταυτίζεται με μεγάλο οικονομικό κόστος, πολλές φορές είναι αδύνατον να λάβει χώρα καθώς οι πλησιέστερες στην μονάδα πηγές νερού δεν επαρκούν. Λαμβάνοντας υπόψη τις συνεχόμενες ώρες λειτουργίας μιας βιομηχανικής μονάδας αλλά και τον αριθμό βιομηχανικών μονάδων που υπάρχουν παγκοσμίως και χρησιμοποιούν το νερό ως ψυκτικό μέσο, γίνεται κατανοητή η επιβολή ενός μεγάλου αριθμού περιορισμών για την χρήση του.

Ο ψυκτικός πύργος μέσα στον οποίο κινείται το νερό αποτελείται από αρκετά τμήματα και το καθένα από αυτά με την δική του λειτουργία συμβάλλει στην σωστή και αποδοτική μεταφορά και αποβολή της θερμότητας (εικόνα 1.1). Η πορεία του νερού

μέσα στο ψυκτικό σύστημα ακολουθεί κάποια συγκεκριμένα διαδοχικά στάδια. Αρχικά το νερό αφού έχει απορροφήσει ποσά θερμότητας κατά την διέλευση του μέσα από τον θερμοεναλλάκτη εισέρχεται στον ψυκτικό πύργο. Σε ανώτερο τμήμα του ανοιχτού ψυκτικού πύργου το θερμό νερό κατευθύνεται σε έναν ειδικά διαμορφωμένο χώρο (tower fill) όπου εκεί διασπάται προκειμένου να ευνοηθεί η εξάτμιση μέσω της οποίας αποβάλλεται η θερμότητα. Στην κορυφή του πύργου επιπλέον το νερό διανέμεται ομοιόμορφα με την βοήθεια συστήματος διανομής (spray nozzles). Η ποσότητα του ψυχρού νερού που εξακολουθεί να βρίσκεται μέσα στον πύργο συγκεντρώνεται σε δεξαμενή συγκέντρωσης (basin) η οποία βρίσκεται στην βάση του ψυκτικού πύργου. Ακολουθεί εισαγωγή ποσότητας φρέσκου νερού στο σύστημα προκειμένου να αναπληρωθεί η ποσότητα που χάθηκε λόγω εξάτμισης. Η νέα ποσότητα ενώνεται με την ήδη υπάρχουσα ποσότητα νερού και το σύστημα αρχίζει να αντλεί τις ποσότητες αυτές ξανά για να επαναληφθεί ένας ακόμη κύκλος θερμής διεργασίας.



Εικόνα 1.1: Ψυκτικός πύργος

Η επαναλαμβανόμενη ανακύκλωση του νερού που συνοδεύεται από συνεχή εξάτμιση και εισαγωγή νέων ποσοτήτων νερού στο σύστημα, συμβάλλει στην σταδιακή αύξηση συγκεντρώσεων των ιόντων που υπάρχουν μέσα στο νερό. Τελικά η αύξηση αυτή οδηγεί

σε υπερκορεσμό των νερών σε ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}), μαγνησίου (Mg^{2+}), πυριτικών (SiO_4^{4-}), ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}), φωσφορικών (PO_4^{3-}) θειικών (SO_4^{2-}) αλλά και άλλων. Αποτέλεσμα των υψηλών συγκεντρώσεων των ιόντων είναι η δημιουργία δυσδιάλυτων αλάτων, τα οποία σχηματίζουν ανθεκτικά, σκληρά ιζήματα πάνω σε κρίσιμες επιφάνειες. Τα κυριότερα από τα νεοσύστατα αυτά άλατα με μικρό γινόμενο διαλυτότητας, είναι το ανθρακικό ($CaCO_3$) - θειικό ($CaSO_4$) και φωσφορικό ($CaPO_4$) ασβέστιο, το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), το πυριτικό μαγνήσιο ($MgSiO_3$), το υδροξείδιο του μαγνησίου ($Mg(OH)_2$) και άλλα. Ο καθορισμός για το ποιο άλας θα σχηματιστεί εξαρτάται από τη χημεία του συγκεκριμένου νερού. Οι επικαθίσεις διαφέρουν από εφαρμογή σε εφαρμογή. Για παράδειγμα στην εξόρυξη πετρελαίου το πιο προβληματικό άλας είναι το θειικό βάριο, ενώ σε ψυκτικά συστήματα που χρησιμοποιούν κοινό νερό της πόλης η επικάθιση του ανθρακικού ασβεστίου αποτελεί κοινό πρόβλημα.

Η δημιουργία των δυσδιάλυτων αυτών αλάτων συνοδεύεται από σημαντικά προβλήματα για τις βιομηχανικές ψυκτικές μονάδες. Τα προβλήματα σχετίζονται άμεσα με την ιζηματογένεση (precipitation/deposition), με φαινόμενα διάβρωσης (metallic corrosion) αλλά και με φαινόμενα μικροβιακών εναποθέσεων (biofouling).

Αναλυτικότερα κατά την ιζηματογένεση, η οποία λαμβάνει χώρα πάνω στα τμήματα των εναλλακτών θερμότητας, τα δυσδιάλυτα άλατα σχηματίζουν μονωτικά στρώματα. Άμεσο αποτέλεσμα είναι η μείωση της απόδοσης κατά την ανταλλαγή θερμότητας. Επιπλέον τα ιζήματα κατά την προσκόλληση τους πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες των σωληνώσεων συμβάλλουν στην μείωση της διαμέτρου αυτών, οπότε η ροή του νερού μειώνεται και λαμβάνει πλέον χώρα η αντίστροφη πίεση.

Όσον αφορά τα φαινόμενα διάβρωσης αυτά ευνοούνται σε περιοχές οπού υπάρχει ήδη ιζηματογένεση. Κάτω από τα δυσδιάλυτα άλατα πραγματοποιείται σταδιακή οξείδωση των επιφανειών. Η διάβρωση υπό αυτές τις συνθήκες (under deposit corrosion) οδηγεί στην απογύμνωση των μεταλλικών επιφανειών και τελικά στην καταστροφή τους.

Τα λειτουργικά προβλήματα στο βιομηχανικό ψυκτικό νερό πηγάζουν επίσης και από την ανάπτυξη των μικροβιακών αποθέσεων. Οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν μέσα στο βιομηχανικό νερό προέρχονται είτε από το φρέσκο νερό που εισάγεται στο σύστημα είτε από τον αέρα που κυκλοφορεί μέσα σε αυτό. Η περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των

μικροοργανισμών ενισχύεται από τις ιδανικές συνθήκες που επικρατούν μέσα στα ψυκτικά συστήματα.

Εικόνα 1.2: Μικροβιακή εναπόθεση

Στις ιδανικές συνθήκες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, πρωταρχικό ρόλο έχει η ύπαρξη πολλών θρεπτικών συστατικών (αμμωνία, λάδι, οργανικά κατάλοιπα κ.α) στο νερό για τους μικροοργανισμούς, όπως επίσης και η διακύμανση του pH σε κατάλληλες τιμές (6 ως 9) για την ενίσχυση της ανάπτυξης. Τελικά οι εναποθέσεις των μικροβίων προκαλούν δυσλειτουργία στην ροή του νερού, στη ανταλλαγή θερμότητας άρα και στην ψύξη [2], ενώ ταυτόχρονα επιφυλάσσουν πολλούς κίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία.

Ολοκληρώνοντας, τα προβλήματα που πηγάζουν από τον σχηματισμό δυσδιάλυτων αλάτων οδηγούν κατά κύρια βάση σε δυσλειτουργία της βιομηχανικής μονάδας και σε μείωση της απόδοσης της. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί καθαρισμός των τμημάτων του εξοπλισμού που εμφανίζουν προβλήματα, όπως επίσης προκειμένου να επιδιορθωθούν ή να αντικατασταθούν τμήματα του ψυκτικού συστήματος, λαμβάνει χώρα παύση της λειτουργίας της μονάδας. Γίνεται κατανοητό λοιπόν ότι η εμφάνιση δυσδιάλυτων αλάτων όπως είναι το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου δεν είναι καθόλου επιθυμητή από την στιγμή που η βιομηχανική μονάδα σταματάει την λειτουργία της και συνεπώς διακόπτεται η παραγωγή.

1.2 Πολυμερισμός πυριτικού οξέος

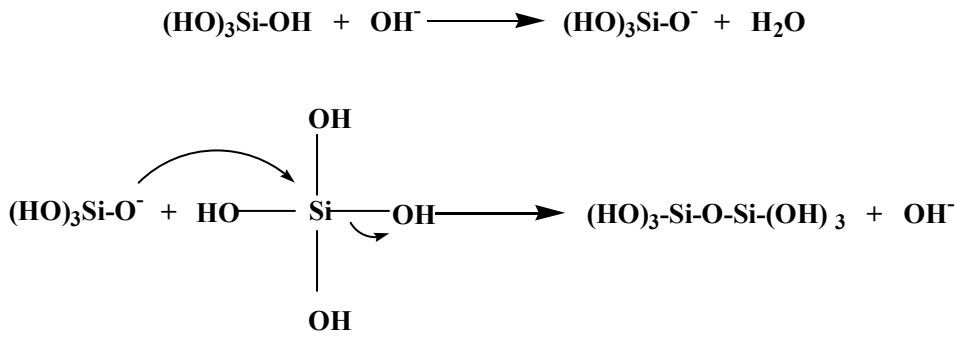
Το φαινόμενο του πολυμερισμού συναντάται σε υπερκορεσμένα νερά, όπου η συγκέντρωση του διοξειδίου του πυριτίου είναι μεγαλύτερη της τιμής 2 x 10^{-3} M. Σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες αυτής της τιμής το πυριτικό οξύ διατηρεί για μεγάλες χρονικές περιόδους και σε θερμοκρασία 25 ºC την μονομερή του μορφή.

Το πυριτικό οξύ έχει την δυνατότητα να πολυμεριστεί μέσω αφυδάτωσης (σχήμα 1.1) και να μεταβεί τα στάδια του σχηματισμού διμερών, ολιγομερών, κολλοειδών πολυμερών προσεγγίζοντας τελικά τον σχηματισμό του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Το $(SiO_2)_n$ είναι πιο σταθερό από τα προϊόντα σε κανονικές συνθήκες πολυμερισμού, όπου το n συμβολίσει τις ακαθόριστες διαστάσεις στις άμορφες και κρυσταλλικές μορφές του διοξειδίου του πυριτίου [3].

$$nSi(OH)_4 \xrightarrow{H_2O} (OH)_3Si-O-Si(OH)_3 \text{ διμερές} \rightarrow \text{ολιγομερή} \rightarrow \text{κολλοειδή πολυμερή} \downarrow (SiO_2)_n$$

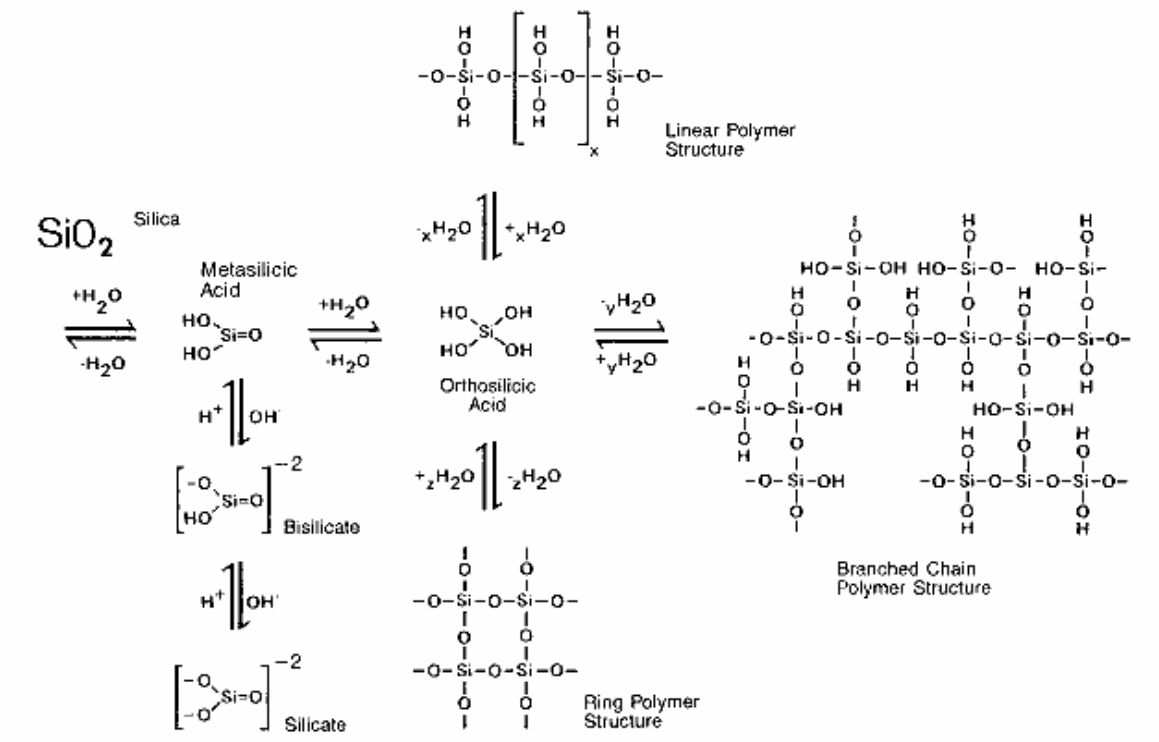
Σχήμα 1.1

Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται όταν η συγκέντρωση των μονοπυριτικών οξέων ξεπεράσει το όριο διαλυτότητας του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου σε υδατικά διαλύματα. Ο πολυμερισμός συνοδεύεται από την μείωση της περίσσειας των μονοπυριτικών και τον σταδιακό σχηματισμό πολυμερών σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό ιονισμού [4].



Σχήμα 1.2

Ο μηχανισμός είναι τύπου SN_2 και όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2, στο μονομερές του μη ιονισμένου πυριτικού οξέος το κεντρικό άτομο του πυριτίου δέχεται προσβολή από μια ιονισμένη σιλανόλη, οπότε πραγματοποιείται μερικός ιονισμός του πυριτικού οξέος που είναι απαραίτητος για την έναρξη του πολυμερισμού. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται το διμερές πυριτικό οξύ και ακολουθεί ο γρήγορος σχηματισμός τριμερών, τετραμερών κα. Ο σχηματισμός των πολυμερικών ειδών είναι ταχύτατος καθώς διαθέτουν μεγαλύτερες σταθερές ιονισμού συγκριτικά με αυτήν του μονομερούς. Έτσι το μονομερές αντιδρά γρηγορότερα με τα ολιγομερή αντί με άλλα μονομερή.



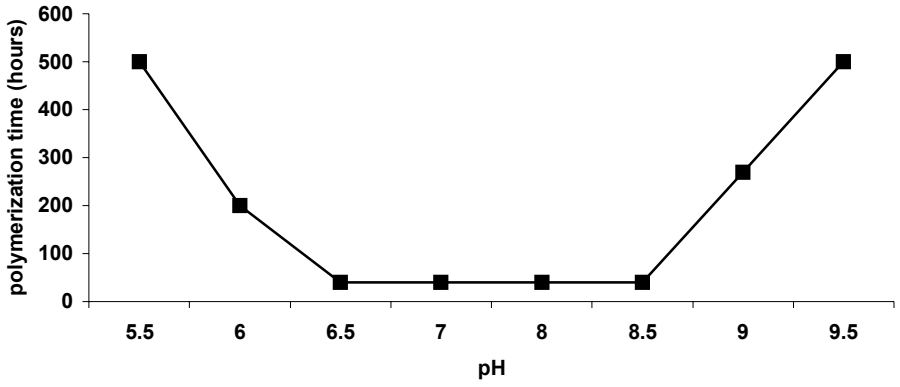
Εικόνα 1.3: Σχηματισμός πυριτικών πολυμερικών ειδών

Τα πολυμερή που σχηματίζονται ως προς την δομή τους έχουν τη δυνατότητα να είναι γραμμικά όπως επίσης μπορούν να σχηματίζουν δακτυλίους ή επιπλέον να διαθέτουν διακλαδισμένες και διασταυρούμενες πολυμερικές πλευρικές αλυσίδες (εικόνα 1.3). Σε κάθε περίπτωση οι νεοσχηματιζόμενοι δεσμοί Si-O-Si αναπτύσσονται με τυχαίο τρόπο, προσπαθώντας να κατέχουν τον μέγιστο δυνατό αριθμό. Καθώς λοιπόν μεγιστοποιείται ο αριθμός των δεσμών Si-O-Si, ο αριθμός των ελεύθερων ομάδων Si-OH

ελαχιστοποιείται. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί στον γρήγορο σχηματισμό δακτυλίων του ολιγομερούς το οποίο αυτοσυμπυκνώνεται και σχηματίζοντας εσωτερικούς δεσμούς αποκτά μια αρκετά συμπαγή δομή. Η συγκεκριμένη δομή του πολυμερούς διαθέτει υδροξυλιωμένα πυρίτια (≡ Si-OH) τόσο στο εσωτερικό της περιβάλλον σε μικρό όμως βαθμό, όσο και στην επιφάνεια της σε μεγαλύτερο βαθμό. Με περαιτέρω ιονισμό και σε pH>7 ο μεγάλος βαθμός επιφανειακών υδροξυλιωμένων πυριτίων μετατρέπεται σε σιλανόλες. Οι σιλανόλες οι οποίες εδρεύουν πάνω στα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου φέρουν αρνητικό φορτίο γι' αυτό και απωθούνται μεταξύ τους. Έτσι συμβάλλουν σε φαινόμενα απομάκρυνσης ανάμεσα στα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου και σε ακόλουθη δράση τους ως πυρήνες ανάπτυξης σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους καθώς πάνω τους συμπυκνώνονται νέα μονομερή πυριτικού οξέος [5].

Ένας από τους καθοριστικότερους παράγοντες του ρυθμού αντίδρασης πολυμερισμού είναι το pH. Σε χαμηλές τιμές του pH ο πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από πολύ αργό ρυθμό. Είναι αξιοσημείωτο ότι μεταβολές που σε υψηλές τιμές του pH 8-9 ολοκληρώνονται μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα ή λεπτά, στην τιμή 2 του pH οι ίδιες μεταβολές απαιτούν ώρες για να λάβουν χώρα (εικόνα 1.4). Κατά την μετάβαση σε υψηλότερες τιμές του pH και συγκεκριμένα στο εύρος των τιμών 6-8, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού καθώς παράλληλα αυξάνεται και το ποσοστό υδροξυλιόντων στο διάλυμα [6].

Μεταβαίνοντας σε ακόμη υψηλότερες τιμές του pH (pH >8.5) ο πολυμερισμός αρχίζει να μειώνεται καθώς πλέον διαλύματα που χαρακτηρίζονται από τέτοιες τιμές του pH, διαθέτουν μόνο ιονισμένες μορφές των μονομερών πυριτικών. Ουσιαστικά ο υψηλός βαθμός ιονισμού πλέον εμποδίζει τον περαιτέρω πολυμερισμό. Επιπλέον σε αυτό το εύρος τιμών του pH, το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου αρχίζει να εμφανίζεται με την μορφή διαλυτού SiO_2. Τέλος το φαινόμενο του πολυμερισμού σε pH> 9, μειώνεται αισθητά καθώς σε αυτό το πεδίο τιμών η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου έχει αρχίσει δυναμικά την ανοδική της πορεία [5]



Εικόνα 1.4: Χρόνος πολυμερισμού σε συνάρτηση του pH, με αρχική συγκέντρωση SiO_2 =380ppm και θερμοκρασία T= 20º C.

1.3 Απόθεση διοξειδίου του πυριτίου

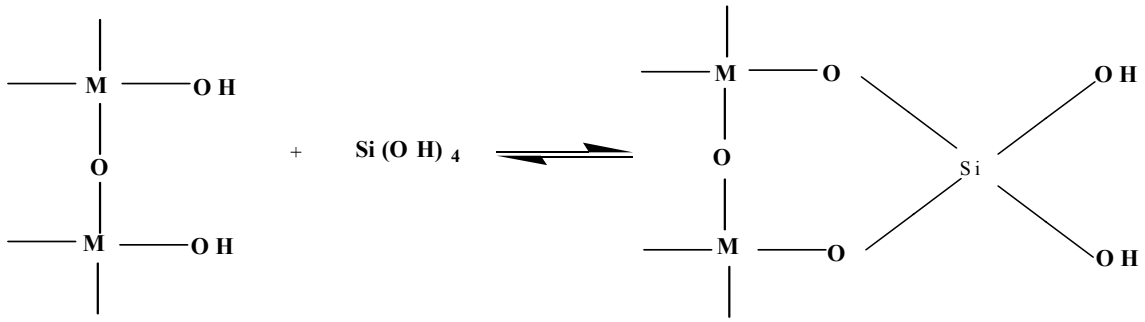
Οι υψηλές συγκεντρώσεις πυριτικών αλάτων χαρακτηρίζουν τα νερά πολλών χωρών και οφείλονται κυρίως στην διαλυτοποίηση πετρωμάτων που υπάρχουν στα υπόγεια νερά. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου SiO_2 στα επιφανειακά νερά και στα υπόγεια παρατηρείται ότι το μέγιστο της τιμής είναι ίσο με 20 και 100 ppm (mg /lt) αντίστοιχα για τις δυο κατηγορίες. Στα νερά τα οποία ποιοτικά χαρακτηρίζονται ως υφάλμυρα, η συγκέντρωση των πυριτικών προσεγγίζει δεκαπλάσιες τιμές σε σχέση με αυτές των υπόγειων νερών [7].

Η εισαγωγή των φυσικών, υπερκορεσμένων σε άμορφο SiO_2 ποσοτήτων νερού στα ψυκτικά συστήματα και η συνεχής ανακύκλωση του για επαναλαμβανόμενη χρήση συμβάλλει στην εμφάνιση προβλημάτων. Η δυσλειτουργία και η μείωση της απόδοσης της μονάδας επεξεργασίας ψυκτικού νερού, πηγάζει από την επιλογή του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου να εναποτίθεται στις θερμές περιοχές των ψυκτικών συστημάτων και να σχηματίζει ένα αρκετά ανθεκτικό ίζημα. Τα προβλήματα γίνονται εντονότερα όταν στο νερό περιέχονται άλατα φωσφορικά, ανθρακικά, όπως επίσης άλατα ασβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου, τα οποία εκτός του ότι μπορούν να καθιζάνουν επιπλέον ευνοούν την απόθεση του SiO_2. Σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση των ίδιων

των πυριτικών αλλά και την ύπαρξη των υπόλοιπων αλάτων, η απόθεση του άμορφου SiO_2 ευνοείται επιπλέον από την αύξηση τόσο του pH όσο και της θερμοκρασίας του νερού.

Η απόθεση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου αναλυτικότερα λαμβάνει χώρα ως εξής [5]:

1. Με απόθεση πάνω σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια (deposition), η οποία διαθέτει ελεύθερες υδροξυλομάδες. Τα πυριτικά $[Si(OH)_{4-x}]^{x-}$ καταφέρνουν να συμπυκνώνονται με αυτές τις ομάδες -OH. Θεωρώντας την επιφάνεια MOH (με M δηλώνεται το μέταλλο) η αντίδραση της συμπύκνωσης ευνοείται περισσότερο (σχήμα 1.3).



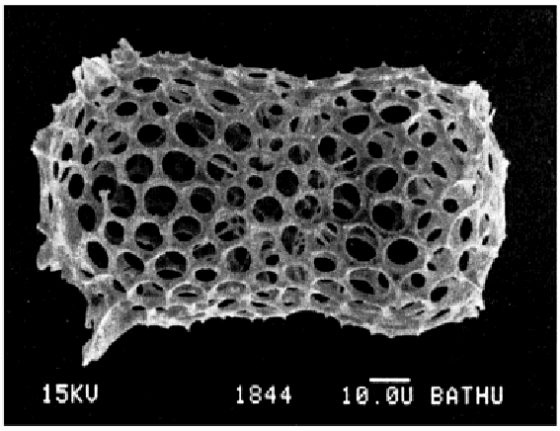
Σχήμα 1.3

Η απόθεση του πυριτικού οξέος πάνω στην επιφάνεια, συμβάλλει στην τελική επικάλυψη της επιφάνειας από ένα λεπτό φιλμ διοξειδίου του πυριτίου. Πάνω στο φιλμ μπορούν στην συνέχεια να συμπυκνωθούν και άλλα πυριτικά ιόντα που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα.

2. Με καταβύθιση των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα (bulk precipitation). Ο σχηματισμός ολιγομερών κατά τα αρχικά στάδια της διαδικασίας του πολυμερισμού, συμβάλλει με την αυτοσυμπύκνωση των ολιγομερών αλλά και με την συμπύκνωση τους με άλλα μόρια μονοπυριτικών, στον σχηματισμό μικρών, τριών διαστάσεων πολυμερών. Αυτά αποτελούν τα κολλοειδή σωματίδια και η καταβύθιση τους πραγματοποιείται καθώς συγκρούονται μεταξύ τους προς σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων, τα οποία εξαιτίας του βάρους τους καταβυθίζονται. Η ανάπτυξη των

κολλοειδών μέσω περαιτέρω προσθήκης μορίων πυριτικού οξέος ονομάζεται μοριακή εναπόθεση ή ομογενής πυρήνωση (molecular deposition).

3. Με βιογενή εναπόθεση (biogenic deposition) κατά την οποία πρωτογενείς ζωντανοί οργανισμοί, απομακρύνουν τα πυριτικά ιόντα από διαλύματα που έχουν υποστεί μεγάλη αραίωση. Από αυτούς τους βακτηριακούς μικροοργανισμούς το είδος sessile διατηρείται μέσα σε βιοϋμένια, τα γνωστά ως biofilms και παραμένει προσκολλημένο πάνω στα τμήματα των θερμοεναλλακτών. Τα βιοϋμένια είναι περισσότερο μονωτικά από ότι όλα τα κοινά ιζήματα και γι' αυτό συμβάλλουν σε έντονη μείωση της μεταφοράς της θερμότητας στους θερμοεναλλάκτες.



Εικόνα 1.5: Σκελετός σε διάτομα (diatoms) αποτελούμενος από κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου

Όσον αφορά την δράση των μικροοργανισμών με τα πυριτικά άλατα καταφέρνουν να παγιδεύσουν SiO_2. Αξιοσημείωτο είναι ότι κατά την ενσωμάτωση των πυριτικών ιόντων ως στερεό SiO_2 στους μικροοργανισμούς δημιουργούνται ελεγχόμενες, πολύπλοκες σε σχέδιο δομές (εικόνα 1.5). Οι δομές αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν σχεδόν τέλειες ως προς τις μοριακές τους διαστάσεις [5].

1.4 Πρόληψη απόθεσης του διοξειδίου του πυριτίου χωρίς προεπεξεργασία νερού

Η απόθεση του άμορφου SiO_2 μπορεί να προληφθεί χωρίς να λάβει χώρα προεπεξεργασία του νερού. Η πρόληψη γίνεται μέσω της παρεμπόδισης και της διασποράς, οι οποίες αποτελούν δυο ξεχωριστές διαδικασίες που επεμβαίνουν σε διαφορετικά στάδια του πολυμερισμού. Η παρέμβαση σε κάποιο επίπεδο του πολυμερισμού εμποδίζει την περαιτέρω, αναμενόμενη εναπόθεση.

Κατά την παρεμπόδιση αυτό που συμβαίνει είναι η προσθήκη κατάλληλων ενώσεων, οι οποίες ουσιαστικά παρεμβαίνουν στην αντίδραση της συμπύκνωσης και τελικά την τερματίζουν, οπότε λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός μόνο ολιγομερών. Γενικότερα η χρήση ενώσεων με παρεμποδιστική δράση οδηγεί σε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα όταν πραγματοποιείται στα πρωταρχικά στάδια και καταφέρνει να εμποδίσει τον σχηματισμό του διμερούς. Οι ενώσεις που διαθέτουν παρεμποδιστική δράση έχουν την δυνατότητα αφού συμπυκνωθούν με τα πυριτικά να οδηγήσουν στον σχηματισμό συμπλόκων παρεμποδιστή-πυριτικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη διαλυτότητα. Ενώσεις με παρεμποδιστική δράση μέχρι τώρα έχουν βρεθεί αρκετές όπως είναι τα άλατα αργιλίου και άλλες. Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι μόρια με δενδριμερή πολυαμινοαμιδική δομή (PAMAM διάφορων γενεών) δρουν αποτελεσματικά ως παρεμποδιστές της εναπόθεσης του άμορφου SiO_2 [8,9,10].

Η διασπορά συμβάλλοντας στην πρόληψη της εναπόθεσης διαφοροποιείται από την παρεμπόδιση και λειτουργικά αλλά και χρονικά καθώς τοποθετείται σε στάδιο μετά την παρεμπόδιση. Η διασπορά πραγματοποιείται με την προσθήκη ενώσεων, οι οποίες εμποδίζουν την συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου προς σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων, τα οποία τελικά καταβυθίζονται πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες. Τέτοιου είδους ενώσεις είναι τα πολυμερή με διαφορετικά μοριακά βάρη. Τα πολυμερή προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια των κολλοειδών παράλληλα όμως έχουν την δυνατότητα να αλληλεπιδρούν με το νερό. Διατηρώντας λοιπόν την υδροφιλικότητα τους καταφέρνουν να ξεδιπλώνουν την πολυμερική αλυσίδα και να λαμβάνει χώρα απώθηση μεταξύ των σωματιδίων. Σε περιπτώσεις όμως όπου το πολυμερές προσδένεται ισχυρότατα με τα κολλοειδή, υπάρχει κίνδυνος συγκαταβύθισης, οπότε η εναπόθεση πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες γίνεται εντονότερη. Τέτοιου είδους περιπτώσεις μπορούν να προληφθούν με επιλογή και χρήση πολυμερών, τα οποία

διαθέτουν δυο είδη λειτουργικών ομάδων. Δηλαδή το ίδιο πολυμερές διαθέτει τόσο ισχυρές ομάδες που αλληλεπιδρούν με το κολλοειδές αλλά και ασθενείς ή αδρανείς ομάδες.

1.5 Μέθοδοι για την αποτροπή εναπόθεσης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου

Η εναπόθεση του άμορφου SiO_2 και τα προβλήματα που την συνοδεύουν καθιστούν αναγκαία στην εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η αποτροπή της εναπόθεσης ή η έντονη μείωση της. Η αντιμετώπιση των προβλημάτων αρχίζει με την προσπάθεια μείωσης των πυριτικών αλάτων και μείωση της πιθανότητας υπερκορεσμού του ψυκτικού νερού. Αυτό πετυχαίνεται με εφαρμογή περιορισμένου αριθμού κύκλων αναδιανομής του νερού, το οποίο αφού χρησιμοποιηθεί για έναν συγκεκριμένο αριθμό ανακυκλώσεων, αποβάλλεται από το σύστημα (blowdown) πριν υπερκορεστεί και αντικαθίσταται από νέα ποσότητα φρέσκου νερού (makeup water). Η αποβολή του ψυκτικού νερού την χρονική περίοδο που προσεγγίζει το σημείο του υπερκορεσμού, αποτελεί μια από τις πετυχημένες μεθόδους για την αποτροπή εναπόθεσης των πυριτικών αλάτων, ταυτόχρονα όμως αποτελεί και μια από τις πιο δαπανηρές για την ψυκτική μονάδα, καθώς απαιτούνται τεράστιες ποσότητες φρέσκου νερού. Επιπλέον σε περιοχές με μειωμένο αριθμό πηγών νερού, οι περιοριστικοί κανόνες που επιβάλλονται καθιστούν την μέθοδο αυτή μη εφαρμόσιμη.

Μια άλλη μέθοδο για την αποτροπή της εναπόθεσης των πυριτικών αλάτων, στηρίζεται στην χρήσης μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης στα συστήματα. Οι ημιπερατές μεμβράνες λειτουργικά χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του καθαρού νερού από το ακατέργαστο. Η χρήση της αντίστροφης όσμωσης εμφανίζεται ικανοποιητική για την αφαλάτωση και περαιτέρω αποτροπή εναπόθεσης κάποιων αλάτων στις μεταλλικές επιφάνειες. Παράλληλα όμως κατά την διέλευση του νερού μέσα από τις μεμβράνες της αντίστροφης ώσμωσης κάποια είδη ανιόντων προσκολλούνται πάνω σε αυτές. Ο λόγος είναι ότι το επιφανειακό φορτίο των μεμβρανών γίνεται περισσότερο αρνητικό όταν το pH αποκτά υψηλότερες τιμές [11]. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου είναι αυτό που συσσωρεύεται σε μεγάλα ποσοστά και εναποτίθεται ισχυρά πάνω στην μεμβράνη, ακόμη

και όταν συνυπάρχει με υπολογίσιμες ποσότητες ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+}. Τελικά η σταδιακή εναπόθεση των πυριτικών αλάτων πάνω στην μεμβράνη οδηγεί στην φραγή της και την τελική αδυναμία λειτουργίας της [12]. Ουσιαστικά με την εφαρμογή μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης η εμφάνιση του προβλήματος του σχηματισμού ιζήματος SiO_2 μεταφέρεται από το τμήμα του θερμοεναλλάκτη στο τμήμα της μεμβράνης.

Μια ακόμη προσπάθεια για την αποτροπή σχηματισμού και προσκόλλησης ιζήματος του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες, στηρίζεται στην δημιουργία διαφορετικών αλκαλικών ή όξινων συνθηκών. Και αυτή η προσέγγιση όμως κατά την εφαρμογή της συνδέεται άμεσα με εμπόδια. Η μείωση της τιμής του pH, η οποία πραγματοποιείται με τροφοδοσία οξέος στο σύστημα, βασίζεται στην μετάβαση σε λιγότερο αλκαλικές περιοχές του pH, οι οποίες δεν συνοδεύονται από τον κίνδυνο σχηματισμού πυριτικών ιζημάτων. Η μετάβαση αυτή ενισχύει το φαινόμενο της διάβρωσης συμβάλλοντας στην σταδιακή φθορά των μεταλλικών επιφανειών του εξοπλισμού.

Διατηρώντας το pH σε υψηλές τιμές σε ένα εύρος κοντά στην τιμή 10, είναι αναμενόμενο το άμορφο SiO_2 να μην εναποτίθεται πάνω στις επιφάνειες καθώς σε έντονα αλκαλικές περιοχές το διοξείδιο του πυριτίου εμφανίζει μέγιστη διαλυτότητα. Παράλληλα όμως σε αυτό το εύρος των τιμών του pH αν υπάρχουν ιόντα Mg^{+2}, παρατηρείται μείωση της διαλυτότητας του άμορφου SiO_2 στο νερό. Η σκληρότητα των ιόντων Mg^{+2} συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου και τελικά στην μείωση της διαλυτότητας του. Αντίθετα ευνοείται ο σχηματισμός πυριτικού μαγνησίου ($MgSiO_3$) και η μετέπειτα καθίζηση του.

Επιπρόσθετα στις υψηλές τιμές του pH ενισχύεται και η καθίζηση αλάτων ασβεστίου αλλά και φωσφορικών. Αν επιπλέον το νερό διαθέτει περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου, αυτά έχουν την δυνατότητα να λειτουργήσουν ως πυρήνες ετερογενούς εναπόθεσης (heterogenous nucleation/deposition). Η ετερογενής εναπόθεση λαμβάνει χώρα μέσω της συμπλοκοποίησης των ιόντων σιδήρου με τα πυριτικά. Στη συνέχεια ακολουθεί περαιτέρω εναπόθεση νέων πυριτικών πάνω στα νεοσύστατα σύμπλοκα. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι στην αλκαλική περιοχή επιτυγχάνεται η αποτροπή του άμορφου πυριτικού άλατος, αλλά ταυτόχρονα ενισχύεται η εμφάνιση άλλων εξίσου δυσδιάλυτων αλάτων.

Μια άλλη προσέγγιση για την απομάκρυνση των πυριτικών αλάτων κατά την επεξεργασία νερού είναι η χρήση συνθετικών βασικών ανιοανταλλακτικών ρητινών [13]. Οι ρητίνες αυτές διαθέτουν έναν πολυμερικό σκελετό (matrix). Ο σκελετός αποτελείται από πολυστυρένιο, το οποίο διαθέτει σταυρωτές διακλαδώσεις με διβυνυλοβενζόλιο και οι λειτουργικές ομάδες ενώνονται με το πολυμερές με ομοιοπολικούς δεσμούς. Για την απομάκρυνση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιείται μια έντονα βασική ρητίνη σε υδροξυλιωμένη μορφή. Τα υδοξύλια που διαθέτει η ρητίνη στην επιφάνεια της ενισχύουν την επιλεκτικότητα της ως προς το άμορφο SiO_2 και μετέπειτα συμβάλλουν στον ιονισμό των μονομερών $Si(OH)_4$ προς $H_3SiO_3^-$. Στη συνέχεια τα πυριτικά απορροφούνται από την ρητίνη και τελικά απομακρύνονται Οι αντιδράσεις ανταλλαγής στις οποίες το SiO_2 δρα ως ασθενές οξύ είναι οι ακόλουθες:

$$\mathbf{H_3SiO_4^-{}_S + OH^-{}_R \Leftrightarrow H_3SiO_4^-{}_R + OH^-{}_S}$$

όπου R=ρητίνη και S=solution (κινητή φάση)

$$\mathbf{H_3SiO_4^-{}_S + Cl^-{}_R \Leftrightarrow H_3SiO_4^-{}_R + Cl^-{}_S}$$

Η ανιοανταλλακτική ρητίνη συνήθως αναγεννιέται με την προσθήκη καυστικού νατρίου (γενικότερα αλκάλια) όπως φαίνεται και παρακάτω:

$$\mathbf{H_3SiO_4^-{}_R + OH^-{}_S \Leftrightarrow H_3SiO_4^-{}_S + OH^-{}_R}$$

Η χρήση των βασικών ανιοανταλλακτικών ρητινών για την απομάκρυνση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, δεν χρησιμοποιείται ευρέως καθώς η εφαρμογή τους στα γεωθερμικά νερά οδηγεί σε μειωμένη απόδοση εξαιτίας της ανταγωνιστικής παρουσίας άλλων ανιόντων.

Άλλη μέθοδο για την απομάκρυνση του διοξειδίου του πυριτίου αποτελεί και η προσρόφηση του, μέσω οξειδίων του αργιλίου σε περίσσεια προς σχηματισμό συμπλόκων αργιλίου-πυριτικών [6]. Εκτενής έρευνα που έλαβε χώρα έδειξε ότι η αλουμίνα αποτελεί ένα εξαιρετικό προσροφητικό μέσο για τα μονοπυριτικά και μάλιστα

για την απομάκρυνση ενός mole μονοπυριτικού απαιτούνται 4 mole Al^{3+}, όταν οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 8 και 9. Τα ιόντα Al^{+3} μπορούν να λειτουργούν καταλυτικά και παρουσία κολλοειδούς SiO_2 και μάλιστα τότε απαιτούνται μικρότερες ποσότητες αργιλίου για την απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων. Προσεγγιστικά για απομάκρυνση 40 mole κολλοειδούς SiO_2, σε όξινο περιβάλλον απαιτείται περίπου 1 mole Al^{+3}.

Η δέσμευση και τελική απομάκρυνση του διαλυτού SiO_2 μπορεί να πραγματοποιηθεί και με την βοήθεια ιόντων σιδήρου. Αναλυτικότερα αυτό που γίνεται είναι συναρμογή των κολλοειδών σωματιδίων με πολυσθενή μεταλλικά κατιόντα, μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. Κατά την συναρμογή τα κολλοειδή σωματίδια φέρουν αρνητικό φορτίο εξαιτίας των ιονισμένων επιφανειακών σιλανομάδων που διαθέτουν, οι οποίες σε pH μεγαλύτερο του 7 είναι αρνητικά φορτισμένες.

$$Fe^{+3} + 3Si(OH)_4 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\ SiO_2 + 2H^+ + ½\ H_2$$

Ως προσροφητικό μέσο έχουν την δυνατότητα να λειτουργήσουν και σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου σε κοκκώδη μορφή (granular). Οι κόκκοι του SiO_2, οι οποίοι εισάγονται στο σύστημα κατά την επεξεργασία του νερού, δέχονται πάνω τους μονομερή $Si(OH)_4$. Τελικά όλα τα πυριτικά μονομερή και κοκκώδη απομακρύνονται με την βοήθεια αυξημένης ροής νερού.

Με την προσθήκη lime (μονοξείδιο του ασβεστίου) κατά την επεξεργασία νερού μπορεί να επιτευχθεί ισχυρή αποτροπή της απόθεσης του διοξειδίου του πυριτίου από τις μεταλλικές επιφάνειες [6]. Το lime για να λειτουργήσει με επιθυμητό, αποδοτικό τρόπο απαιτεί και την ύπαρξη άλατος μαγνησίου, αργιλίου ή ψευδαργύρου. Γίνεται κατανοητό ότι ακολουθεί καταβύθιση του αντίστοιχου πυριτικού άλατος το οποίο στην συνέχεια απομακρύνεται με διήθηση.

Ολοκληρώνοντας τις μεθόδους απομάκρυνσης του άμορφου SiO_2 κατά την επεξεργασία του νερού, σε αυτές επιπλέον ανήκουν και οι φυσικές προσεγγίσεις όπως η χρήση υπερήχων. Αυτές οι μέθοδοι στοχεύουν μόνο στο τελικό αποτέλεσμα της αποτροπής της εναπόθεσης των πυριτικών αλάτων και αδυνατούν να ερμηνεύσουν τον τρόπο παρεμπόδισης της καθίζησης.

1.6 Διαλυτότητα του SiO_2

Η διαλυτότητα σχετιζόμενη άμεσα με τις μορφές του διοξειδίου του πυριτίου αρχίζει να εμφανίζει διαφορετικές τάσεις καθώς γίνεται η μετάβαση από τις δομές που διαθέτουν έντονη κρυσταλλική διαμόρφωση σε αυτές που χαρακτηρίζονται άμορφες. Το SiO_2 σε κρυσταλλική μορφή παρουσιάζει διαλυτότητα σε εύρος τιμών κάτω από 10ppm. Η άμορφη κατάσταση είναι αυτή που συνοδεύεται από την υψηλότερη διαλυτότητα και εμφανίζει τιμές από 10ppm ως 160ppm. Η κρυσταλλική μορφή την οποία διαθέτει ο χαλαζίας, ο κρυστοβαλίτης και ο τριδιμίτης, εμφανίζει την μικρότερη διαλυτότητα από ότι εμφανίζει οποιαδήποτε άλλη μη κρυσταλλική μορφή του διοξειδίου του πυριτίου.

Κατά την διαλυτοποίηση του SiO_2 και των πυριτικών αλάτων του πραγματοποιείται μια σειρά από χημικές αντιδράσεις και επιπλέον λαμβάνουν χώρα αρκετές χημικές ισορροπίες. Η βασική αντίδραση που περιγράφει την υδρόλυση των δεσμών πυριτίου με το οξυγόνο είναι η ακόλουθη:

$$SiO_{2(s)} + 2H_2O \rightarrow Si(OH)_4$$

Παράγωγο της υδρόλυσης του κρυσταλλικού και άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι το πυριτικό οξύ $Si(OH)_4$ [6]. Άλλες ονομασίες με τις οποίες συναντάται το πυριτικό οξύ είναι μονομερές πυριτικό οξύ ή ορθοπυριτικό οξύ ή μονοπυριτικό. Στην συγκεκριμένη ένωση συγκαταλέγεται ένα άτομο πυριτίου και τέσσερα υδροξύλια, τα οποία τοποθετούνται στις κορυφές του τετραέδρου, σύμφωνα με την τετραεδρική δομή που διαθέτει. Το μονομερές πυριτικό οξύ χαρακτηρίζεται ως ασθενές οξύ και οι σταθερές ιονισμού του είναι pKa 9.9, 11.8 και12.

Το ορθοπυριτικό οξύ πέρα από τον σχηματισμό του κατά την υδρόλυση του διοξειδίου του πυριτίου, εμφανίζεται στα φυσικά νερά ως προϊόν της διαλυτοποίησης πυριτικών πετρωμάτων και πυριτικών αλάτων όπως είναι ο Αλβίτης.

$$2NaAlSi_3O_{8(s,\text{Αλβίτης})} + 2H^+ + 9H_2O \Leftrightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s,\ \text{καολινίτης})} + 4Si(OH)_4 + 2Na^+$$

Στην παραπάνω αντίδραση το ορθοπυριτικό οξύ παράγεται σε καθαρή μορφή. Όμως και ο καολινίτης ως προϊόν της αντίδρασης, αντιδρώντας με κατιόντα του υδρογόνου συμβάλλει στην περαιτέρω παραγωγή πυριτικού οξέος.

$Al_2Si_2O_5\ (OH)_{4\ (s,\ \text{καολινίτης})} + 6H^+ \Leftrightarrow 2Al^{+3} + 2Si(OH)_4 + H_2O$

Ανεξάρτητα την πηγή προελεύσεως και την αντίδραση σχηματισμού του, το πυριτικό οξύ για να καταφέρει να οδηγήσει σε επιθυμητά διαλυτά πυριτικά είδη χρειάζεται να ακολουθήσει κάποια από τις ακόλουθες ισορροπίες:

$$Si(OH)_4 \Leftrightarrow [SiO(OH)_3]^- + H^+$$

$$Si(OH)_4 \Leftrightarrow [SiO_2(OH)_2]^{2-} + 2H^+$$

$$2Si(OH)_4 \Leftrightarrow Si_2O(OH)_6 + H_2O$$

$$2Si(OH)_4 \Leftrightarrow [Si_2O_2(OH)_5]^- + H^+ + H_2O$$

$$2Si(OH)_4 \Leftrightarrow [Si_2O_3(OH)_4]^{2-} + 2H^+ + H_2O$$

Εικόνα 1.6

Από αυτά τα πυριτικά είδη, το επικρατέστερο είδος στα φυσικά νερά με τιμή του pH μικρότερη του 9.00, είναι το μονοπυριτικό $Si(OH)_4$.

Για την κινητική του φαινομένου της διαλυτότητας στο σύστημα του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου υπό κανονικές συνθήκες, τα πιο πρόσφατα μοντέλα έχουν αρχίσει να επιβεβαιώνονται με μεγαλύτερη ευκολία. Το σίγουρο βάσιμο στοιχείο για την εκτίμηση του ρυθμού διαλυτότητας με σχετικά υψηλή ακρίβεια μέσω πειραματικών μοντέλων, είναι η χρήση παραμέτρων των μοντέλων, οι οποίες αναφέρονται όχι μόνο στα πρωταρχικά στάδια της διαδικασίας της διαλυτοποίησης αλλά και στην ολική συμπεριφορά κατά την διαλυτοποίηση του SiO_2 [14].

1.7 Παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου

Για ένα αρκετά ασταθές σύστημα όπως είναι αυτό του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, είναι αναγκαία η κατανόηση των παραμέτρων που επηρεάζουν άμεσα την σταθερότητα της κατάστασης του.

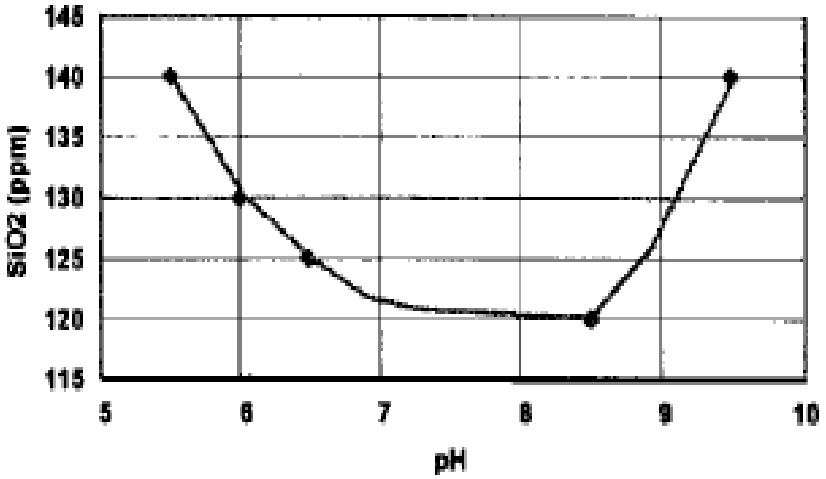
Βασικότερος από τους δραστικούς παράγοντες είναι το pH. Μόνο σε υψηλές τιμές του pH μπορεί να δημιουργηθεί το κατάλληλο αλκαλικό περιβάλλον που ενισχύει την τάση της διαλυτότητας. Το εύρος των τιμών στο οποίο κυμαίνεται το pH επιδρά καθώς είναι καθοριστικό για τον πολυμερισμό και τον ιονισμό του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου. Αναλυτικότερα για την περιοχή 6.5 ως 8.5 του pH, η διαλυτότητα διατηρείται σχεδόν σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα αφού τα διαλύματα είναι ελαφρώς ιονισμένα [5].

Σε υψηλότερες τιμές του pH, όταν αυτό προσεγγίζει τιμές στο εύρος 9 ως 10.7, η διαλυτότητα εμφανίζει αισθητή αύξηση. Η ανοδική τάση της διαλυτότητας οφείλεται στο γεγονός ότι στο εύρος των αλκαλικών τιμών του pH αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού του μονοπυριτικού οξέος, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με την στερεή φάση. Τελικά μέσα στο διάλυμα συνυπάρχουν τα μονομερή πυριτικά αλλά και τα νεοσχηματιζόμενα πυριτικά ιόντα που προκύπτουν από τον ιονισμό, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις [6].

$$(SiO_2)_n + 2H_2O \Leftrightarrow Si(OH)_4 + (SiO_2)_{n-1}$$

$$Si(OH)_4 + OH^- \Leftrightarrow H_3SiO_4^- + H_2O$$

Μεταβαίνοντας σε τιμές του pH υψηλότερες από την τιμή 10.7, αυτό που λαμβάνει χώρα είναι η μετατροπή της στερεής φάσης του άμορφου SiO_2 προς σχηματισμό μόνο διαλυτών πυριτικών μορφών. Σταδιακά λοιπόν η στερεή φάση που βρίσκεται στην ισορροπία ελαχιστοποιείται.



Εικόνα 1.7: Διακύμανση διαλυτότητας ολικού SiO_2 (σε όλες τις μορφές) συναρτήσει του pH.

Βασικό παράγοντα επίσης για την διαλυτότητα του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου αποτελεί και η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση στην διαλυτότητα του SiO_2. Γενικότερα το SiO_2 αποτελεί ένα άλας κανονικής διαλυτότητας από την στιγμή που διαλύεται ευκολότερα όταν πραγματοποιείται άνοδος στην θερμοκρασία.

Η μετάβαση σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε συνδυασμό με υψηλές πιέσεις οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά διαλυτού SiO_2. Η παρακολούθηση της τάσης της διαλυτότητας του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου υπό υδροθερμικές συνθήκες εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς ευρύτερος στόχος είναι η εφαρμογή του σε βιομηχανικές μονάδες ψυκτικού νερού [15].

Το μέγεθος της επιφάνειας των σωματιδίων του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου συνδέεται άμεσα με την διαλυτότητα του. Όσο μεγαλύτερη επιφάνεια καλύπτουν τα σωματίδια του SiO_2 τόσο μεγαλύτερη διαλυτότητα λαμβάνει χώρα. Η αύξηση της διαλυτότητας που προκαλείται από την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων επιβεβαιώνεται σχεδόν από όλα τα πειραματικά μοντέλα, στα οποία λαμβάνεται πάντα ως παράμετρος η επιφάνεια που εκτίθεται [16]. Επιπλέον η διαλυτότητα εμφανίζει ανοδική τάση όταν η διάμετρος των σωματιδίων είναι μικρή. Αντίθετα στα σωματίδια που διαθέτουν μεγάλη διάμετρο η διαλυτότητα κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα, καθώς τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι περισσότερο ενυδατωμένα εσωτερικά με παγιδευμένες σιλανομάδες [5]. Άρα και ο βαθμός ενυδάτωσης επηρεάζει την

διαλυτότητα, όταν πρόκειται για ενυδατωμένες μορφές διοξειδίου του πυριτίου. Μεγαλύτερος βαθμός ενυδάτωσης συμβάλλει σε μείωση της διαλυτότητας.
Στους παράγοντες που επιδρούν στην διαλυτότητα του άμορφου SiO_2 συγκαταλέγεται και η αλατότητα (salinity). Αυξημένη συγκέντρωση του άλατος στο νερό συμβάλλει στην μείωση της διαλυτότητας [17].

1.7.1 Επίδραση πειραματικών συνθηκών στην διαλυτότητα του κολλοειδούς SiO_2

Γενικότερα η έρευνα και παρακολούθηση της διαλυτότητας του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου συνδέεται με υδατικά διαλύματα. Όσον αφορά τους μη υδατικούς διαλύτες όπως είναι οι οργανικοί, κάποιοι από αυτούς μπορούν να συμβάλλουν στην διαλυτοποίηση του SiO_2, μόνο όμως υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Σε ουδέτερες συνθήκες οι οργανικοί διαλύτες λόγω μικρής περιεκτικότητας σε νερό αδυνατούν να διαλύσουν το SiO_2 [5].

Επιπλέον ένας άλλος παράγοντας που συνδέεται αναλογικά με την διαλυτότητα του SiO_2 είναι ο παράγοντας χρόνος. Όταν η διαδικασία της διαλυτοποίησης του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου διαρκεί μεγάλο χρονικό διάστημα, τότε παρατηρείται αυξημένη μετατροπή του σε διαλυτό SiO_2. Το χρονικό διάστημα ανάλογα τις συνθήκες κυμαίνεται από λίγες ώρες ως μερικούς μήνες.

Συνοψίζοντας, με το σύστημα του SiO_2 αποτελεί ένα αρκετά ασταθές σύστημα. Η αστάθεια του πηγάζει από την αυξημένη κινητικότητα του. Οποιαδήποτε εξωτερική παρεμβολή μπορεί να το επηρεάσει όπως επίσης και οι δειγματοληψίες που πραγματοποιούνται σε τακτικά χρονικά διαστήματα, συμβάλλουν στην αύξηση της αστάθειας του και σε μείωση της διαλυτότητας. Αντίθετα σε συστήματα (με τις ίδιες προδιαγραφές και συνθήκες), στα οποία τέτοιες παρεμβολές αποφεύγονται, οι ποσότητες διαλυτού SiO_2 είναι υψηλότερες.

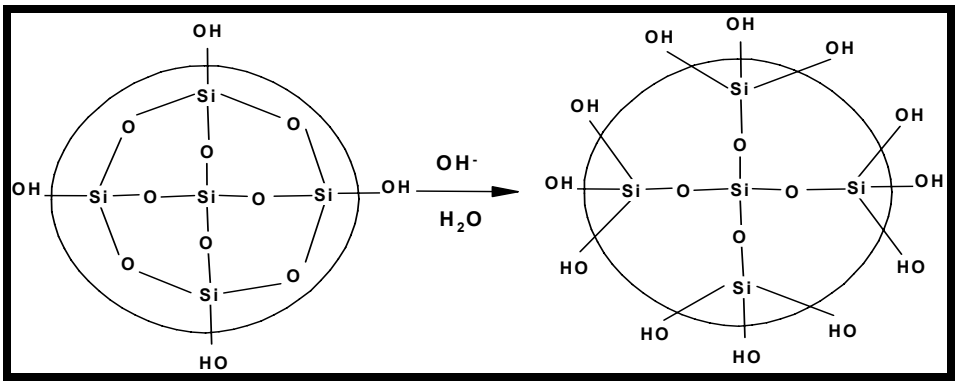
Η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην διαλυτότητα του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, αποτελεί ένα αμφιταλαντευόμενο θέμα. Σε κάποιες από τις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί αναφέρεται ότι ο ρυθμός ανάδευσης δεν επηρεάζει την διαλυτότητα, οπότε λαμβάνεται ως ανεξάρτητος παράγοντας [14]. Σε άλλες έρευνες η έλλειψη

ικανοποιητικής επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων αποδίδεται στον διαφορετικό ρυθμό ανάδευσης των διαλυμάτων. Συνεπώς σε αυτές τις έρευνες ο ρυθμός ανάδευσης θεωρήθηκε και χαρακτηρίστηκε μεταβλητός παράγοντας.

Οι προσπάθειες τώρα επικεντρώνονται στην εύρεση μοντέλων που θα συνδέουν την διαλυτότητα με τον ρυθμό ανάδευσης, μέσω των οποίων θα εξακριβωθεί ο ρόλος του συγκεκριμένου παράγοντα.

1.8 Πιθανός μηχανισμός διαλυτοποίησης κολλοειδούς SiO_2

Όσον αφορά τον ακριβή μηχανισμό της διαλυτοποίησης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου σε αλκαλικό περιβάλλον δεν έχει εξακριβωθεί ακόμα. Το μόνο που μπορεί να επιβεβαιωθεί με ακρίβεια είναι η καταλυτική δράση των ιόντων υδροξυλίου στα πλαίσια του μηχανισμού. Η πιο βάσιμη και ικανοποιητική ερμηνεία της διαλυτοποίησης στηρίζεται στην υπόθεση ότι σε αλκαλικό περιβάλλον πραγματοποιείται προσβολή από τα ιόντα υδροξυλίου στα επιφανειακά, τετραεδρικά κέντρα του πυριτίου, τα οποία ανήκουν στις αποπρωτονιομένες σιλανομάδες ($\equiv$Si-O$^-$). Τα πυριτικά κέντρα τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό περιβάλλον είναι ανενεργά καθώς περιβάλλονται από ένα πλέγμα σωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου. Η προσβολή των υδροξυλιόντων στα επιφανειακά πυρίτια οδηγεί στον σχηματισμό δεσμών Si –OH και συμβάλλει στην σταδιακή ρήξη του δικτύου Si-O που συνδέει τα επιφανειακά πυρίτια με τα εσωτερικά. Άμεσο αποτέλεσμα είναι να εκτίθενται νέες επιφανειακές ομάδες του πυριτίου, οι οποίες είναι δεκτικές σε περαιτέρω νέα προσβολή.



Σχήμα 1.4

Στον συγκεκριμένο μηχανισμό διαλυτοποίησης του άμορφου SiO_2, το βασικό – κρίσιμο σημείο είναι η ρήξη των δεσμών Si – O –Si.(σχήμα 1.4). Το σπάσιμο αυτών των δεσμών λαμβάνει χώρα ως φυσική απόρροια των προηγούμενων βημάτων του μηχανισμού και τελικά οδηγεί σε σταδιακή αποσυναρμολόγηση της δομής του πυριτικού άλατος. Ο παραπάνω μηχανισμός συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την κινητική και τον μηχανισμό διαλυτοποίησης του φορστερίτη (forsterite). Το ενδιαφέρον της συγκεκριμένης μελέτης εστιάζεται στο γεγονός ότι είναι βάσιμο, άρα και αρκετά πιθανό, ο μηχανισμός διαλυτοποίησης του φορστερίτη σε pH>9 και σε θερμοκρασία 25°C, να είναι αντίστοιχος με αυτόν της διαλυτοποίησης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου [18].

Σύμφωνα με αυτήν την υποθετική αλλά καλά εδραιωμένη ερμηνεία, μπορεί να εξηγηθεί η επιλογή κατάλληλων χημικών ενώσεων ως διαλυτοποιητές, οι οποίοι διαθέτουν ισχυρές ανιοντικές ομάδες στα μόρια τους. Τέτοιου είδους ομάδες, όπως είναι $-COO^-$ και $–PO_3^{2-}$, πιθανόν να δρουν με τα κέντρα πυριτίου του άμορφου SiO_2 με τρόπο ανάλογο με αυτόν των υδροξυλιόντων. Τόσο οι καρβοξυλικές όσο και οι φωσφονικές ομάδες είναι αρνητικά φορτισμένες και διαθέτουν την ικανότητα προσβολής στον δεσμό Si-o-Si. Βέβαια πρόκειται για ομάδες με διαφορετικό βαθμό ανιοντικού φορτίου και μεγαλύτερου μεγέθους συγκριτικά με τα υδροξυλιόντα. Στα πιθανά προϊόντα που δημιουργούνται κατά την προσβολή των ανιοντικών ομάδων στα πυριτικά κέντρα, ανήκει ο σχηματισμός πυριτικών εστέρων της μορφής $R\text{-}C(O)O\text{-}SiO_x$[19].

1.9 Καθιερωμένοι μέθοδοι απομάκρυνσης ιζήματος SiO_2 από μεταλλικές επιφάνειες

Στις μονάδες επεξεργασίας ψυκτικού νερού μέχρι τώρα εφαρμόζονται δυο μέθοδοι απομάκρυνσης των ιζημάτων του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, τα οποία έχουν εναποτεθεί πάνω σε επιφάνειες του εξοπλισμού. Αυτές οι μέθοδοι είναι η μηχανική και η χημική.

Κατά τον μηχανικό καθαρισμό το ίζημα απομακρύνεται μηχανικά είτε με τρίψιμο των επιφανειών με λαστιχένιες βούρτσες είτε με αμμοβολή. Πρόκειται για μια επίπονη μέθοδο καθώς η λείανση των επιφανειών μέχρι την τελική απομάκρυνση του ιζήματος απαιτεί έντονη προσπάθεια από το ανθρώπινο δυναμικό, το οποίο μάλιστα εκτίθεται για

μεγάλο χρονικό διάστημα στις επιβλαβείς ουσίες που υπάρχουν μέσα στο ψυκτικό σύστημα. Επιπλέον αυτός ο τρόπος απομάκρυνσης καθιστά δύσκολη την προσέγγιση και απομάκρυνση ιζήματος, το οποίο έχει εναποτεθεί σε απρόσιτα σημεία των επιφανειών. Η άσκηση ισχυρής μηχανικής δύναμης για την απομάκρυνση του ιζήματος, συνοδεύεται από ουσιαστικές απώλειες ποσοτήτων μετάλλου (metal loss) του εξοπλισμού καθιστώντας επιτακτική την περαιτέρω αντικατάσταση τμημάτων του με καινούρια.

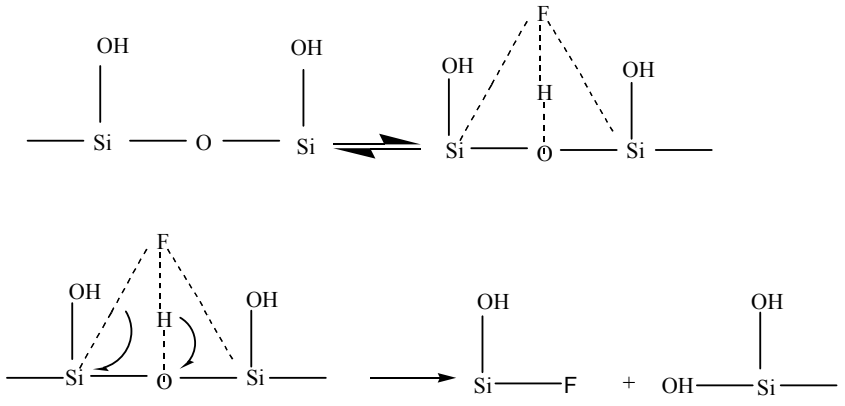
Όσον αφορά την χημική μέθοδο, στην βιομηχανία το μοναδικό αποδεκτό χημικό πρόσθετο, το οποίο έχει καθιερωθεί για χημικούς καθαρισμούς του διοξειδίου του πυριτίου είναι το διφθοριούχο αμμώνιο με χημικό τύπο $NH_4.HF_2$. Η επιτυχής διαλυτοποίηση του SiO_2 στηρίζεται στην παραγωγή του HF κατά την προσθήκη του $NH_4.HF_2$ σε υδροχλωρικό οξύ [1].

$$NH_4.HF_2 + HCl \rightarrow NH_4Cl + 2HF$$

Ακολουθεί προσβολή του παραγόμενου HF πάνω στο SiO_2, οπότε σχηματίζεται ένα περισσότερο διαλυτό φθοροπυριτικό οξύ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την διαλυτοποίηση των πυριτικών αλάτων από το HF είναι εντελώς στοιχειομετρικές. Όσον αφορά δε τον γενικότερο μηχανισμό δράσης του διφθοριούχου αμμωνίου ως διαλυτοποιήτης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, στις σχετικές μελέτες αναφέρεται ότι η διαλυτοποίηση στηρίζεται κυρίως στην προσβολή που πραγματοποιείται από το HF και όχι από τα ιόντα F^- και HF_2^- [20]. Όπως επίσης η πιο ικανοποιητική ερμηνεία για την δράση του υδροφθορίου είναι ότι προσβάλλει τα επιφανειακά πυριτικά κέντρα του πλέγματος (εικόνα 1.8) και όχι τα επιφανειακά υδροξύλια, ούτε επίσης λαμβάνει χώρα κάποιος μηχανισμός αντικατάστασης των υδροξυλίων.



Εικόνα 1.8: Μηχανισμός διαλυτοποίησης άμορφου SiO2 παρουσία διφθοριούχου αμμωνίου

Το διφθοριούχο αμμώνιο που αποτελεί μια χημική ένωση μεγάλης επικινδυνότητας, λειτουργεί ως καλός χημικός διαλυτοποιητής του SiO_2, μόνο σε συνθήκες όπου η τιμή του pH έχει καθοριστεί στο 4. Ακριβώς επειδή η χαμηλή τιμή του pH συνοδεύεται από αρκετά προβλήματα στα πλαίσια της διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών, είναι επιτακτική η ανάγκη της αντικατάστασης του $NH_4.HF_2$ από πράσινα χημικά πρόσθετά, τα οποίο ενισχύουν την διαλυτοποίηση του κολλοειδούς SiO_2 σε ηπιότερες και ασφαλέστερες συνθήκες.

1.10 Πράσινες ενώσεις

Χημικά πρόσθετα, τα οποία χαρακτηρίζονται πράσινα, είναι ιδιαιτέρως επιθυμητά. Ο χαρακτηρισμός 'πράσινα' αναφέρεται σε χημικές ενώσεις που βιοαποικοδομούνται σε προϊόντα αβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αυτών των ενώσεων είναι ανανεώσιμα, αλλά και οι διεργασίες που απαιτούνται λαμβάνουν χώρα με την κατανάλωση όσο το δυνατόν περιορισμένων ποσοτήτων ενέργειας, οι οποίες προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές. Γενικότερα οι

τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των πράσινων ενώσεων είναι ασφαλείς και ήπιες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

1.11 Φασματοφωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού των μολυβδοπυριτικών

Για την επίτευξη του συγκεκριμένου ερευνητικού στόχου απαραίτητη ήταν η συχνή μέτρηση των ποσοτήτων διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου. Η καθιερωμένη μέθοδος για τις μετρήσεις διαλυτού SiO_2 είναι η φασματοφωτομετρική μέθοδος των μολυβδοπυριτικών.

Κατά την φασματοφωτομετρική μέθοδο απαιτείται η προσθήκη τριών αντιδραστηρίων στα δείγματα, τα οποία εξετάζονται για την περιεκτικότητα τους σε διαλυτό διοξείδιο του πυριτίου. Η αρχική προσθήκη του μολυβδαινικού αμμωνίου και του υδροχλωρικού οξέος οδηγεί σε αντίδραση των MoO_4^- με τα πυριτικά. Η συγκεκριμένη αντίδραση οδηγεί σε παραγωγή κίτρινου χρώματος των διαλυμάτων. Είναι πιθανόν στα διαλύματα να υπάρχουν και φωσφορικά ιόντα, τα οποία αντιδρώντας και αυτά με τα MoO_4^- οδηγούν στην παραγωγή κίτρινου χρώματος. Για αυτόν τον λόγο μετά την πάροδο 10 λεπτών στα διαλύματα γίνεται προσθήκη οξαλικού οξέος με σκοπό την διάσπαση των μολυβδοφωσφορικών συμπλόκων και την εξάλειψη της παρεμβολής στο χρώμα που προκαλούν. Η προσθήκη του οξαλικού οξέος δεν επηρεάζει τα μολυβδοπυριτικά ιόντα που έχουν σχηματιστεί. Μετά την πάροδο 2 λεπτών από την προσθήκη του οξαλικού οξέος λαμβάνει χώρα η φασματοφωτομετρική μέτρηση της ένταση του χρώματος σε μήκος κύματος 452 nm. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των πυριτικών.

Η φασματοφωτομετρική μέθοδος ουσιαστικά στηρίζεται στην ποσοτική μέτρηση της ένταση του χρώματος. Τα πυριτικά ιόντα, τα μονομερή και διμερή πυριτικά, τα οποία αντιδρώντας παράγουν το σύμπλοκο κίτρινου χρώματος, χαρακτηρίζονται ως ενεργά. Αντίθετα το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου που δεν αντιδρά καθόλου με τις ενώσεις του αναλυτικού test χαρακτηρίζεται ως μη ενεργό.

1.12 Φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT IR)

Η φασματοφωτομετρία υπερύθρου χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό δομής και για ταυτοποίηση ενώσεων. Η χρήση της για ποσοτική ανάλυση είναι περιορισμένη [21,22].

Το φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier είναι σχεδιασμένο να λειτουργεί στην υπέρυθρη περιοχή. Το FT IR αποτελεί ένα πολυπλεκτικό όργανο. Αναλυτικότερα αποτελεί μια μονοδιαυλική συσκευή στην οποία μεταφέρονται και συλλέγονται συγχρόνως όλες οι συνιστώσες της απόκρισης του αναλυτικού οργάνου. Η υπέρυθρη ακτινοβολία υφίσταται το φαινόμενο της συμβολής με την βοήθεια ενός συμβολόμετρου Michelson. Το συμβολόμετρο αποτελείται από ένα διαιρέτη ακτινοβολίας και δυο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους. Το ένα κάτοπτρο είναι ακίνητο ενώ το άλλο κινείται με την βοήθεια εμβόλου. Η διαμορφωμένη (λόγω συμβολής) υπέρυθρη ακτινοβολία διέρχεται από την κυψελίδα δείγματος και ανιχνεύεται από ένα αερικό κύτταρο. Ουσιαστικά η λειτουργία του οργάνου στηρίζεται στον διαμοιρασμό της ακτινοβολίας της πηγής σε δυο δέσμες, των οποίων το μήκος της οπτικής διαδρομής μπορεί να μεταβάλλεται περιοδικά για να παραχθεί το συμβολόγραμμα. Η επεξεργασία των δεδομένων για την αποκωδικοποίηση του σήματος πραγματοποιείται με μετασχηματισμό Fourier, με την βοήθεια υπολογιστή. Τελικά λαμβάνεται ένα τυπικό φάσμα IR, στο οποίο παρουσιάζεται η % απορρόφηση συναρτήσει του μήκους κύματος .

Η χρήσιμη περιοχή του IR είναι από 4000cm^{-1} ως τα 400cm^{-1}. Στην περιοχή αυτή τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης μικρού εύρους. Τα μόρια απορροφούν ενέργεια όταν η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που δέχονται είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο δονητικών συχνοτήτων. Σε κάθε συχνότητα ακτινοβολίας που απορροφάται από τα μόρια, αντιστοιχούν προκαθορισμένες μοριακές κινήσεις, οπότε μελετώντας ένα φάσμα IR η ερμηνεία των κινήσεων των μορίων είναι πλέον δυνατή.

1.13 Όργανα και Υλικά

Τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων αλλά και για τις μετρήσεις του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου ήταν τα εξής:

Όργανα

1. Η λήψη μετρήσεων ενεργού – διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου έγινε με το φασματοφωτόμετρο DR/890 (πρόγραμμα 89) της εταιρείας HACH. Η λειτουργία του μηχανήματος στηρίζεται στην μέτρηση απορρόφησης του δείγματος σε μήκος κύματος ίσο με 452 nm.
2. Για την λήψη φασμάτων IR χρησιμοποιήθηκε το FT- IR Perkin - Elmer FT 160.
3. Η φυγοκέντρηση διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε σε φυγόκεντρο Suprafuge 22 της εταιρείας Heraus.
4. Για την λήψη φασμάτων UV χρησιμοποιήθηκε όργανο της εταιρείας SLM Aminco, μοντέλο DW 2000.

Αντιδραστήρια – Υλικά

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν όπως επίσης και οι εταιρείες που τα παρασκευάζουν ή τα παραχώρησαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.1

Εταιρεία	Αντιδραστήριο
ΕΜ	Πυριτικό αλάτι νατρίου
	Μολυβδαινικό αμμώνιο
	Οξαλικό οξύ

	Υδροξείδιο του νατρίου
	Υδροχλωρικό οξύ (37 %)
	Κιτρικό οξύ (άνυδρο)
	Οξικό οξύ
Degussa	Aerosil 200 (μοριακού βάρους 60,08)
Fluka	Βρωμιούχο κάλιο
Fischer	Διφθοριούχο αμμώνιο
Lancaster	1,2,3,4 βουτανοτετρακαρβοξυλικό οξύ
Great lakes	Bellasol S40 (40 %)
Borax	Μεταβορικό άλας του νατρίου
	Φθοριούχο αμμώνιο (97 %)
	Τετραφθοροβορικό νάτριο
	5 καρβοξυλο, βενζοτριαζόλη
	Διεθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ
	3,4 Διυδροξυβενζοϊκό οξύ
	L- Ιστιδίνη
	Ιμινοδιοξικό οξύ
	Μηλικό οξύ
	N-(φωσφονομεθυλο) ιμινοδιοξικό οξύ
	Πολυμερές πολυακρυλικού οξέος (μοριακού βάρους 2000)
	L- φαινυλαλανίνη
	Na_4EDTA
	Dopamine Hydrochloride
	Πολυμερές καρβομεθοξυ-ινουλίνης, 25 % w/w (DEQUEST PB11615, CMI)
	2 phosphonobutane -1,2,4- tricarboxylic acid) 50 % w/w (DEQUEST 7000,PBTC)

	1-Hydroxyethylene-1,1,-diphosphonic acid 60 % w/w (DEQUEST 2010, HEDP)
	Amino tri (methylene-phosphonic acid) 50 % w/w (DEQUEST 2000, ATMP)
	Diethylenetriaminepenta (methylenephosphonic acid), pentasodium salt 25 % w/w (DEQUEST 2066, DTPMPA)
	Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), potassium salt 23% w/w (DEQUEST 2054, K6HDTMP)
	Ethylene diamine tetra(methylene phosphonic acid), pentasodium salt 25% w/w (DEQUEST 2046, Sodium EDTMPA)
Genesys	Genesol 40
Polysciences	Poly (ethyleneimine)

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν απιονισμένο.

Τα μεταλλικά κουπόνια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή προσομοιώσεων (Κεφάλαιο 3) είναι προϊόντα της εταιρείας Nalco Europe BV.

2. Διαλυτοποίηση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου παρουσία χημικών πρόσθετων

2.1 Εισαγωγή

Η διαλυτοποίηση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου παρουσία χημικών πρόσθετων αποτελεί μέχρι σήμερα ένα θέμα που συνοδεύεται από πολλά ερωτήματα. Ειδικότερα για την επιλογή των κατάλληλων χημικών πρόσθετων που δρουν ως διαλυτοποιητές του άμορφου SiO_2, τα στοιχεία που έχουν γνωστοποιηθεί και τα αποτελέσματα που έχουν επιβεβαιωθεί είναι περιορισμένα σε αριθμό.

Η πρωταρχική επιλογή χημικών ενώσεων ως διαλυτοποιητές δεν κατευθύνεται προς μια συγκεκριμένη ομάδα χημικών πρόσθετων. Λαμβάνοντας όμως υπόψη το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο στηρίζεται η διαδικασία της διαλυτοποίησης του άμορφου SiO_2, όπως επίσης και τα στοιχεία που είναι γνωστά για τον πιθανό μηχανισμό της διαδικασίας οι επιλογές περιορίζονται σε έναν συγκεκριμένο αριθμό ομάδων χημικών ενώσεων. Αναλυτικότερα η πιθανή αποτελεσματική δράση των ανιοντικών ομάδων στην τάση διαλυτοποίησης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, σύμφωνα με τις αναφορές που έχουν λάβει χώρα για τον πιθανό μηχανισμό, παραπέμπει σε χρήση ενώσεων που διαθέτουν καρβοξυλικές, φωσφονικές ή άλλες ισχυρά ανιοντικές ομάδες.

Επίσης βάσει παλαιότερων αναφορών [23], ενώσεις που περιέχουν στο μόριο τους τον κατεχολικό δακτύλιο αποτελούν πολύ καλούς διαλυτοποιητές του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Η αλληλεπίδραση του οργανικού κατεχολικού υποκαταστάτη με τα μόρια του άμορφου SiO_2 είναι αρκετά ισχυρή ώστε να οδηγήσει στον σχηματισμό συμπλόκου της μορφής SiL_3^{2-}. Στα φυσικά νερά τέτοιου είδους σύμπλοκα δημιουργούνται κατά την πρόσδεση των πυριτικών στις πλευρές της οργανικής ένωσης που διαθέτει τις ορθο-διφαινολικές ομάδες. Στην νεοσχηματιζόμενη ένωση, το πυρίτιο όπως αποδείχτηκε με λήψη φάσματος ^{29}Si-NMR συναρμόζεται με οκταεδρικό τρόπο.

Χαρακτηριστικές ορθο-διφαινολικές ενώσεις, οι οποίες ενισχύουν τον βαθμό διαλυτοποίησης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι η πυροκατεχολή και το γαλλικό οξύ. Η αύξηση των ποσοτήτων διαλυτού SiO_2 παρουσία τέτοιων οργανικών

διαλυτοποιητών, λαμβάνει χώρα σε αλκαλικό περιβάλλον και σε θερμοκρασία δωματίου (25°C). Ειδικότερα για την πυροκατεχόλη όπως αποδεικνύεται πειραματικά, η στοιχειομετρία που απαιτείται για διαλυτοποίηση 1 mole SiO_2 σε pH=10 ως 11 είναι η εξής:

$$SiO_2 + 4 \text{ πυροκατεχόλη} \rightarrow \text{ υδατοδιαλυτό σύμπλοκο}$$

Επίσης από τα πειραματικά δεδομένα διαπιστώνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της πυροκατεχόλης συμβάλλει στην αύξηση της διαλυτότητας του SiO_2, όχι όμως με γραμμικό τρόπο [24].

Γενικότερα αν και η πυροκατεχόλη συμβάλλει σε αύξηση του βαθμού της διαλυτοποίησης του άμορφου SiO_2, η χρήση της δεν ενδείκνυται καθώς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην οξείδωση σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον. Η οξείδωση της πυροκατεχόλης προκαλεί την εμφάνιση σκούρων χρωμάτων στα διαλύματα εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την λήψη σωστών μετρήσεων. Προκειμένου να μην λάβει αποχρωματισμός των διαλυμάτων κατά την προσθήκη της, πρέπει να παρθεί ένας αριθμός προφυλάξεων και να ακολουθηθεί μια εκτεταμένη και χρονοβόρα διαδικασία, καθιστώντας την χρήση της πυροκατεχόλης μη πρακτική και δύσκολη.

2.2 Σκοπός

Τα πειράματα που περιγράφονται διεξοδικά στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιήθηκαν με στόχο την διερεύνηση της συμπεριφοράς συγκεκριμένων ομάδων χημικών ενώσεων ως διαλυτοποιητές άμορφου SiO_2 τύπου Aerosil 200. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συμβάλλουν στην παρακολούθηση της τάσης διαλυτοποίησης των χημικών πρόσθετων. Βαθύτερος στόχος των πειραμάτων είναι η εύρεση χημικών πρόσθετων, τα οποία πέρα από καλοί διαλυτοποιητές του άμορφου SiO_2 θα συγκαταλέγονται και στις "πράσινες" ενώσεις .

2.3 Πειραματική πορεία

2.3.1Παρασκευή διαλυμάτων

Διαλύματα για το αναλυτικό test προσδιορισμού της συγκέντρωσης διαλυτού SiO_2

(α) Παρασκευή μολυβδαινικού αμμωνίου με διάλυση 10g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ x $4H_20$ σε 90 ml νερού. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με τη βοήθεια NaOH σε τιμή εύρους 7-8 προκειμένου να αποφευχθεί η καταβύθιση κρυστάλλων και στην συνέχεια το διάλυμα αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100ml.

(β) Παρασκευή υδροχλωρικού οξέος 1+1 με ανάμιξη συγκεκριμένου όγκου HCl (50 ml) 37 %, σε ίσο όγκο νερού (50 ml).

(γ) Διάλυση 8.75 g οξαλικού οξέος ($H_2C_2O_4$ X $2H_2O$) σε τελικό όγκο 100ml.

Διαλύματα προς ανάλυση

Αρχικά παρασκευάζεται μια σειρά αιωρημάτων με διάλυση 0.05g Aerosil 200 (500ppm) σε 100ml νερό (nanopure). Τα αιωρήματα τοποθετούνται σε πλαστικά δοχεία. Σε ένα από τα διαλύματα της σειράς δεν γίνεται περαιτέρω προσθήκη χημικού διαλυτοποιητή του SiO_2 και το διάλυμα χαρακτηρίζεται ως control. Στα υπόλοιπα διαλύματα προστίθεται προκαθορισμένη ποσότητα της επιλεγμένης χημικής ένωσης (από 2000 ως 16000ppm), η οποία θα συνεισφέρει στην διαλυτοποίηση του κολλοειδούς SiO_2. Σε κάποιες περιπτώσεις η χημική ένωση δεν διαλύεται εύκολα μέσα στο διάλυμα, γι' αυτό γίνεται προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH ή το διάλυμα θερμαίνεται υπό ήπιες συνθήκες, οπότε λαμβάνει χώρα η διάλυση της ουσίας. Ακολουθεί ρύθμιση του pH των διαλυμάτων στην τιμή 10 (± 0.3) με την βοήθεια διαλυμάτων NaOH και HCl (10%).

Διάλυμα ελέγχου παρεμβολής

Παρασκευάζεται διάλυμα (stock) συγκέντρωσης 500ppm SiO_2, με διάλυση 4.4g $NaSiO_3$ X $5H_2O$ σε 2.5 L νερού.

Κατά την παρασκευή όλων των παραπάνω διαλυμάτων χρησιμοποιούνται πλαστικά δοχεία πολυαιθυλενίου ενώ η χρήση γυάλινων δοχείων αποφεύγεται. Σε περίπτωση που τα διαλύματα είχαν τοποθετηθεί μέσα σε γυάλινα δοχεία πιθανότατα να κατακρατούσαν ποσότητες πυριτικών ιόντων από τα τοιχώματα (leach out) και κατά τις μετρήσεις του SiO_2 να γινόταν λήψη αποτελεσμάτων με μεγάλα θετικά σφάλματα.

2.3.2 Πειραματική διαδικασία

Τα διαλύματα βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση με τον ρυθμό ανάδευσης να κυμαίνεται στις 12 ως 13 στροφές το δευτερόλεπτο. Οι μετρήσεις λαμβάνονται κάθε 24, 48 και 72 ώρες ή κάθε μια ώρα για τις πρώτες ώρες (6 ή 8) μετά την έναρξη της διαλυτοποίησης. Επίσης μετά την λήψη των μετρήσεων γίνεται έλεγχος και επαναφορά του pH, εάν αυτό αποκλίνει από την επιθυμητή τιμή.

Από κάθε δοχείο μεταφέρονται με την βοήθεια σύριγγας 2ml διαλύματος. Τα δείγματα φιλτράρονται με φίλτρα των οποίων οι πόροι έχουν διάμετρο 0,45μm και τα οποία είναι προσαρμοσμένα στην σύριγγα. Τα φίλτρα συγκρατούν το αδιάλυτο διοξειδίο του πυριτίου. Στην συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται σε κατάλληλες κυψελίδες και αραιώνονται μέχρι τελικό όγκο 25 ml. Να σημειωθεί ότι η αραίωση γίνεται στα 25 ml, καθώς σε αυτόν τον όγκο μια απόκλιση 0.5 ml αντιστοιχεί σε σφάλμα 2 %. Αντίθετα αν η αραίωση γινόταν σε όγκο 10 ml τότε η απόκλιση 0.5 ml θα επέφερε σφάλμα 5 %.

Για το αναλυτικό test προσδιορισμού της συγκέντρωσης του διαλυτού SiO_2 στην κυψελίδα προστίθεται αρχικά το πρώτο αντιδραστήριο που είναι μολυβδικά ιόντα. Αμέσως μετά προστίθεται το δεύτερο αντιδραστήριο, το οποίο είναι υδροχλωρικό οξύ. Η κυψελίδα ανακινείται καλά προκειμένου να διαλυθούν τα αντιδραστήρια και το ομογενοποιημένο πλέον διάλυμα λόγω σχηματισμού αποκτά κίτρινο χρώμα. Μετά την πάροδο δέκα λεπτών εισάγεται στο δείγμα το τρίτο αντιδραστήριο που είναι το κιτρικό οξύ. Με ανακίνηση προκαλείται διάλυση του κιτρικού οξέος και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για δυο λεπτά. Οι κυψελίδες τοποθετούνται μια –μια σταδιακά μέσα στην ειδική εσοχή του μηχανήματος, η οποία καλύπτεται με κατάλληλο καπάκι ώστε να μην εισβάλλει φως. Η πρώτη κυψελίδα που εισέρχεται περιέχει μόνο τον διαλύτη (τυφλό), με βάση τον οποίο καθορίζεται στο μηχάνημα η ένδειξη των μηδέν ppm. Ο αριθμός των

ppm της ενεργής silica που περιέχει το κάθε δείγμα αντίστοιχα, αναγράφεται στην οθόνη του μηχανήματος.

Το μηχάνημα ανιχνεύει συγκεντρώσεις μεταξύ των ορίων 0 – 75.0 ppm. Προκειμένου οι τιμές που θα ληφθούν να διακυμαίνονται μέσα σε αυτά τα όρια, τα αρχικά διαλύματα δέχονται αραιώσεις μέσα στις κυψελίδες. Για τον τελικό υπολογισμό των ποσοτήτων διαλυτού SiO_2 είναι απαραίτητη η επεξεργασία των τιμών που αναγράφονται στην οθόνη του μηχανήματος με τους κατάλληλους συντελεστές. Με αυτόν τον τρόπο τα αποτελέσματα που προκύπτουν ανήκουν στην σωστή κλίμακα για σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση κολλοειδούς SiO_2 των διαλυμάτων, δηλαδή τα 500 ppm.

2.3.3 Έλεγχος παρεμβολής των χημικών πρόσθετων

Ο έλεγχος παρεμβολής είναι αναγκαίος και λαμβάνει χώρα προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η πρόσθετη χημική ένωση που χρησιμοποιείται για αύξηση της διαλυτοποίησης, παρεμβάλλεται στην μέτρηση των διαλυτών πυριτικών ιόντων με τη μέθοδο HACH. Η παρεμβολή πραγματοποιείται καθώς το χημικό πρόσθετο επικάθεται πάνω στα σωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου, με αποτέλεσμα να εμποδίζει τη μέγιστη δυνατή διαλυτότητα. Ο έλεγχος παρεμβολής γίνεται ως εξής:

Σε ποσότητα της πρόσθετης χημικής ένωσης που χρησιμοποιείται για διάλυση του διοξειδίου του πυριτίου, προστίθεται ποσότητα stock διαλύματος μέχρι τελικό όγκο 100 ml. Στο διάλυμα αυτό η ποσότητα του χημικού πρόσθετου καθορίζεται από την δόση της οποίας θέλουμε να ελέγξουμε την παρεμβολή. Από το διάλυμα λαμβάνονται 2ml και αραιώνονται μέχρι τελικό όγκο 25ml μέσα σε κυψελίδα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται το test διαλυτής silica και λαμβάνεται η μέτρηση του διαλυτού SiO_2. Η μέτρηση πολλαπλασιάζεται με τον κατάλληλο συντελεστή αραίωσης οπότε λαμβάνεται το τελικό αποτέλεσμα. Όσο μικρότερη είναι η απόκλιση της τιμής που αναγράφεται, από την τιμή των 500ppm που αντιστοιχεί στο stock διάλυμα, τόσο μικρότερη είναι η παρεμβολή της πρόσθετης χημικής ένωσης στα διαλυτά πυριτικά ιόντα. Χημικά πρόσθετα τα οποία εμφανίζουν μεγάλη παρεμβολή απορρίπτονται.

2.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

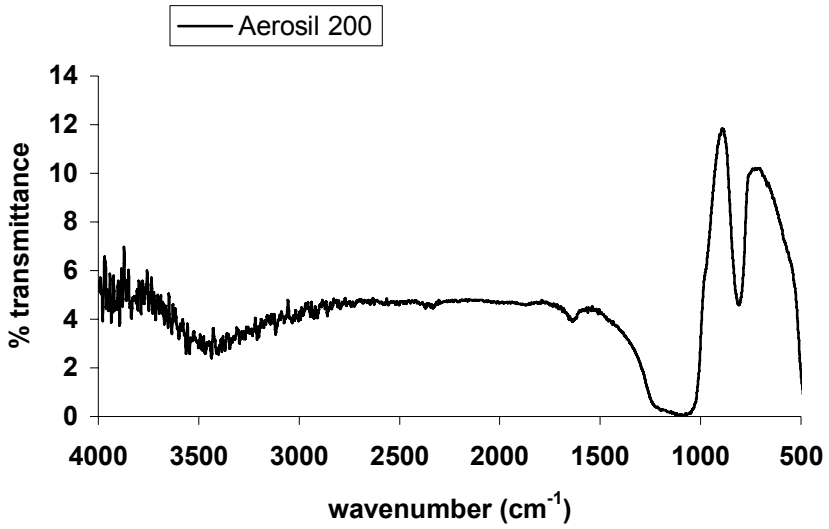
2.4.1 Χαρακτηρισμός άμορφου SiO_2 τύπου Aerosil 200

Στα πειράματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου, το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε είναι το εμπορικό προϊόν Aerosil 200. Η χρήση του συγκεκριμένου μοντέλου κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, μέχρι πρόσφατα είχε καθιερωθεί κυρίως στον φαρμακευτικό τομέα [25]. Πλέον όμως πολλές ερευνητικές εργασίες που λαμβάνουν χώρα στο πεδίο επεξεργασίας ψυκτικού νερού, στηρίζονται στην χρήση του Aerosil 200.

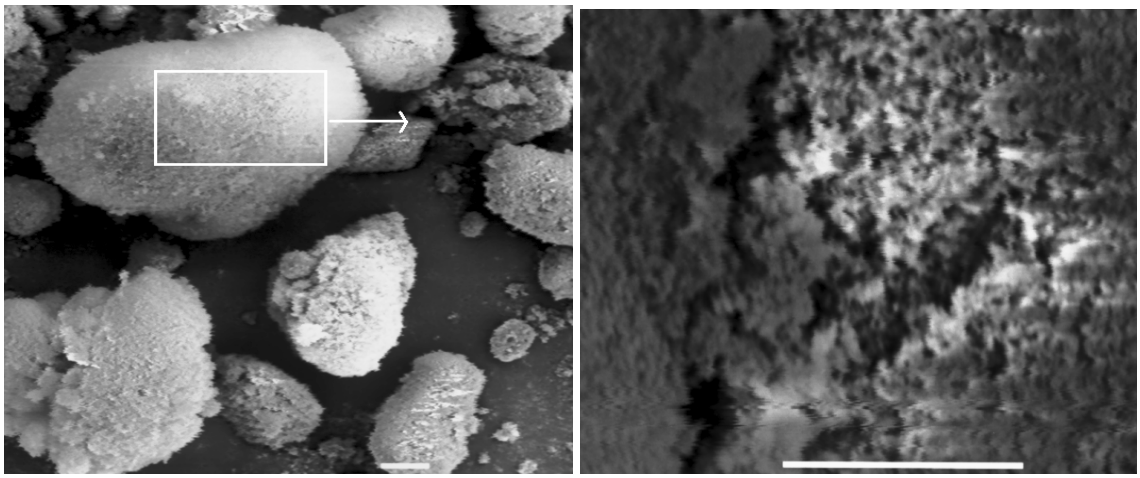
Ο αριθμός 200 που συνοδεύει την ονομασία του εμπορικού προϊόντος αντιστοιχεί στην τετραγωνική επιφάνεια ανά γραμμάριο (200 m^2/g) [26]. Το Aerosil 200 παρασκευάζεται με πυρόλυση του τετραχλωρικού πυριτίου παρουσία φλόγας οξυγόνου. Διαθέτει κολλοειδής μορφή καθώς αποτελείται από μεγαλύτερα πολυμερικά είδη τριών διαστάσεων (προσεγγιστικό μέγεθος 50 Å). Το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου τύπου Aerosil 200 μορφολογικά είναι γνωστό ότι διαθέτει σιλανοξάνια και σιλανομάδες στην επιφάνεια του. Γενικότερα ως προς τις ιδιότητες του, αυτές μπορούν να ελεγχθούν στις σωστές συνθήκες με τις κατάλληλες αντιδράσεις και τροποποιήσεις στην επιφάνεια [27]. Οι τροποποιήσεις αυτές δεν επηρεάζουν την σύσταση του προϊόντος ή την άμορφη εικόνα του. Έχουν δυνατότητα όμως να μεταβάλλουν το μέγεθος των σωματιδίων, την επιφάνεια, αλλά και την πυκνότητα του διοξειδίου του πυριτίου. Επιπλέον οι τροποποιήσεις μπορούν να μεταβάλλουν την υδροφιλικότητα του άμορφου SiO_2 επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο ικανότητα του να λειτουργεί το ίδιο ως προσροφητικό μέσο, συγκριτικά με αυτήν οξειδίων άλλων μετάλλων [28].

Μελετώντας το φάσμα ιζήματος Aerosil 200 (το ίζημα απομονώθηκε από κορεσμένο σε Aerosil διάλυμα), που λήφθηκε σε μήκη κύματος στην περιοχή του υπέρυθρου, οι χαρακτηριστικές κορυφές μπορούν να αποδοθούν στις αντίστοιχες δονήσεις σύμφωνα με την φασματοσκοπία FT IR. Αναλυτικότερα (φάσμα 2.1) στα 464 cm^{-1} η κορυφή οφείλεται σε δόνηση λόγω παραμόρφωσης του O–Si-O, στα 808 cm^{-1} η κορυφή οφείλεται σε συμμετρική δόνηση του δεσμού $Si\text{-}O^-$ ενώ στα 1132 cm^{-1} αποδίδεται σε

ισχυρή, ασύμμετρη δόνηση επιμήκυνσης του Si-O και του Si-O-Si. Επιπλέον η εμφάνιση μιας ακόμη κορυφής στα 1638 cm^{-1} οφείλεται στην παραμόρφωση μορίων νερού.



Φάσμα 2.1: Χαρακτηριστικό φάσμα FT IR Aerosil 200



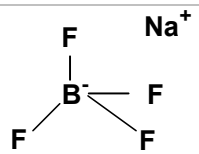
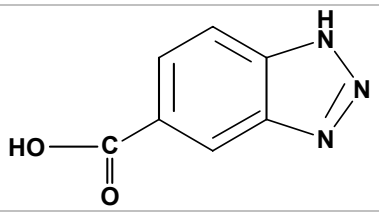
a) BAR=10μm b) BAR =10μm

Εικόνα 2.1: φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του Aerosil 200

Η ενίσχυση στην εστίαση της εικόνας (magnification) για την λήψη των φωτογραφιών a και b είναι 500 και 3500 αντίστοιχα

2.4.2 Ομάδα ισχυρών ανιοντικών ενώσεων

Πίνακας 2.1: Ισχυρές ανιοντικές ενώσεις

Χημική ένωση (διαλυτοποιητής)	**Δομή**
Bellasol S40 40% * (phosphinopolycarboxylic acid polymer)	-
διφθοριούχο αμμώνιο	*$NH_4F.\ HF$*
φθοριούχο αμμώνιο 97 %	NH_4F
τετραφθοροβορικό νάτριο	
5 καρβοξυλο- βενζοτριαζόλη	
Genesol 40*	-
poly(acrylic) acid 2000	$[-CH_2CH(CO_2H)-]_n$

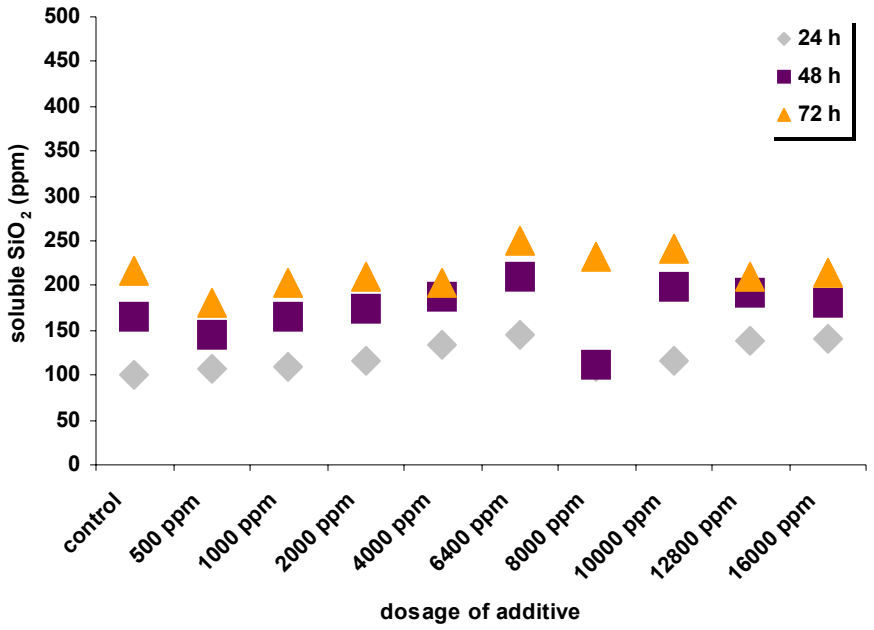
*Τα ακριβή στοιχεία των ενώσεων δεν γνωστοποιούνται από τις εταιρείες που τα παρέχουν.

Το Bellasol S40 χρησιμοποιήθηκε ως χημικό πρόσθετο για την ενίσχυση της διαλυτοποίησης του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου. Τα αποτελέσματα που

ελήφθησαν μετά την πραγματοποίηση του μολυβδοπυριτικού test παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα και διάγραμμα.

Πίνακας 2.2: Διαλυτό SiO_2 παρουσία Bellasol S40

time (hours)	control	5000ppm	1000ppm	2000ppm	4000ppm	6400ppm	8000ppm	10000ppm	12800ppm	16000ppm
24	101	108	110	115	135	145	109	116	138	141
48	165	145	165	175	188	209	111	198	193	181
72	217	181	203	209	203	251	233	241	209	214



Διάγραμμα 2.1: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία Bellasol S40, σε διάφορες δόσεις

Στο διάλυμα του control παρατηρείται ότι η ποσότητα του ενεργού SiO_2 κυμαίνεται από 101 ppm (24 ώρες) ως 217 ppm (72ώρες). Στα υπόλοιπα διαλύματα που περιέχουν τις διάφορες δόσεις του Bellasol S40, τα ποσοστά διαλυτοποίησης αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου όπου πλέον στις 72 ώρες προσεγγίζουν τις μέγιστες τιμές τους. Το

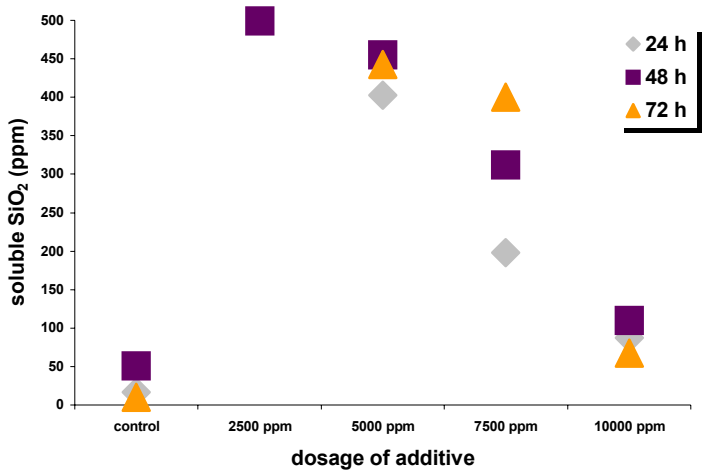
μέγιστο ποσοστό διαλυτοποίησης παρουσιάζεται στο διάλυμα που περιέχει ποσότητα 6400ppm χημικού πρόσθετου και φτάνει την τιμή 50 %.

Το παραπάνω διάγραμμα προέκυψε από τις μετρήσεις διαλυτού SiO_2 που πραγματοποιήθηκαν σε αρκετά διαλύματα με διαφορετική δόση χημικού πρόσθετου στο καθένα. Με βάση την γενικότερη τάση που παρατηρείται έγινε κατανοητό ότι η επιλογή και χρήση μικρότερου αριθμού αντιπροσωπευτικών δόσεων στα πειράματα που ακολούθησαν, ήταν αρκετή για την δυνατότητα διεξαγωγής συμπερασμάτων σε κάθε πείραμα Για τον λόγο αυτό στα ακόλουθα πειράματα οι καθιερωμένες δόσεις των χημικών πρόσθετων που χρησιμοποιούνται είναι οι 2500ppm, 5000ppm, 7500ppm και 10000ppm.

Ακολούθησε ο έλεγχος της δράσης του διφθοριούχου αμμωνίου ως διαλυτοποιητής του άμορφου SiO_2. Ο συγκεκριμένος έλεγχος έγινε σε pH= 4, βασιζόμενος στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές του pH το διφθοριούχο αμμώνιο ενισχύει σε πολύ μεγάλο βαθμό την διαλυτοποίηση του διοξειδίου του πυριτίου λόγω της παραγωγής HF (τμήμα 1.9). Η προσπάθεια διαλυτοποίησης του SiO_2 με την βοήθεια του συγκεκριμένου χημικού πρόσθετου σε υψηλότερο τιμή του pH (pH=6) οδήγησε σε έντονη μείωση των ποσοτήτων ενεργού διοξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας 2.3: Διαλυτό SiO_2 παρουσία Διφθοριούχου αμμωνίου σε pH=4

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	17	506	403	198	87
48	51	499	455	312	110
72	10	501	443	400	67



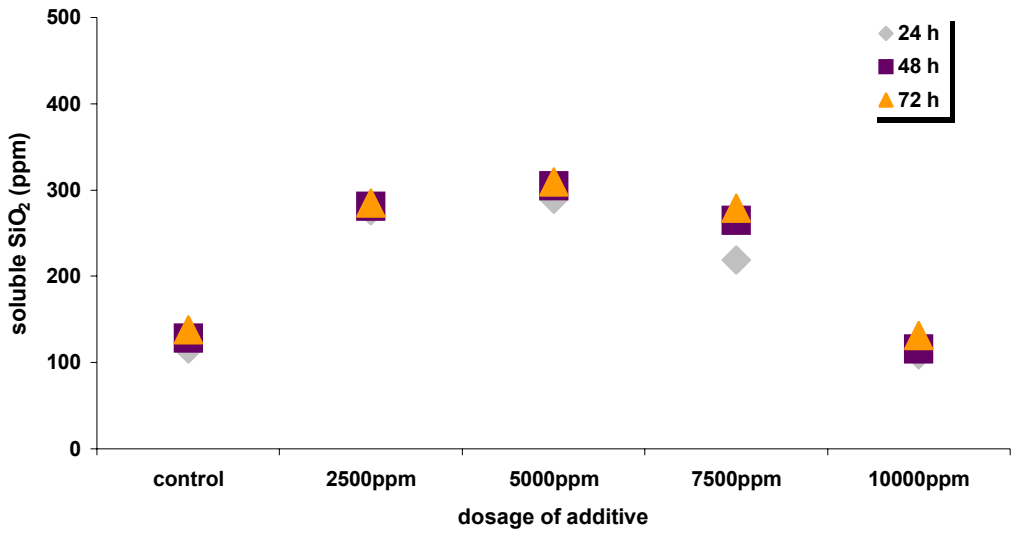
Διάγραμμα 2.2: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία διφθοριούχου αμμωνίου σε pH=4

Πράγματι τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τα μέχρι τώρα γενικότερα στοιχεία για την συμπεριφορά του ammonium bifluoride ως διαλυτοποιητή. Στο διάλυμα του control σε όλη την διάρκεια της διαδικασίας, η ποσότητα ενεργού SiO_2 κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αντίθετα στο διάλυμα που περιέχει την δόση των 2500ppm χημικού πρόσθετου λαμβάνει χώρα ολική διαλυτοποίηση από τις πρώτες 24 ώρες. Στο διάλυμα με την δόση των 5000ppm τα ποσοστά διαλυτοποίησης προσεγγίζουν τις τιμές 81%, 91% και 89% στις 24, 48 και 72 ώρες αντίστοιχα Όσο για τις δόσεις 7500ppm και 10000ppm εμφανίζουν μέγιστα ποσοστά διαλυτοποιήσης στις 72 ώρες (80%) και στις 48 ώρες (22%). Η χαμηλή διακύμανση των τιμών διαλυτού SiO_2 στο διάλυμα με την δόση των 10000ppm πιθανών να οφείλεται στην κάλυψη των σωματιδίων του άμορφου SiO_2 από τα ιόντα των F^- και HF_2^-.

Ένας ακόμη διαλυτοποιητής που ελέγχθηκε για την δράση του πάνω στο άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ήταν και το φθοριούχο αμμώνιο. Η χαμηλότερη απόδοση του συγκεκριμένου χημικού πρόσθετου, συγκριτικά με την απόδοση του ammonium bifluoride ήταν αναμενόμενη καθώς το φθοριούχο αμμώνιο δεν οδηγεί σε παραγωγή HF, το οποίο δρα καταλυτικά στην διαλυτοποίηση του κολλοειδούς SiO_2.

Πίνακας 2.4: Διαλυτό SiO_2 παρουσία φθοριούχου αμμωνίου

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	116	276	289	219	109
48	128	281	305	265	116
72	138	285	309	279	131



Διάγραμμα 2.3: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία NH_4F, σε διάφορες δόσεις

Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι όλες οι δόσεις εμφανίζουν την ίδια τάση διαλυτοποίησης την αντίστοιχη χρονική περίοδο. Οι ποσότητες ενεργού διοξειδίου του πυριτίου αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου φτάνοντας στην μέγιστη τιμή τους στις 72 ώρες όπου τα μέγιστα ποσοστά δαλυτοποίησης για τις δόσεις ξεκινώντας από την μικρότερη των 2500ppm και καταλήγοντας σταδιακά στην μεγαλύτερη των 10000ppm είναι 57%, 62%, 56% και 26% αντίστοιχα. Προφανώς στο διάλυμα που περιέχεται η μικρότερη δόση του διαλυτοποιητή μετρήθηκε και η μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού SiO_2. Αντίθετα στο διάλυμα που περιέχει την μεγαλύτερη δόση χημικού πρόσθετου εμφανίζεται η μικρότερη ποσότητα διαλυτού SiO_2. Τα χαμηλά επίπεδα ενεργού διοξειδίου του πυριτίου στο διάλυμα των 10000ppm αντικατοπτρίζει την πιθανή κάλυψη των σωματιδίων του άμορφου SiO_2 από σωματίδια του φθοριούχου αμμωνίου, με αποτέλεσμα το χημικό πρόσθετο να μην μπορεί πλέον αν αλληλεπιδράσει με το κολλοειδές.

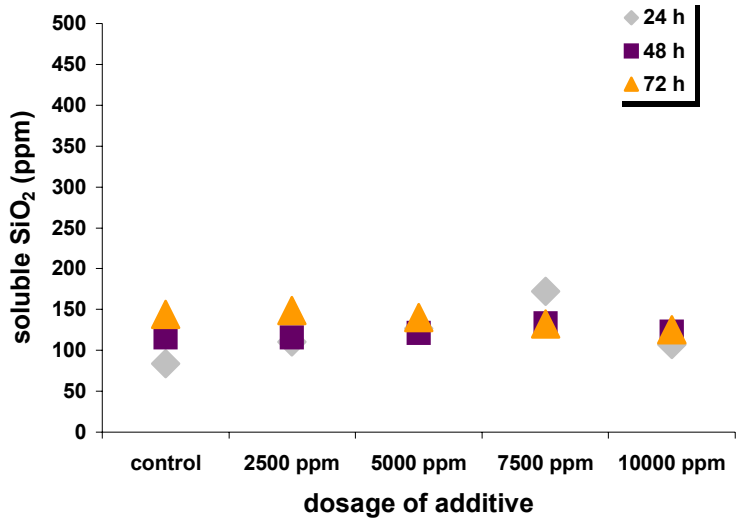
Μία ακόμη ένωση που χρησιμοποιήθηκε και περιέχει στο μόριο της άτομα φθορίου

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	84	110	127	172	107
48	116	116	121	133	123
72	144	149	140	132	125

είναι το τετραφθοροβορικό νάτριο, το οποίο μάλιστα χαρακτηρίζεται και από υψηλή τοξικότητα. Η συγκεκριμένη ένωση είναι γνωστή για την δυνατότητα της να οδηγεί κυρίως σε σχηματισμό συμπλόκων παρεμποδιστή–πυριτικών.

Πίνακας 2.5: Διαλυτό SiO_2 παρουσία τετραφθοροβορικού νατρίου

Πράγματι το τετραφθοροβορικό νάτριο ως χημικό πρόσθετο δεν κατάφερε να ενισχύσει την διαλυτοποίηση του κολλοειδούς SiO_2 και όπως φαίνεται στα αποτελέσματα του πίνακα το μέγιστο ποσοστό διαλυτοποίησης (μόλις 34%) λαμβάνει χώρα στις 72 ώρες στο διάλυμα με την δόση των 7500ppm του διαλυτοποιητή.



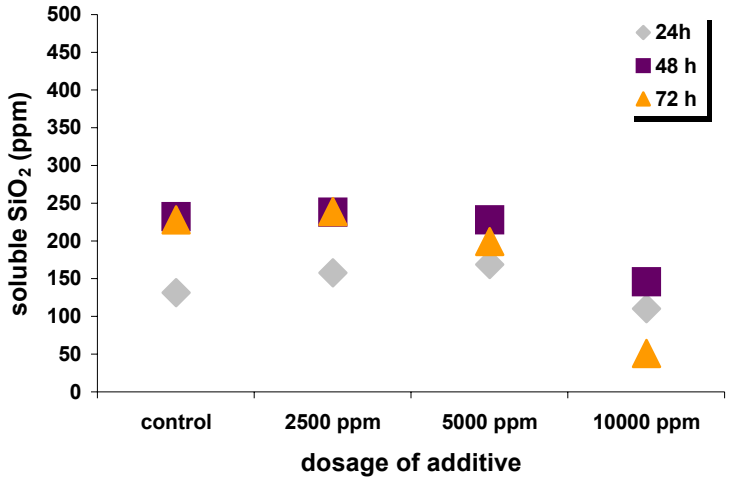
Διάγραμμα 2.4: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία τετραφθοροβορικού νατρίου, σε διάφορες δόσεις

Στον πίνακα 2.6 και στο διάγραμμα 2.5 που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαλυτοποίησης του άμορφου SiO_2 παρουσία του χημικού πρόσθετου

5-καρβόξυλο βενζοτριαζόλης. Η συγκεκριμένη ένωση διαθέτει στην δομή της έναν υψηλό αριθμό ατόμων αζώτου.

Πίνακας 2.6: Διαλυτό SiO_2 παρουσία 5 καρβοξυλο-βενζοτριαζόλης

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	10000ppm
24	131	158	169	110
48	232	238	228	146
72	228	239	199	51



Διάγραμμα 2.5: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία της 5 καρβοξυλο-βενζοτριαζόλης, σε διάφορες δόσεις

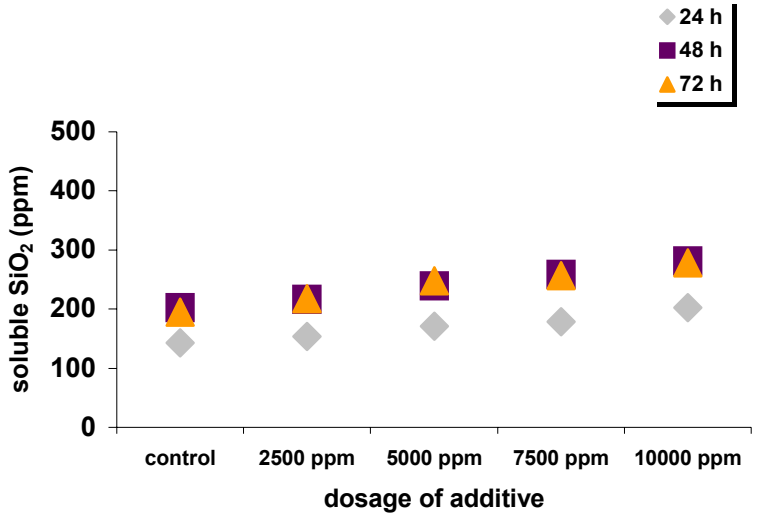
Όπως γίνεται εμφανές η μετάβαση από τις 24 στις 48 ώρες οδηγεί σε αύξηση των ποσοτήτων ενεργού διοξειδίου του πυριτίου στο διάλυμα του control αλλά και στα διαλύματα που περιέχουν τις δόσεις 2500 και 5000ppm του χημικού πρόσθετου. Στις 72 ώρες παρατηρείται σταθεροποίησης των τιμών με τις τιμές των 48 ωρών Στο διάλυμα με την μεγαλύτερη δόση διαλυτοποιητή, η ποσότητα διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου είναι μικρότερη από όλες τις υπόλοιπες. Η χρήση της 5-καρβόξυλο βενζοτριαζόλης πιστοποιεί ότι η ύπαρξη πολλών ατόμων αζώτου στο μόριο του διαλυτοποιητή δεν προσφέρει ενίσχυση της διαλυτοποίησης.

Το Genesol 40 ελέγχθηκε για την ικανότητα του να διαλυτοποιεί το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου.

Πίνακας 2.7: Διαλυτό SiO_2 παρουσία Genesol 40

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	143	154	171	179	202
48	202	216	239	259	281
72	195	217	248	257	278

Το Genesol 40 εμφανίζει τάση ενίσχυσης της διαλυτότητας του SiO_2 με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση των ποσοτήτων ενεργού SiO_2 είναι εμφανής κατά την μετάβαση από τις 24 ώρες στις 48. Στις 72 ώρες πλέον παρατηρείται μια σταθεροποίηση στις τιμές σε σχέση με αυτές των 48 ωρών. Ενίσχυση της διαλυτότητας προβάλλεται κατά την μετάβαση από τις μικρότερες δόσεις του Genesol στις μεγαλύτερες και το μέγιστο ποσοστό διαλυτοποίησης αντιστοιχεί στην δόση των 10000ppm (48 –72 ώρες) με τιμή 281ppm.



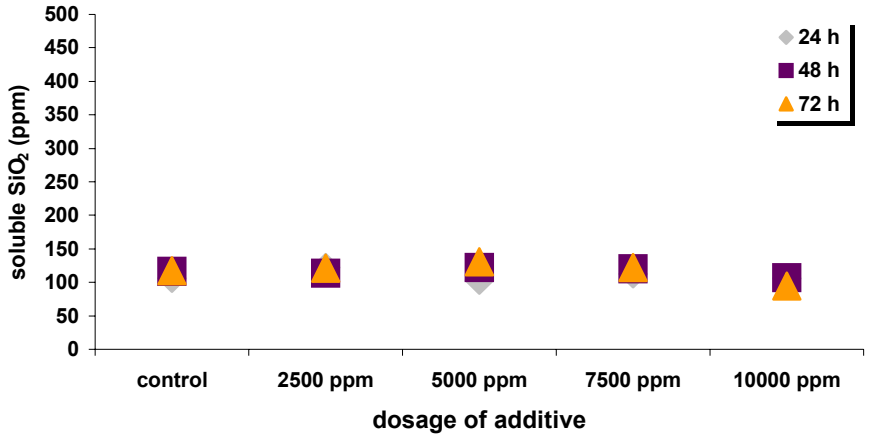
Διάγραμμα 2.6: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία Genesol 40, σε διάφορες δόσεις

Τελικά σε αυτήν την σειρά ελέγχου διαλυτότητας του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, μέγιστο ποσοστό διαλυτοποίησης εμφανίζει η δόση των 10000ppm του χημικού πρόσθετου στις 48 με τιμή 56%.

Το poly(acrylic) acid 2000 κατά την χρήση του ως διαλυτοποιητής κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου δεν οδήγησε σε αυξημένες ποσότητες ενεργού SiO_2. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα στον πίνακα 8 τόσο το διαλυτό SiO_2 στο διάλυμα του control όσο και στα διαλύματα με τις δόσεις του χημικού πρόσθετου κυμαίνονται στην ίδια ζώνη τιμών.

Πίνακας 2.8: Διαλυτό SiO_2 παρουσία poly (acrylic) acid 2000

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	106	122	103	113	106
48	116	114	122	120	107
72	117	121	131	122	94



Διάγραμμα 2.7: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία poly (acrylic) acid 2000, σε διάφορες δόσεις

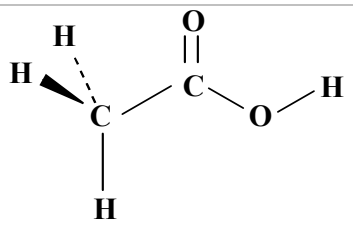
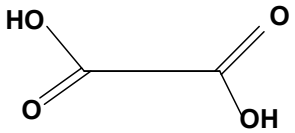
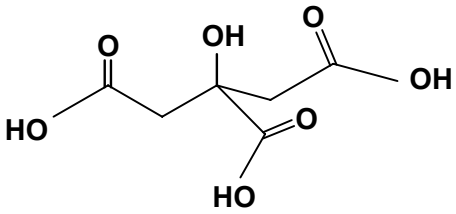
Στο διάγραμμα 2.7 παρουσιάζεται η διαλυτότητα, η οποία κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα παρουσία του poly (acrylic) acid 2000.

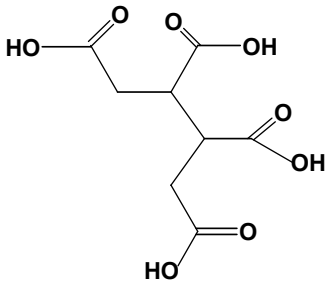
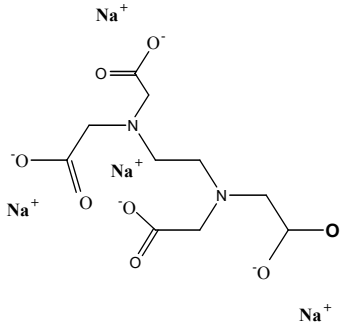
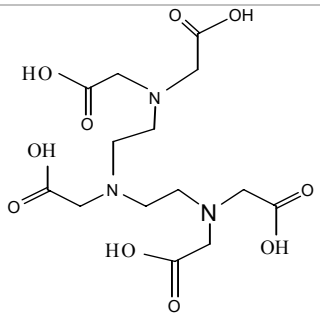
2.4.3 Κατηγορία πολυκαρβοξυλικών ενώσεων

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χημικές ενώσεις, οι οποίες περιέχουν περισσότερες από μια καρβοξυλικές ομάδες στο μόριο τους. Στα πειράματα που ακολουθούν χρησιμοποιούνται ως διαλυτοποιητές χημικές ενώσεις, οι οποίες διαθέτουν από μια ως 5 καρβοξυλικές ομάδες.

Στα διαλύματα του κολλοειδούς SiO_2 που παρασκευάστηκαν, η ποσότητα των χημικών πρόσθετων κυμαινόταν στις δόσεις 2500ppm, 5000ppm, 7500ppm και 10000ppm και οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στις 24, 48 και 72 ώρες μετά την έναρξη της διαλυτοποίησης.

Πίνακας 2.9 : Πολυκαρβοξυλικές ενώσεις

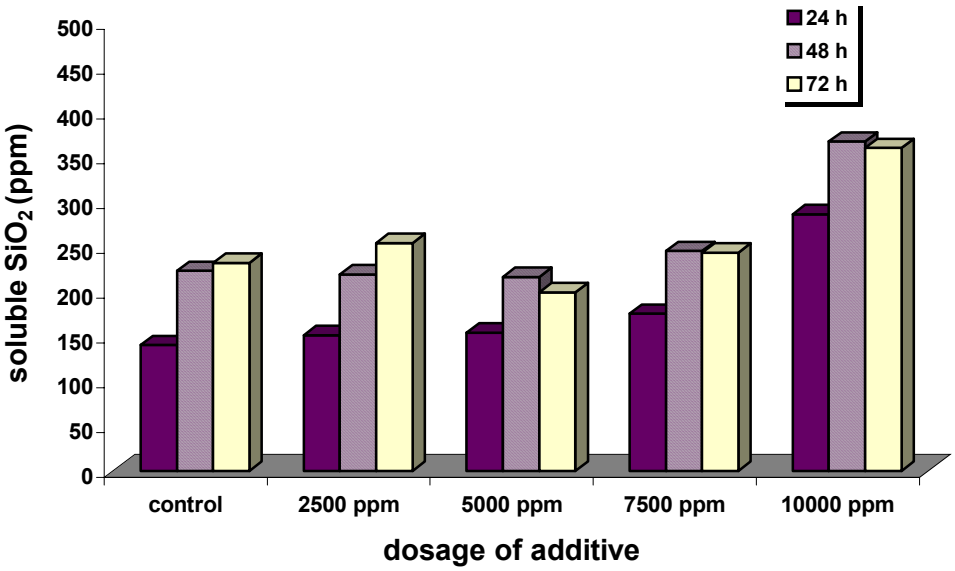
Χημική Ένωση (διαλυτοποιητής)	**Δομή**
οξικό οξύ	
οξαλικό οξύ	
κιτρικό οξύ	

1,2,3,4, βουτανοτετρακαρβοξυλικό οξύ (BTC)	
NA_4EDTA	
διεθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ	

Τα αποτελέσματα της διαλυτοποίησης διοξειδίου του πυριτίου μετά την προσθήκη οξικού οξέος (1 ομάδα COOH) παρουσιάζονται στον πίνακα 2.10 και στο διάγραμμα 2.8.

Πίνακας 2.10: Διαλυτό SiO_2 παρουσία οξικού οξέος

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	140	151	154	175	286
48	223	219	216	245	367
72	232	254	199	243	360



Διάγραμμα 2.8: Ποσότητα διαλυτού SiO_2 – Δόση οξικού οξέος

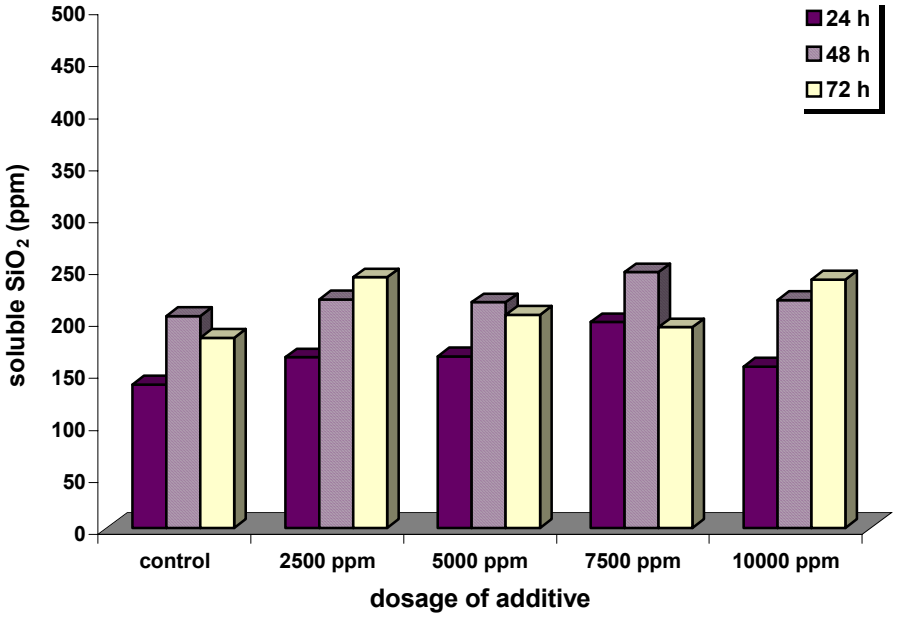
Το διάλυμα του control στις 24 ώρες περιείχε 140ppm διαλυτού SiO_2, στις 48 ώρες η ποσότητα του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου προσεγγίζει την τιμή 223ppm, ενώ στις 72 ώρες φτάνει πλέον την τιμή 232ppm. Συγκρίνοντας την απόδοση των υπόλοιπων δόσεων στις 24, 48 αλλά και στις 72 ώρες η μέγιστη διαλυτοποίηση του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου πραγματοποιείται στο διάλυμα που περιέχει 10000 ppm οξικού οξέος. Τα ποσοστά διαλυτοποίησης της μεγαλύτερης δόσης είναι 57%, 73% και 72% για τις 24, 48 και 72 ώρες αντίστοιχα

Γενικότερα κατά την μετάβαση από τις 24 ώρες στις 48 ώρες διαλυτοποίησης, σε όλα τα διαλύματα παρατηρήθηκε αύξηση διαλυτού SiO_2. Ενώ κατά την χρονική μετάβαση από τις 48 ώρες στις 72, μόνο στα διαλύματα του control και αυτού που περιείχε 2500ppm οξικού οξέος παρατηρείται μια μικρή αύξηση στις ποσότητες διαλυτού SiO_2. Οι υπόλοιπες δόσεις εμφανίζουν μια μικρή πτώση στις τιμές σε σχέση με τις τιμές που ελήφθησαν στις 48 ώρες. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η διαλυτοποίηση του ενεργού SiO_2 ενισχύεται από την προσθήκη οξικού οξέος όταν αυτό βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες.

Κατά την προσθήκη οξαλικού οξέος (2 ομάδες COOH) στα διαλύματα για την ενίσχυση της διαλυτοποίησης του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, δεν παρατηρούνται έντονες αυξήσεις στις ποσότητες του ενεργού SiO_2.

Πίνακας 2.11: Διαλυτό SiO_2 παρουσία οξαλικού οξέος

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	138	164	165	198	155
48	204	220	217	246	219
72	183	241	205	193	239



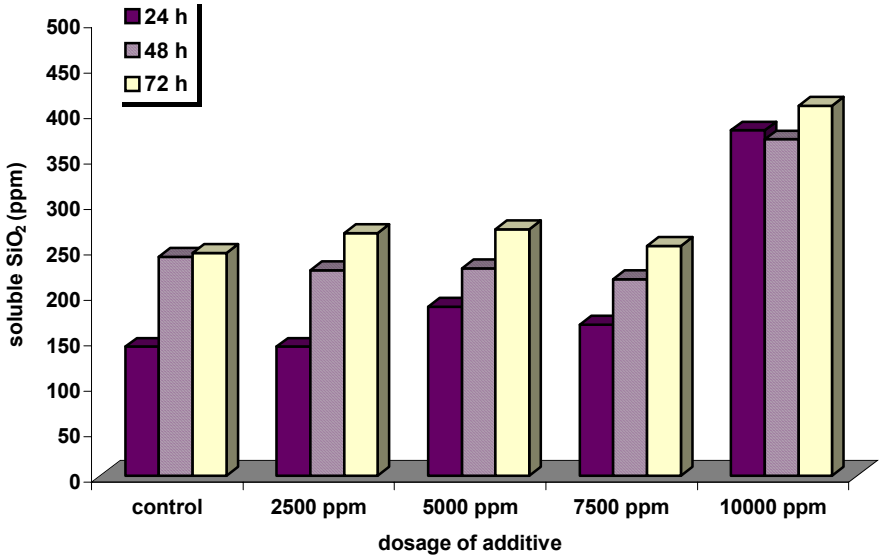
Διάγραμμα 2.9: Ποσότητα διαλυτού SiO_2 – Δόση οξαλικού οξέος

Το διάλυμα του control κυμαίνεται μεταξύ των 138 και 204ppm. Το μέγιστο για το διάλυμα που περιέχει 2500ppm χημικού πρόσθετου είναι 220ppm στις 48 ώρες. Για τα διαλύματα που περιέχουν 5000ppm και 7500ppm, οι μέγιστες ποσότητες ενεργού SiO_2 είναι (στις 48 ώρες) 217ppm και 246ppm αντίστοιχα Ενώ για το διάλυμα στο οποίο έγινε προσθήκη 10000ppm οξαλικού οξέος, το μέγιστο ποσοστό διαλυτοποίησης εμφανίζεται στις 72 ώρες και προσεγγίζει την τιμή 239 ppm (48%). Ακολούθησε ο έλεγχος της

δράσης του κιτρικού οξέος ως διαλυτοποιητής του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου. Το κιτρικό οξύ διαθέτοντας 3 καρβοξυλικές ομάδες βοήθησε έντονα στην διαλυτοποίηση.

Πίνακας 2.12: Διαλυτό SiO_2 παρουσία κιτρικού οξέος

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	142	142	186	166	380
48	241	226	228	216	370
72	245	267	271	253	407



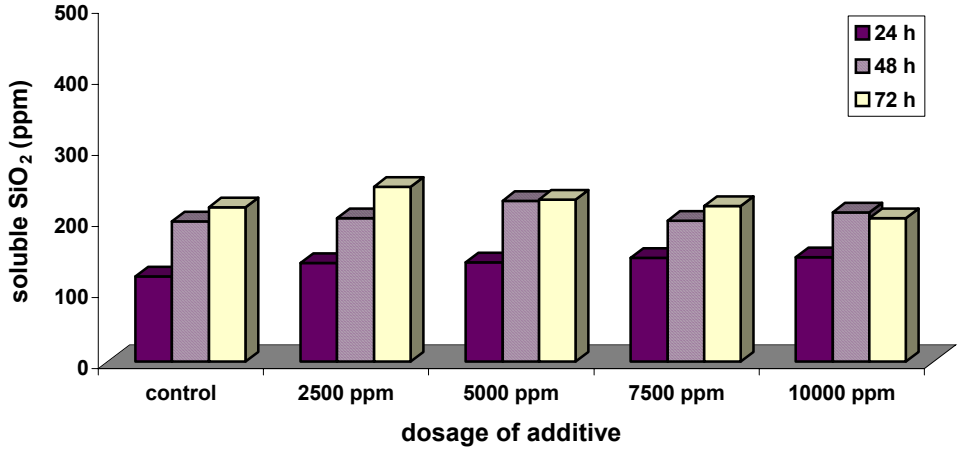
Διάγραμμα 2.10: Ποσότητα διαλυτού SiO_2 – Δόση κιτρικού Οξέος

Αναλυτικότερα στα διαλύματα του control, η ποσότητα του ενεργού SiO_2 κυμαίνεται από 142ppm στις 24 ώρες μέχρι 245ppm στις 72 ώρες. Οι δόσεις των 2500ppm, 5000ppm και 7500ppm κιτρικού οξέος εμφάνισαν σταδιακή ενίσχυση της διαλυτοποίησης με την πάροδο του χρόνου οδηγώντας σε αντίστοιχα μέγιστα ποσοστά στις 72 ώρες. Όσον αφορά την δόση των 10000ppm του χημικού πρόσθετου, συνέβαλε αισθητά στην αύξηση της ποσότητας του διαλυτού SiO_2. Παραθέτοντας τις τιμές των ποσοτήτων που μετρήθηκαν, στις 24 ώρες το ενεργό SiO_2 προσεγγίζει την τιμή 380ppm, στις 48 ώρες προσεγγίζει μια παραπλήσια τιμή (370ppm), ενώ στις 72 ώρες πλέον το διαλυτό διοξείδιο του πυριτίου φτάνει το ποσοστό του 81%.

Στην συνέχεια έλαβαν χώρα πειράματα, στα οποία ελέγχθηκε η δράση του 1,2,3,4, βουτανοτετρακαρβοξυλικού οξέος (4 ομάδες COOH) ως διαλυτοποιητής του διοξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας 2.13: Διαλυτό SiO_2 παρουσία 1,2,3,4 βουτανοτετρακαρβοξυλικού οξέος

time(hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	120	139	140	146	147
48	197	202	226	198	210
72	217	246	228	219	202



Διάγραμμα 2.11: Ποσότητα διαλυτού SiO_2 – Δόση 1,2,3,4, βουτανοτετρακαρβοξυλικό οξύ

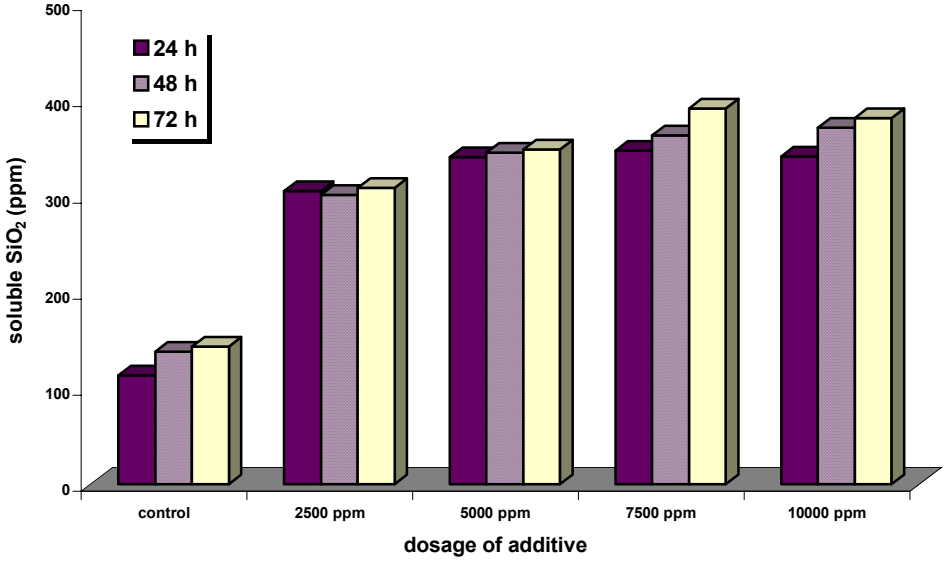
Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της διαλυτοποίησης του SiO_2, προκύπτει ότι όλες οι μετρήσεις είναι χαμηλότερες από τα 250 ppm. Δηλαδή η προσθήκη 1,2,3,4 βουτανοτετρακαρβοξυλικού οξέος δεν καταφέρνει να προσεγγίσει ποσοστό διαλυτοποίησης 50% του αρχικού κολλοειδές SiO_2. Αναλυτικότερα η ποσότητα ενεργού SiO_2 στα διαλύματα του control κυμαίνεται μεταξύ 120ppm και 217ppm. Για τα διαλύματα που περιέχουν τις υπόλοιπες δόσεις του χημικού πρόσθετου, στις πρώτες 24 ώρες η ποσότητα διαλυτού SiO_2 προσεγγίζει την τιμή 140 (± 7) ppm. Στις 48 ώρες το διάλυμα, στο οποίο προστέθηκαν 5000 ppm του οξέος, περιέχει 226ppm ενεργού SiO_2

(υψηλότερη μέτρηση σε σχέση με τις υπόλοιπες μετρήσεις των 48 ωρών). Στις 72 ώρες μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτοποίησης παρουσιάζει η δόση των 2500ppm με τιμή 49%. Γενικότερα η ενίσχυση του αριθμού των καρβοξυλομάδων του χημικού πρόσθετου στο διάλυμα, δεν επέφερε και την επιθυμητή έντονη αύξηση στην διαλυτοποίηση.

Αντίθετα η χρήση του NA_4EDTA (4 ομάδες COOH) για ενίσχυση της διαλυτοποίησης του άμορφου SiO_2 οδηγεί σε αύξηση των ποσοτήτων ενεργού διοξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας 2.14: Διαλυτό SiO_2 παρουσία Na_4EDTA

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	113	305	340	347	341
48	138	301	345	363	371
72	143	308	348	391	381



Διάγραμμα 2.12: Ποσότητα διαλυτού SiO_2 – Δόση Na_4EDTA

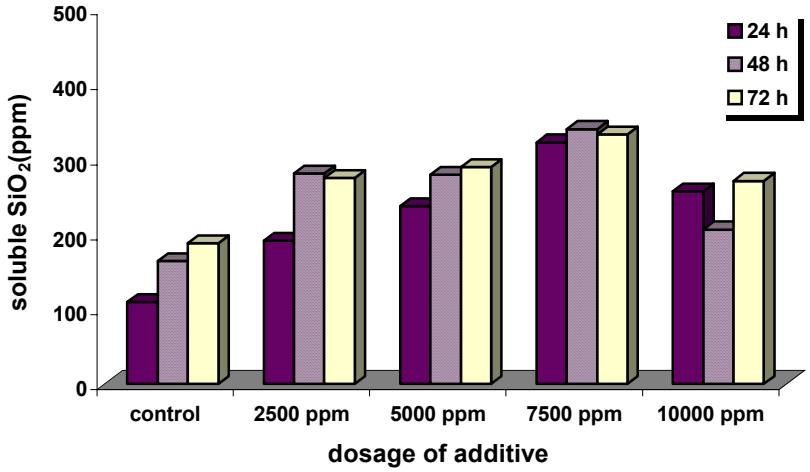
Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το control εμφανίζει τιμές ενεργού SiO_2 από 113ppm ως143ppm. Σε όλα τα υπόλοιπα διαλύματα τόσο στις 24 ώρες όσο και στις 48 και 72, η ποσότητα διαλυτού SiO_2 είναι υψηλότερη από τα 300ppm. Τα μέγιστα ποσοστά διαλυτοποίησης στις 24 και 72 ώρες με τιμές 69% και 78% αντίστοιχα, λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα που περιέχει 7500ppm Na_4EDTA. Ενώ για τις 48 ώρες η μέγιστη ποσότητα

διαλυτού SiO_2 περιέχεται στο διάλυμα με την δόση των 10000ppm και είναι ίση με 371ppm. Είναι αξιοσημείωτο ότι το Na_4EDTA διαθέτοντας στο μόριο του 4 καρβοξυλικές ομάδες όπως και το 1,2,3,4 βουτανοτετρακαρβοξυλικό οξύ, και υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, καταφέρνει να ενισχύσει την διαλυτοποίηση του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, πολύ περισσότερο. Απ' αυτό γίνεται εμφανές ότι η ενίσχυση της διαλυτοποίηση του SiO_2 που προσφέρουν οι πολυκαρβοξυλικές ενώσεις δεν στηρίζεται μόνο στον αριθμό των καρβοξυλικών ομάδων τους, αλλά και στην συνολική τους δομή. Η ύπαρξη θετικά φορτισμένων ατόμων αζώτου στο μόριο του Na_4EDTA συμβάλλει στην καλύτερη πρόσδεση του διαλυτοποιητή πάνω στο άμορφο SiO_2.

Σε συμφωνία με αυτό το συμπέρασμα έρχεται και ο έλεγχος της δράση του διεθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος (DETPA), το οποίο αν και διαθέτει 5 καρβοξυλικές ομάδες καταφέρνει να διαλυτοποιήσει μικρότερες ποσότητες κολλοειδούς SiO_2 όπως φαίνεται στον πίνακα 2.15, συγκριτικά με το Na_4EDTA.

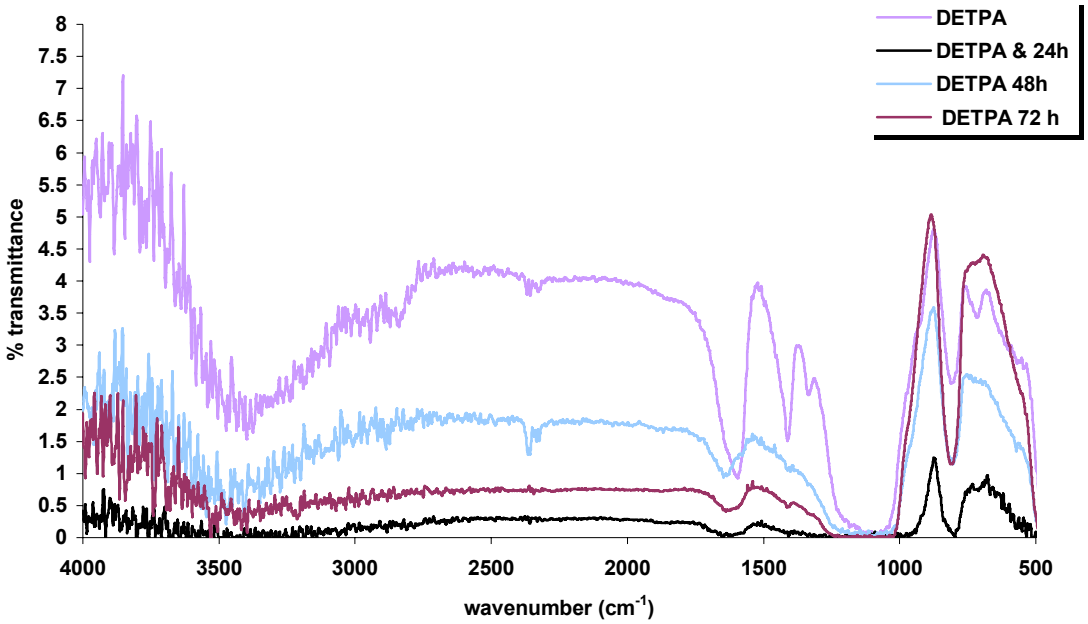
Πίνακας 2.15: Διαλυτό SiO_2 παρουσία διεθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	109	191	237	322	257
48	164	281	279	340	206
72	188	275	289	333	271



Διάγραμμα 2.13: Ποσότητα διαλυτού SiO_2 – Δόση διεθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος

Η χρήση του διεθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος ως χημικό πρόσθετο, οδηγεί σε αυξημένη διαλυτοποίηση όταν αυτό βρίσκεται σε περιεκτικότητα 7500ppm μέσα στο διάλυμα. Στο συγκεκριμένο διάλυμα οι ποσότητες του διαλυτού SiO_2 στις 24, 48 και 72 ώρες είναι αντίστοιχα 322ppm, 340ppm και 333ppm. Στο διάλυμα του control οι ποσότητες κυμαίνονται σε αναμενόμενα – χαμηλά επίπεδα από 109ppm ως 188ppm. Για τα διαλύματα των δόσεων 2500ppm και 5000ppm, οι τιμές που ελήφθησαν ήταν χαμηλότερες των 300ppm. Ολοκληρώνοντας, στο διάλυμα των 10000ppm χημικού πρόσθετου το ποσοστό διαλυτοποίησης δεν υπερβαίνει το 54%, το οποίο και εμφανίζει στις 72 ώρες. Η μειωμένη ποσότητα διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου στο διάλυμα των 10000ppm του DETPA σε σχέση με το διάλυμα των 7500ppm, πιθανότατα να οφείλεται στην απορρόφηση του χημικού πρόσθετου πάνω στα σωματίδια του κολλοειδούς SiO_2. Το αποτέλεσμα είναι να μην μπορεί πλέον το χημικό πρόσθετο να αλληλεπιδράσει με το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου.



Συγκεντρωτικό Φάσμα 2.2: Συγκριτικά φάσματα FT IR του διεθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος στις 24, 48 και 72 ώρες αντίστοιχα.

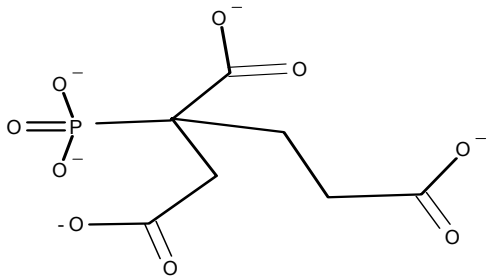
Στο συγκεντρωτικό φάσμα 2.2, παρατηρώντας τα φάσματα διακρίνεται έντονη ομοιότητα. Η ομοιότητα αυτή τονίζει ότι με την πάροδο του χρόνου πέρα από την διαλυτοποίηση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου, αλλαγές

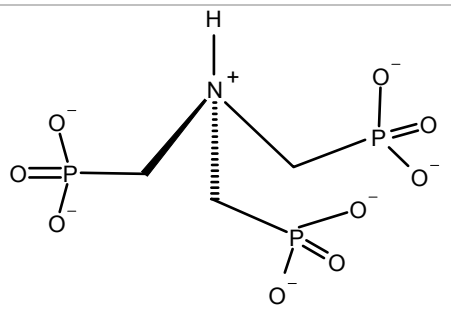
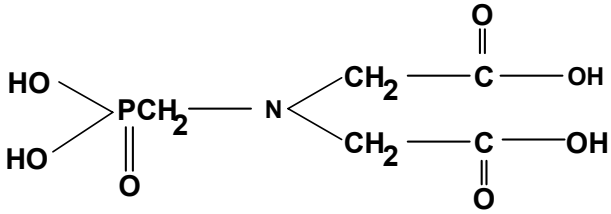
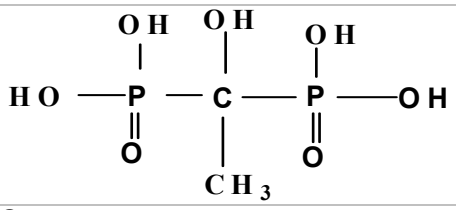
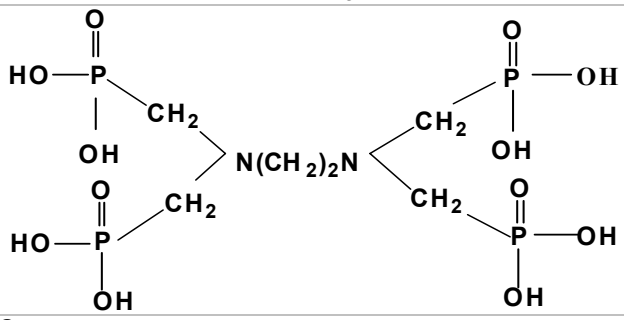
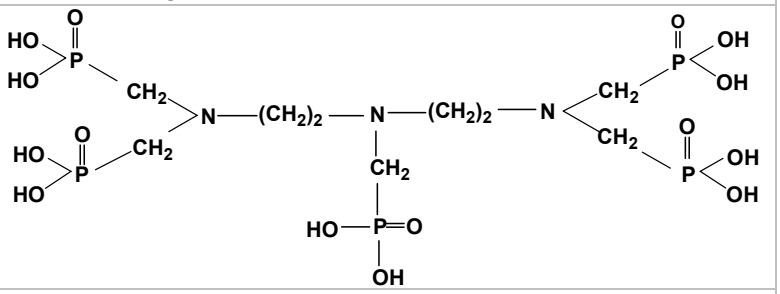
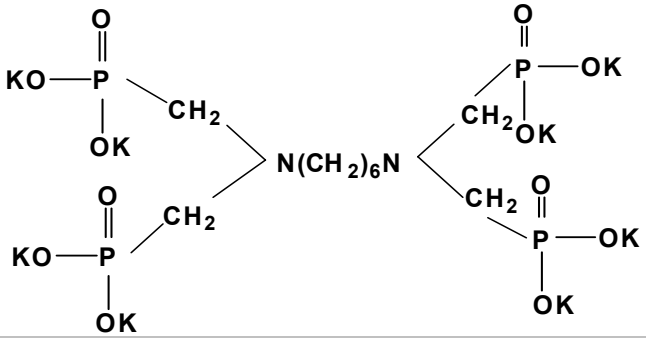
λόγω προσρόφησης δεν παρατηρούνται (τουλάχιστον με την συγκεκριμένη φασματοσκοπική μέθοδο). Οι κορυφές στους μικρούς κυματάριθμους αντιστοιχούν σε δονήσεις παραμόρφωσης O-Si-O (469 cm^{-1}) και σε συμμετρικές δονήσεις $Si-O^{-}$ (810cm^{-1}). Η κορυφή στα 1128 cm^{-1} οφείλεται σε δόνηση του δεσμού O-C (2-bands).

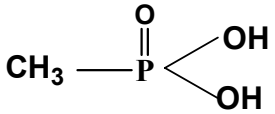
2.4.4 Κατηγορία φωσφονικών ενώσεων

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ενώσεις, οι οποίες στις δομές τους διαθέτουν τουλάχιστον έναν δεσμό ενός ατόμου οξυγόνου με ένα άτομο φωσφόρου. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φωσφονικά που χρησιμοποιήθηκαν ως χημικά πρόσθετα για την ενίσχυση της διαλυτοποίησης του διοξειδίου του πυριτίου. Από αυτά, μόνο το Dequest 7000 (PBTC), το Dequest 2000(ATMP) και το N-(phosphonomethyl) Iminodiacetic acid ήταν δυνατόν να οδηγήσουν σε αποτελέσματα με την βοήθεια του μολυβδοπυριτικού test. Τα υπόλοιπα Dequest όπως επίσης και το μεθυλοφωσφονικό οξύ κατά την πραγματοποίηση του ελέγχου παρεμβολής, εμφανίζουν έντονη παρεμβολή με τα αντιδραστήρια του αναλυτικού test προσδιορισμού ενεργού SiO_2, οπότε απορρίφθηκαν.

Πίνακας 2.16: Φωσφονικές ενώσεις

Χημική Ένωση (διαλυτοποιητής)	**Δομή**
Dequest 7000 (PBTC)	

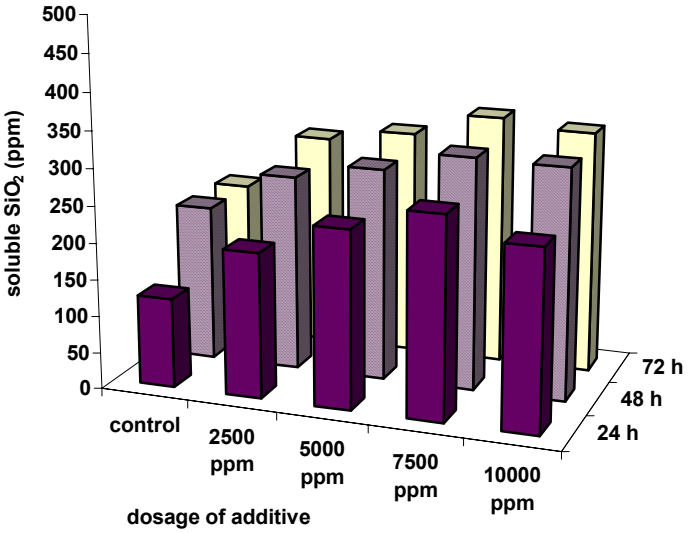
Dequest 2000 (ATMP)	
N-(phosphonomethyl) Iminodiacetic acid	
Dequest 2010 (HEDP)	
Dequest 2046 (Sodium EDTMPA)	
Dequest 2066 (DTPMPA)	
Dequest 2054 (K_6HDTMP)	

μεθυλοφωσφονικό οξύ	

Στον πίνακα 2.17 και το διάγραμμα 2.14 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαλυτοποίησης του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου από το PBTC, το οποίο περιέχει μια φωσφονομάδα και τρεις καρβοξυλομάδες. Όπως είναι εμφανές ο συγκεκριμένος διαλυτοποιητής λειτουργεί αποτελεσματικότερα με την πάροδο του χρόνου.

Πίνακας 2.17: Διαλυτό SiO_2 παρουσία PBTC

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	122	198	242	274	245
48	213	267	289	316	314
72	213	292	309	341	330



Διάγραμμα 2.14: Διαλυτό SiO_2- Δόση PBTC

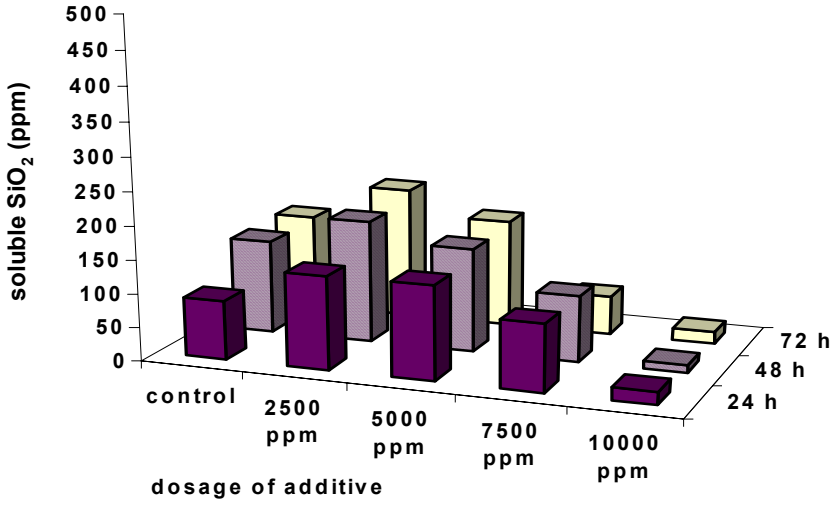
Το control στις 24 ώρες προσεγγίζει την τιμή 122ppm ενώ τις υπόλοιπες ώρες σταθεροποιείται στην τιμή 213ppm. Από το διάγραμμα παρατηρεί κανείς ότι στις 48 ώρες τα ποσοστά ενεργού SiO_2 είναι υψηλότερα από ότι στις 24 ώρες. Τις χαρακτηριστικότερες διαφορές εμφανίζουν τόσο το διάλυμα που περιέχει 2500ppm PBTC με αύξηση στην ποσότητα διαλυτού SiO_2 κατά 69ppm, όσο και το διάλυμα που

περιέχει 10000ppm του χημικού πρόσθετου το οποίο εμφανίζει την ίδια αύξηση. Όσον αφορά την δράση του PBTC στις 72 ώρες είναι ικανοποιητική προσφέροντας αύξηση στις ποσότητες του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου από 16ppm (δόση των 10000ppm) ως περίπου 25ppm (υπόλοιπες δόσεις). Η απόδοση του PBTC τελικά εστιάζεται στα διαλύματα που περιέχουν 7500ppm και 10000ppm αυτού, στα οποία τα ποσοστά διαλυτοποίησης προσεγγίζουν τις τιμές 68 % και 66 % αντίστοιχα.

Σε αντίθεση με το PBTC το ATMP όπως παρουσιάζεται και παρακάτω αναλυτικά, επιδρά πολύ λιγότερο στην διαλυτοποίηση του άμορφου SiO_2. Η δομή του, η οποία περιέχει 3 φωσφονομάδες οδηγεί σε μικρότερα ποσοστά διαλυτοποίησης.

Πίνακας 2.18: Διαλυτό SiO2 παρουσία ATMP

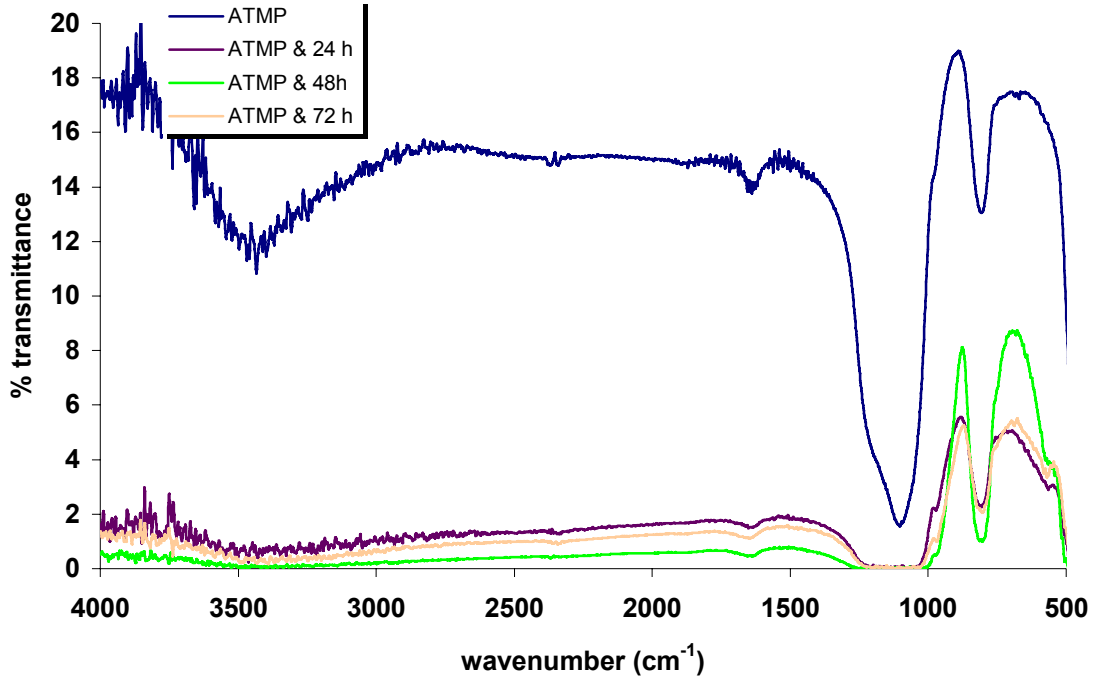
time(hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	88	139	140	100	19
48	140	183	155	99	12
72	143	198	161	58	18



Διάγραμμα 2.15: Διαλυτό SiO_2- Δόση ATMP

Μια γενικότερη παρατήρηση που προκύπτει από το διάγραμμα είναι ότι σε κανένα από τα διαλύματα που περιέχει τον συγκεκριμένο διαλυτοποιητή, το ποσοστό διαλυτοποίησης δεν υπερβαίνει τα 200ppm διαλυτού SiO_2. Επίσης εμφανής είναι η διαφοροποίηση της

δράσης του ATMP όταν αυτό περιέχεται στα διαλύματα σε μεγάλες δόσεις. Δηλαδή η δόση 7500ppm του χημικού πρόσθετου στις 24 ώρες προσφέρει μόλις 100ppm ενεργού SiO_2 και τις υπόλοιπες ώρες η ποσότητα μειώνεται ακόμη πιο αισθητά. Επιπλέον η δόση 10000ppm του διαλυτοποιητή από τις πρώτες 24 ώρες οδηγεί μόλις σε 19ppm διαλυτού SiO_2 και τις υπόλοιπες ώρες η τάση διαλυτοποίησης είναι πτωτική.

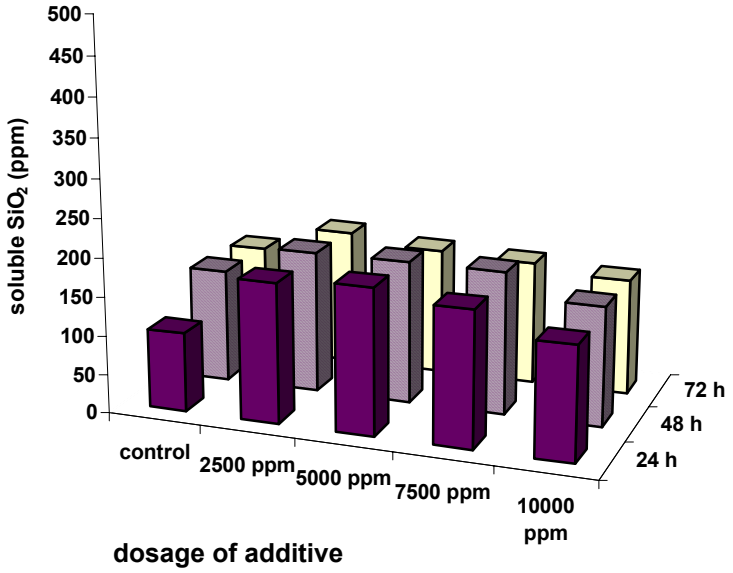


Συγκεντρωτικό φάσμα 2.3 : Συγκριτικά φάσματα FT IR για το ATMP στις 24, 48 και 72ώρες

Όσον αφορά την δράση του N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid ως διαλυτοποιητής του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική. Συγκριτικά όμως με την διαλυτοποίηση που προκαλεί το ATMP το N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid καταφέρνει να οδηγήσει σε υψηλότερα ποσοστά διαλυτοποίησης.

Πίνακας 2.19: Διαλυτό SiO2 παρουσία N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid

time (hours)	control	2500 ppm	5000 ppm	7500 ppm	10000 ppm
24	102	180	188	175	146
48	146	183	184	184	154
72	142	176	164	160	150

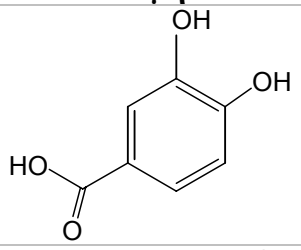
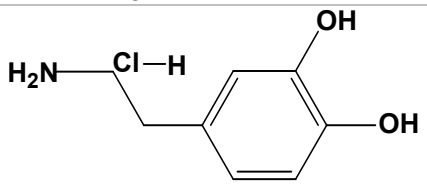


Διάγραμμα 2.16: Διαλυτό SiO_2- Δόση N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid

Χαρακτηριστικό είναι όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα 2.16, στα διαλύματα που περιέχουν τις μεγάλες δόσεις (7500ppm και 10000ppm) του χημικού πρόσθετου, οι ποσότητες ενεργού SiO_2 κυμαίνονται πάνω από τα 140ppm. Αντίθετα κατά την χρήση του ATMP τα ποσοστά διαλυτοποίησης στα διαλύματα που περιείχαν τις μεγάλες δόσεις κυμαίνονταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η αποδοτικότερη δράση του N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid στηρίζεται στην διαφοροποίηση της δομής του, η οποία διαθέτει μια μόνο φωσφονομάδα και 2 καρβοξυλικές ομάδες, ενώ αντίθετα το ATMP διαθέτει 3 φωσφονικές ομάδες.

2.4.5 Κατηγορία χημικών ενώσεων με κατεχολικό δακτύλιο

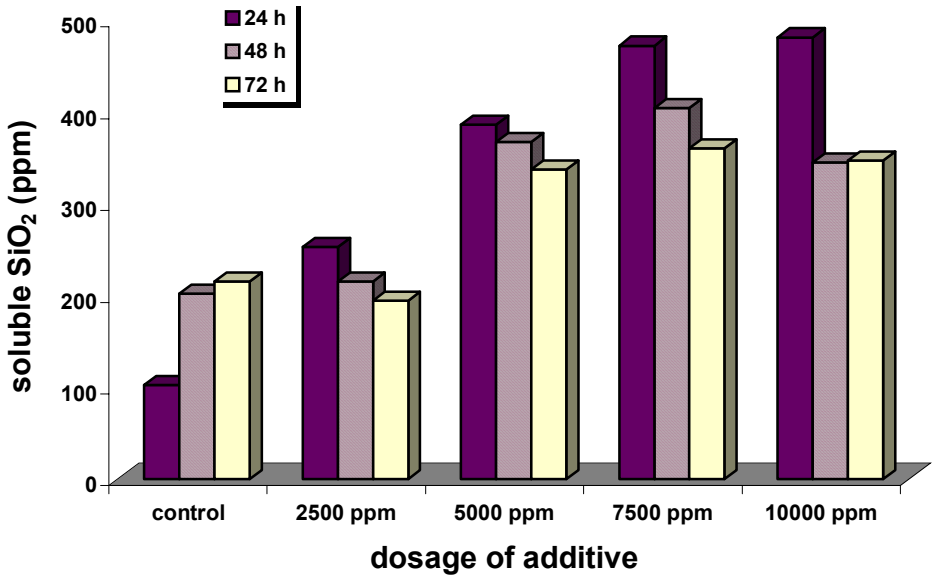
Πίνακας 2.20: Ενώσεις με κατεχολικό δαχτύλιο

Χημικό πρόσθετο (διαλυτοποιητής)	Δομή
3,4 διυδροξυβενζοϊκό οξύ	
Dopamine hydrochloride	

Κατά την προσθήκη 3,4 διυδροξυβενζοϊκού οξέος ως χημικό πρόσθετο για την ενίσχυση της διαλυτοποίησης του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν ήταν πολύ ικανοποιητικά

Πίνακας 2.21: Διαλυτό SiO2 παρουσία 3,4 διυδροξυβενζοϊκού οξέος

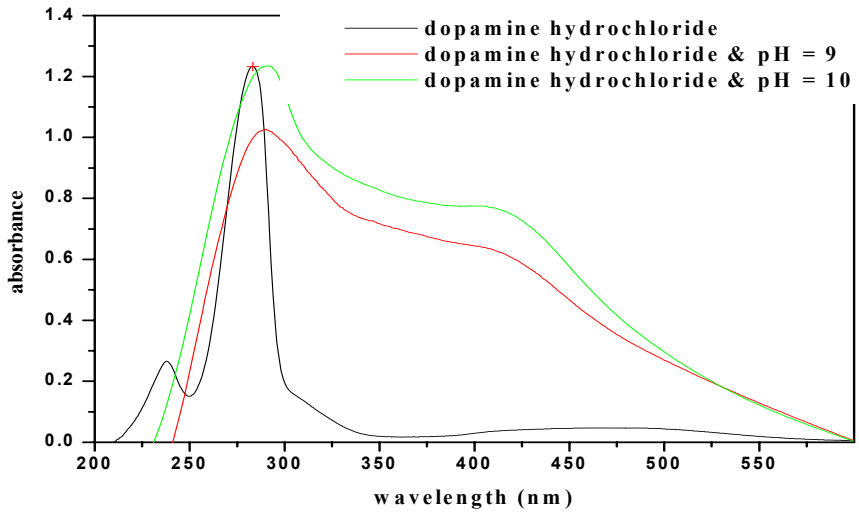
time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	102	253	386	472	481
48	202	215	367	404	345
72	215	194	337	360	347



Διάγραμμα 2.17: Διαλυτό SiO_2 – Δόση 3,4 διυδροξυβενζοϊκού οξεός

Στο διάλυμα του control παρατηρείται ότι η ποσότητα ενεργού SiO_2 κυμαίνεται από 102 ως 215ppm. Χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου διαλυτοποιητή όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα είναι ότι η δράση του μεγιστοποιείται τις πρώτες 24 ώρες. Τα ποσοστά διαλυτοποίησης για τις δόσεις των 2500ppm, 5000ppm, 7500ppm και 10000ppm του χημικού πρόσθετου είναι 51%, 77%, 94 % και 96 % (μέγιστο) αντίστοιχα. Στις 48 και 72 ώρες η διαλυτοποίηση προβάλλει μια πτωτική τάση. Παρ' όλα αυτά μετά τις 24 ώρες τα επίπεδα του διαλυτού SiO_2 συνεχίζουν να είναι υψηλά στα διαλύματα που περιέχουν δόσεις μεγαλύτερες των 5000ppm.

Όσον αφορά την χρήση της ένωσης dopamine hydrochloride ως χημικό πρόσθετο διαλυτοποίησης άμορφου SiO_2 δεν ήταν δυνατόν να επιτευχθεί καθώς κατά την ρύθμιση του pH των διαλυμάτων στην τιμή 10, τα διαλύματα απόκτησαν σκούρο χρώμα, σχεδόν μαύρο. Η χρωματική αλλαγή δηλώνει την ύπαρξη οξειδωμένων μορφών της ένωσης μέσα στα διαλύματα. Προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι μορφές αυτές (οξειδωμένες) της ένωσης dopamine hydrochloride απορροφούν στο μήκος κύματος που απορροφά και το σύμπλοκο του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου κατά την φασματοφωτομετρική μέθοδο (λ= 452 nm) έγινε λήψη φασμάτων UV (συνολικό φάσμα 2.2).



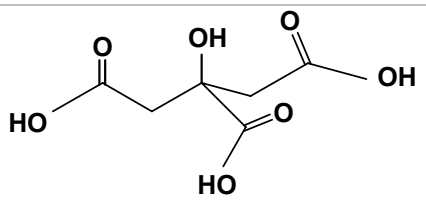
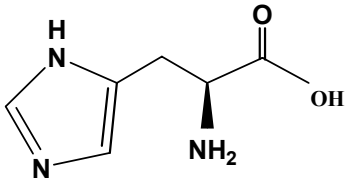
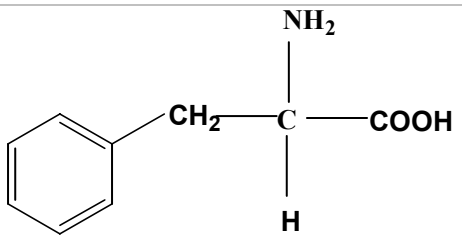
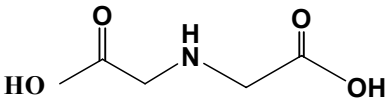
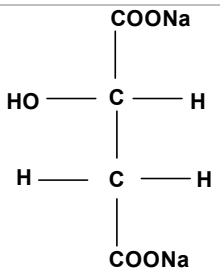
Συνολικό Φάσμα 2.2: Φάσματα FT IR της ένωσης dopamine hydrochloride σε διαφορετικά pH

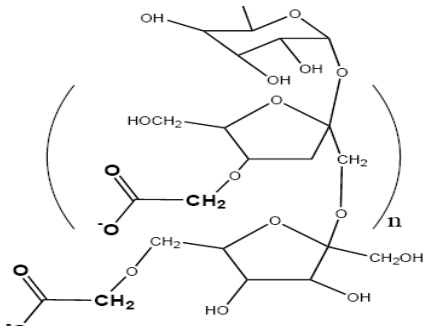
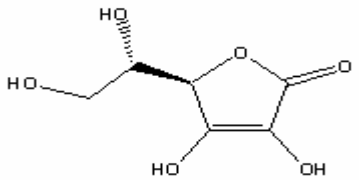
Από το φάσμα UV γίνεται αντιληπτό ότι οι μορφές της ένωσης που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα σε pH=10, απορροφούν στο συγκεκριμένο μήκος κύματος οπότε κατά την πραγματοποίηση του μολυβδοπυριτικού test οι μετρήσεις θα είχαν μεγάλο θετικό σφάλμα.

2.4.6 Κατηγορία "πράσινων " ενώσεων

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως διαλυτοποιητές και χαρακτηρίζονται ως πράσινες καθώς κοινή τους ιδιότητα είναι η ικανότητα τους να βιοαποικοδομούνται. Από τις ακόλουθες ενώσεις το ασκορβικό οξύ εμφάνισε έντονη παρεμβολή με το μολυβδοπυριτικό test, γι' αυτό και απορρίφθηκε κατά τον έλεγχο παρεμβολής.

Πίνακας 2.22: Πράσινες Ενώσεις

Χημικό πρόσθετο (διαλυτοποιητής)	**Δομή**
κιτρικό οξύ	
L- ιστιδίνη	
L- φαινυλαλανίνη	
ιμινοδιοξικό οξύ	
μηλικό νάτριο	

καρβομεθοξυ -ινουλίνη	
ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C)	

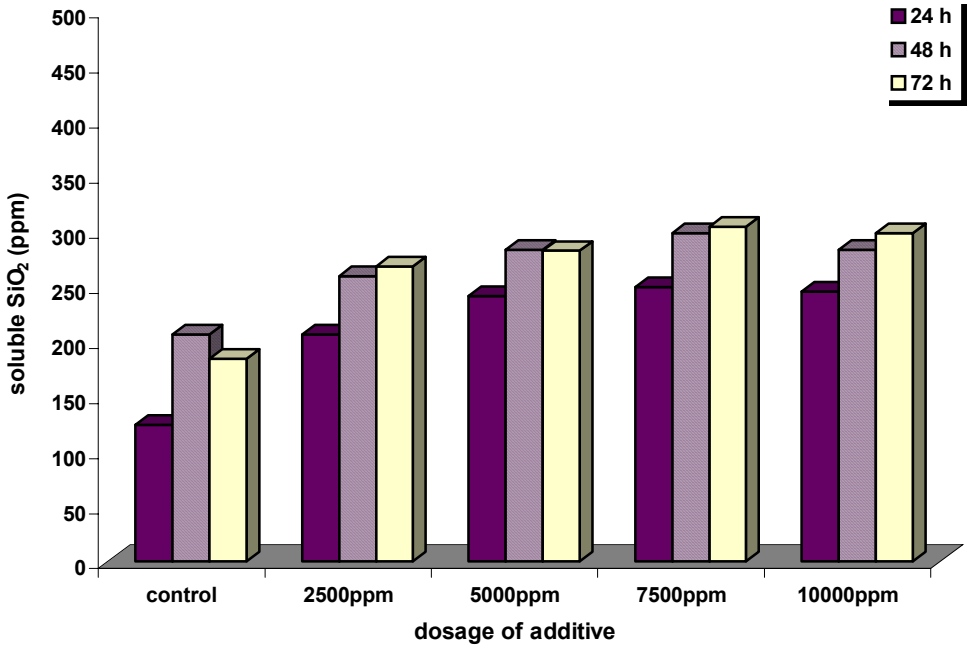
Η απόδοση του κιτρικού οξέος ως διαλυτοποιητής του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου έχει παρουσιαστεί και σχολιαστεί στην κατηγορία των πολυκαρβοξυλικών ενώσεων (τμήμα 2.4.3).

Στην ομάδα των πράσινων ενώσεων ανήκει και το αμινοξύ L-ιστιδίνη. Η L-ιστιδίνη διαθέτει μια ομάδα $–NH_2$ σε θέση α από το καρβοξύλιο Παρατηρώντας τα αποτελέσματα στον ακόλουθο πίνακα, προκύπτει ότι από τις πρώτες 24 ώρες οι ποσότητες διαλυτού SiO_2 κυμαίνονται σε τιμές μεγαλύτερες των 200ppm και με την πάροδο του χρόνου οι ποσότητες αυξάνονται. Στις 72 ώρες στο διάλυμα που περιέχεται η δόση των 2500ppm χημικού πρόσθετου, το ενεργό SiO_2 προσεγγίζει την τιμή 268ppm, ενώ οι υπόλοιπες δόσεις εμφανίζουν μια σχετική σταθεροποίηση στις ποσότητες SiO_2 μεταξύ των 48 και 72 ωρών. Τελικά για τις υψηλότερες δόσεις 5000, 7500 και 10000ppm τα αντίστοιχα ποσοστά διαλυτοποίησης είναι ίσα με 56%, 61% και 60%.

Πίνακας 2.23: Διαλυτό SiO_2 παρουσία L-ιστιδίνης

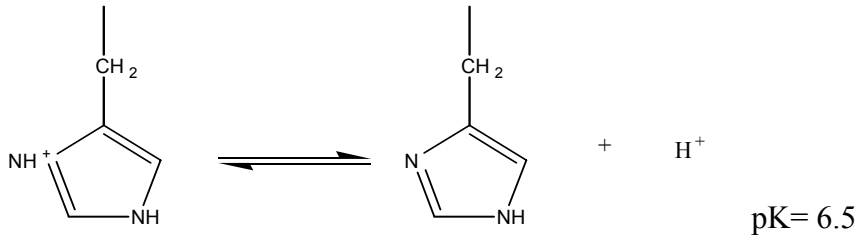
time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	1000ppm
24	124	206	241	249	245
48	206	259	283	298	283

72	184	268	282	304	298



Διάγραμμα 2.18: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 (ppm) παρουσία L-ιστιδίνης σε διαφορετικές δόσεις (ppm)

Μια οπτική παρατήρηση σχετικά με το πείραμα προσδιορισμού του ενεργού SiO_2 στα διαλύματα που περιείχαν την L-ιστιδίνη ως διαλυτοποιητή, είναι ότι κατά πραγματοποίηση του μολυβδοπυριτικού test και συγκεκριμένα κατά την προσθήκη του HCl, στις κυψελίδες σχηματίστηκαν έντονα θολώματα. Η αιτία σχηματισμού των θολωμάτων είναι ότι η L-ιστιδίνη ανήκει στα αμινοξέα των οποίων οι πλευρικές αλυσίδες χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευκολία ιοντισμού.

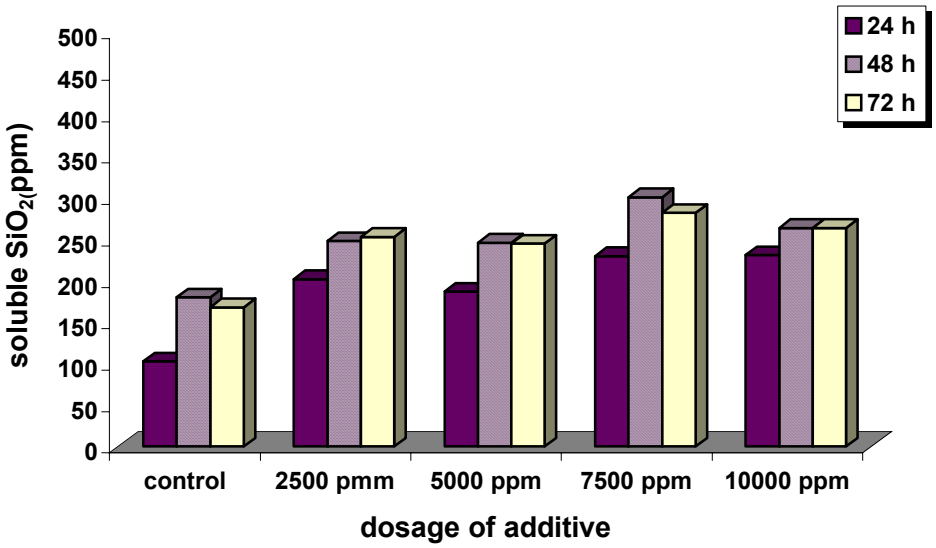


Σχήμα 2.1

Ένα ακόμη αμινοξύ που χρησιμοποιήθηκε ως διαλυτοποιητής του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου είναι και η L-φαινυλαλανίνη, η οποία όπως και η L-ιστιδίνη διαθέτει εξίσου μια ομάδα μια ομάδα $–NH_2$ σε θέση α από το καρβοξύλιο.

Πίνακας 2.24: Διαλυτό SiO_2 παρουσία L-φαινυλαλανίνης

time (hours)	control	2500pmm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	103	202	187	230	231
48	180	248	246	301	264
72	168	253	245	282	264



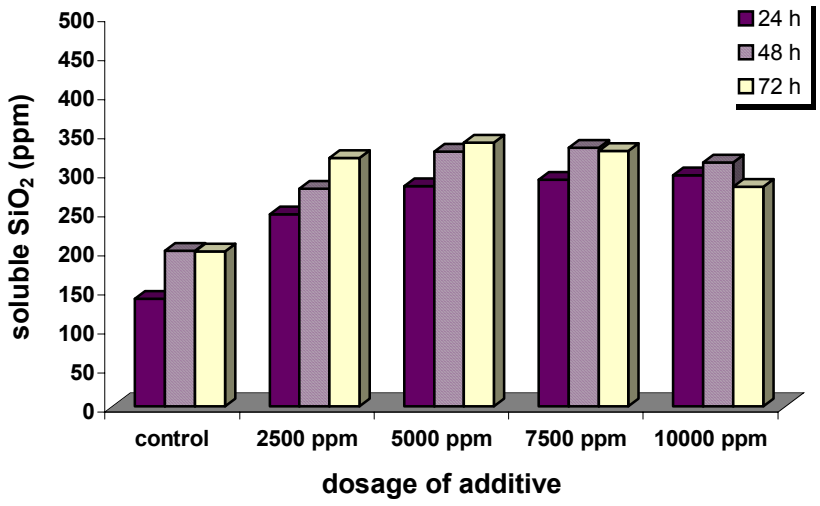
Διάγραμμα 2.19: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 (ppm) παρουσία L- phenylalanine σε διαφορετικές δόσεις (ppm)

Σε αυτήν την σειρά ελέγχου του ενεργού SiO_2 που προκύπτει από την διαλυτοποίηση του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου με την βοήθεια του συγκεκριμένου χημικού πρόσθετου, η γενικότερη διακύμανση των τιμών στις 24 ώρες είναι στην ζώνη των 200ppm διαλυτού SiO_2, στις 48 ώρες υπάρχει αύξηση και στις 72 ώρες υπάρχει μια σταθεροποίηση των τιμών. Τις υψηλότερες τιμές διαλυτού SiO_2 παρουσιάζει το διάλυμα, το οποίο περιέχει 7500ppm L- φαινυλαλανίνης. Αναλυτικότερα, στις 24 ώρες το ποσοστό διαλυτοποίησης φτάνει την τιμή 46%, στις 48 ώρες το 60% ενώ στις 72 ώρες μπορεί να θεωρηθεί σχετικά σταθεροποιημένο καθώς προσεγγίζει την τιμή 56%.

Στην συνέχεια ένα από τα χρησιμοποιούμενα πράσινα χημικά πρόσθετα που πρόβαλλε ικανοποιητική δράση ήταν το ιμινοδιοξικό οξύ.

Πίνακας 2.25: Διαλυτό SiO_2 παρουσία Ιμινοδιοξικού οξέος

time (control)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	138	246	282	290	296
48	199	279	326	331	312
72	198	318	338	327	281



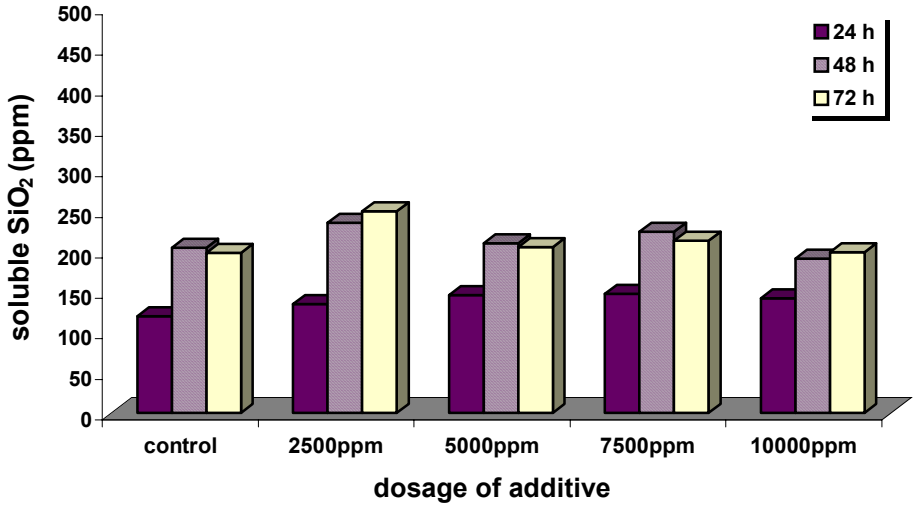
Διάγραμμα 2.20: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 (ppm) παρουσία ιμινοδιοξικού οξέος σε διαφορετικές δόσεις (ppm)

Ο συγκεκριμένος διαλυτοποιητής ενισχύει τις ποσότητες του διαλυτού SiO_2 από τις πρώτες 24 ώρες, καθώς ενώ στο διάλυμα του control κυμαίνονται στα 138ppm, στα διαλύματα που περιέχουν το ιμινοδιοξικό οξύ το ενεργό SiO_2 κυμαίνεται σε τιμές μεγαλύτερες των 246ppm. Τις επόμενες ώρες ακολουθεί αύξηση στα ποσοστά διαλυτοποίησης, όπου για τις δόσεις των 7500ppm και 10000ppm τα ποσοστά προσεγγίζουν τα μέγιστα τους με τιμές 66% και 62% αντίστοιχα. Όσο για τα διαλύματα με τις δόσεις 2500ppm και 5000ppm διαλυτοποιητή, σε αυτές τα ποσοστά διαλυτοποίησης κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου μεγιστοποιούνται στις 72 ώρες με τιμές 64 % και 68 %.

Ο επόμενος πράσινος διαλυτοποιητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μηλικό νάτριο. Η δομή της συγκεκριμένης ένωσης είναι η απλούστερη σε σχέση με τις δομές των υπόλοιπων πράσινων ενώσεων, οι οποίες διαθέτουν βοηθητικές ομάδες για την ενίσχυση της διάλυσης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας 2.26: Διαλυτό SiO_2 παρουσία μηλικού νατρίου

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	120	135	146	147	142
48	204	235	210	224	191
72	198	249	205	213	199



Διάγραμμα 2.21: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία μηλικού νατρίου σε διαφορετικές δόσεις

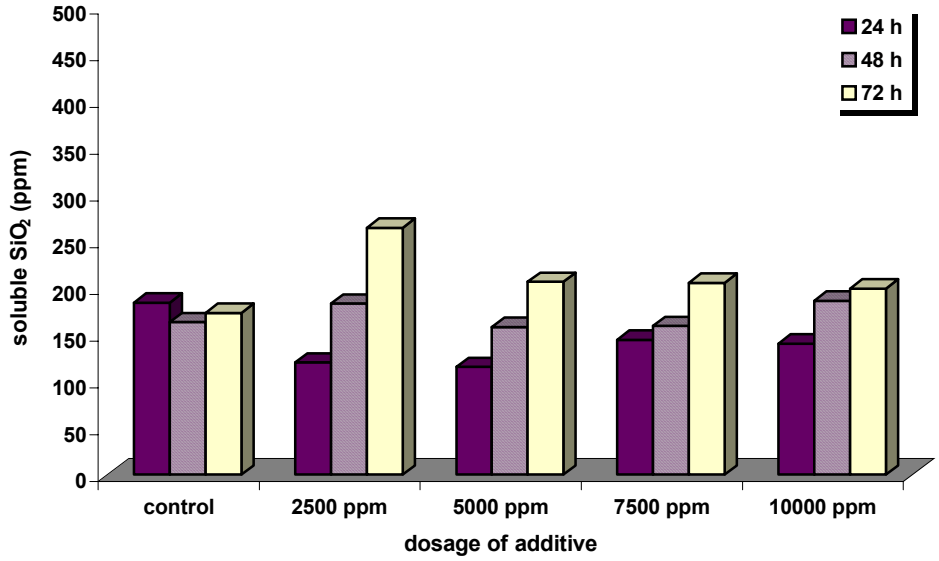
Όπως μπορεί να γίνει εμφανές από το διάγραμμα, μέχρι τις 48 ώρες όλα τα διαλύματα χαρακτηρίζονται από αυξητική τάση. Στις 72 ώρες στο διάλυμα με την δόση των 2500 ppm λαμβάνει χώρα περαιτέρω αύξηση με μετάβαση από 235ppm σε 249ppm (μέγιστο ολόκληρης της σειρά), όπως επίσης και στο διάλυμα των 10000ppm πραγματοποιείται αύξηση κατά ένα ποσοστό 2%. Στα υπόλοιπα διαλύματα στις 72 ώρες παρατηρείται μια μικρή πτώση στα πλαίσια της σταθεροποίησης.

Μια άλλη πράσινη ένωση είναι η καρβομεθοξυ-ινουλίνη (CMI), η οποία αποτελεί παράγωγο της φρουκτόζης και χρησιμοποιήθηκε και αυτή για την ενίσχυση της διαλυτοποίησης. Όπως φαίνεται και από τον ακόλουθο πίνακα το διάλυμα του control

διακυμάνθηκε στα 173ppm (μια μέση ποσότητα ενεργού SiO_2). Τα υπόλοιπα διαλύματα που περιείχαν τις κλασσικές πλέον δόσεις του χημικού πρόσθετου εμφάνισαν μια αυξητική τάση στην διαλυτοποίηση με την πάροδο του χρόνου. Τελικά στις 72 ώρες οι μέγιστες ποσότητες διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου σε αυτήν την σειρά ελέγχου, έφτασαν τις τιμές 264ppm για την δόση 2500ppm CMI, 206ppm για την δόση 5000ppm CMI, όπως επίσης 205ppm και 199ppm για τις μεγαλύτερες δόσεις αντίστοιχα.

Πίνακας 2.27: Διαλυτό SiO_2 παρουσία CMI

time (hours)	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	184	120	115	144	140
48	163	183	158	159	186
72	173	264	206	205	199



Διάγραμμα 2.22: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία CMI σε διαφορετικές δόσεις

2.4.7 Μέτρηση διαλυτού SiO_2 τις πρώτες ώρες της διαλυτοποίησης

Ο έλεγχος ενεργού SiO_2 έγινε με την φασματοφωτομετρική μέθοδο και οι μετρήσεις λάμβαναν χώρα κάθε μια ώρα, για τις πρώτες 6 ή 8 ώρες μετά την έναρξη της διαλυτοποίησης. Οι δόσεις των χημικών πρόσθετων που ελέχθησαν ήταν 2500ppm, 5000ppm, 7500ppm και 10000ppm. Οι διαδικασίες μέτρησης διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου για τις πρώτες ώρες πραγματοποιήθηκαν για τα εξής χημικά πρόσθετα :

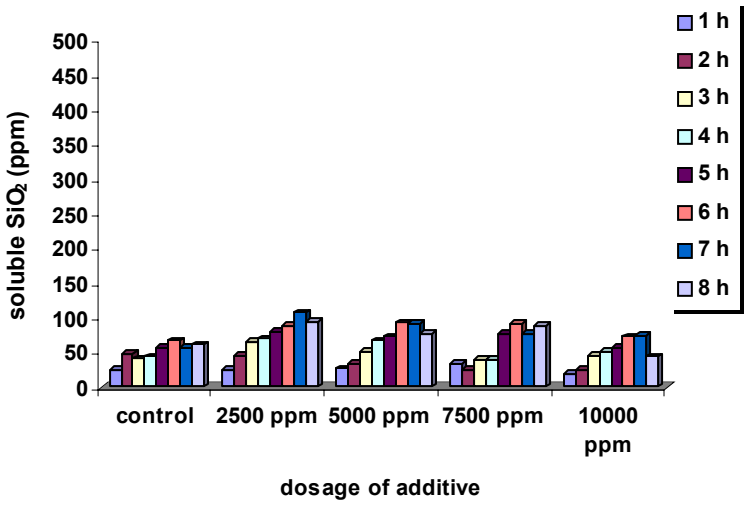
1 διεθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ
2 διφθοριούχο αμμώνιο
3 Dequest 7000 (PBTC)
4 3,4 διυδροξυβενζοϊκό οξύ
5 L- ιστιδίνη

Οι διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν για μια αντιπροσωπευτική ένωση από κάθε κατηγορία ενώσεων.

Τα αποτελέσματα της χρήσης του διεθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος (DETPA) ως χημικό πρόσθετο για την αύξηση της διαλυτοποίησης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα.

Πίνακας 2.28: Διαλυτότητα SiO_2 τις πρώτες ώρες παρουσία DETPA

	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
1	25	25	26	33	19
2	48	45	33	25	25
3	41	65	51	39	45
4	44	70	66	39	50
5	56	80	72	77	56
6	66	88	92	91	72
7	56	107	91	76	74
8	61	94	77	88	44



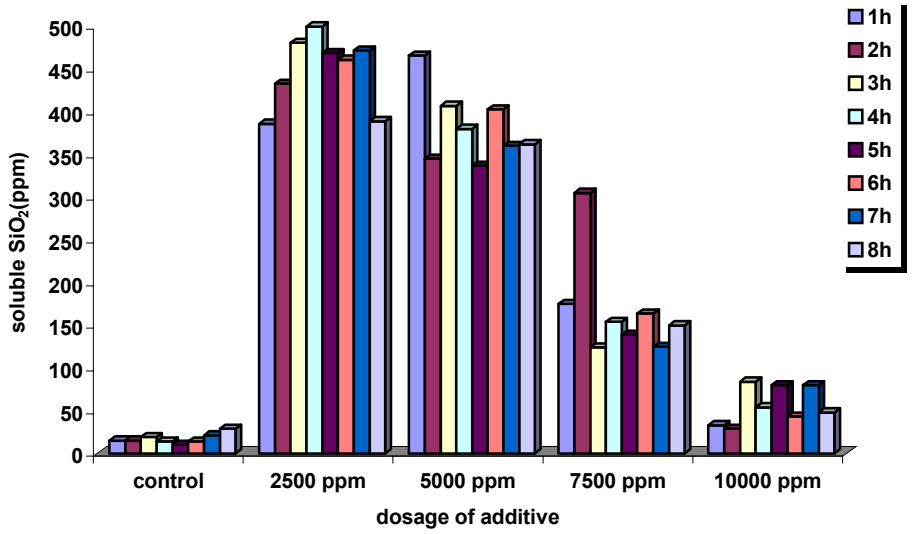
Διάγραμμα 2.23: Μέτρηση διαλυτού SiO_2 τις πρώτες 8 ώρες μετά την προσθήκη διεθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος (σε pH=10)

Παρατηρούμε ότι τις πρώτες 8 ώρες μετά την προσθήκη του DETPA, οι μετρήσεις του ενεργού SiO_2 που ελήφθησαν ήταν πολύ χαμηλές. Οι τιμές του control κυμαίνονται από 25 ως 61ppm. Σε όλες τις δόσεις με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση ενεργού SiO_2 μέχρι την όγδοη ώρα, όπου παρατηρείται μια μικρή μείωση. Γενικότερα το ποσοστό διαλυτοποίησης δεν ξεπερνά το 21%, τονίζοντας με αυτόν τον τρόπο ότι η διαλυτοποίηση είναι μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο και ουσιαστικά στις πρώτες 8 ώρες η τάση για διαλυτοποίηση είναι πολύ μικρή.

Αντίθετα η χρήση του διφθοριούχου αμμωνίου ως διαλυτοποιητή όπως φαίνεται παρακάτω οδηγεί σε υψηλότατα ποσά διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου.

Πίνακας 2.29: Διαλυτότητα SiO_2 τις πρώτες ώρες παρουσία διφθοριούχου αμμωνίου

	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
1	15	386	466	175	33
2	15	433	345	305	29
3	19	481	407	124	84
4	14	500	380	154	54
5	10	469	337	139	80
6	14	461	403	164	43
7	21	472	360	125	80
8	29	389	362	150	48



Διάγραμμα 2.24 : Έλεγχος ποσότητας ενεργού SiO_2 τις πρώτες 8 ώρες μετά την προσθήκη NH_4F. HF (σε pH= 4)

Η έντονη ενίσχυση της τάση διαλυτοποίησης του SiO_2 από το συγκεκριμένο χημικό πρόσθετο σε pH=4 είναι ήδη γνωστή. Αυτό όμως που πλέον έλαβε χώρα είναι ότι το NH_4F. HF σε pH=4 έχει την δυνατότητα στις πρώτες 8 ώρες μετά την προσθήκη του στα διαλύματα, να προσφέρει πολύ μεγάλα ποσοστά διαλυτοποίησης κάποια από τα οποία προσεγγίζουν την ολική διαλυτοποίηση. Αναλυτικότερα στο διάλυμα του control το διαλυτό SiO_2 κυμαίνεται μεταξύ των 15 και 29ppm ενεργού SiO_2. Στο διάλυμα που περιέχει την δόση των 2500ppm, το ενεργό SiO_2 κυμαίνεται σε τιμές από 386 ως και 500ppm, δηλαδή το ποσοστό διαλυτοποίησης την τέταρτη ώρα φτάνει την τιμή 100%.

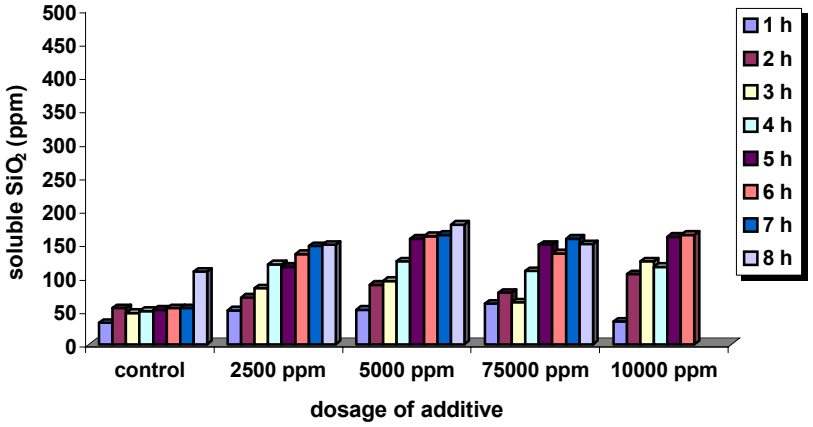
Αναλογικά υψηλή διαλυτοποίηση παρατηρείται και στο διάλυμα με περιεκτικότητα 5000 ppm σε διφθοριούχο αμμώνιο. Σε αυτή την σειρά χαρακτηριστικότατο είναι το ποσοστό διαλυτοποίησης την πρώτη ώρα, το οποίο προσεγγίζει την τιμή 93%. Για τα διαλύματα που περιέχουν μεγαλύτερες των 5000ppm δόσεις χημικού πρόσθετου, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η δόση μειώνεται το ποσοστό ενεργού διοξειδίου του πυριτίου. Η αδυναμία των διαλυμάτων, στα οποία έχει γίνει προσθήκη 10000ppm διφθοριούχου αμμωνίου, για διαλυτοποίηση του κολλοειδούς SiO_2 οφείλεται πιθανότατα

στην απορρόφηση της μεγάλης ποσότητας του χημικού πρόσθετου πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων του κολλοειδούς.

Παρατηρώντας τις 6 πρώτες ώρες διαλυτοποίησης με την χρήση του χημικού πρόσθετου PBTC, προκύπτει ότι τα ποσοστά διαλυτοποίησης είναι χαμηλά.

Πίνακας 2.30: Διαλυτότητα SiO_2 τις πρώτες ώρες παρουσία PBTC

	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	control	2500ppm	5000ppm	75000ppm	10000ppm
1	32	51	52	61	34
2	54	70	89	77	105
3	47	84	95	63	124
4	50	120	124	110	116
5	52	116	158	149	161
6	54	135	162	136	164

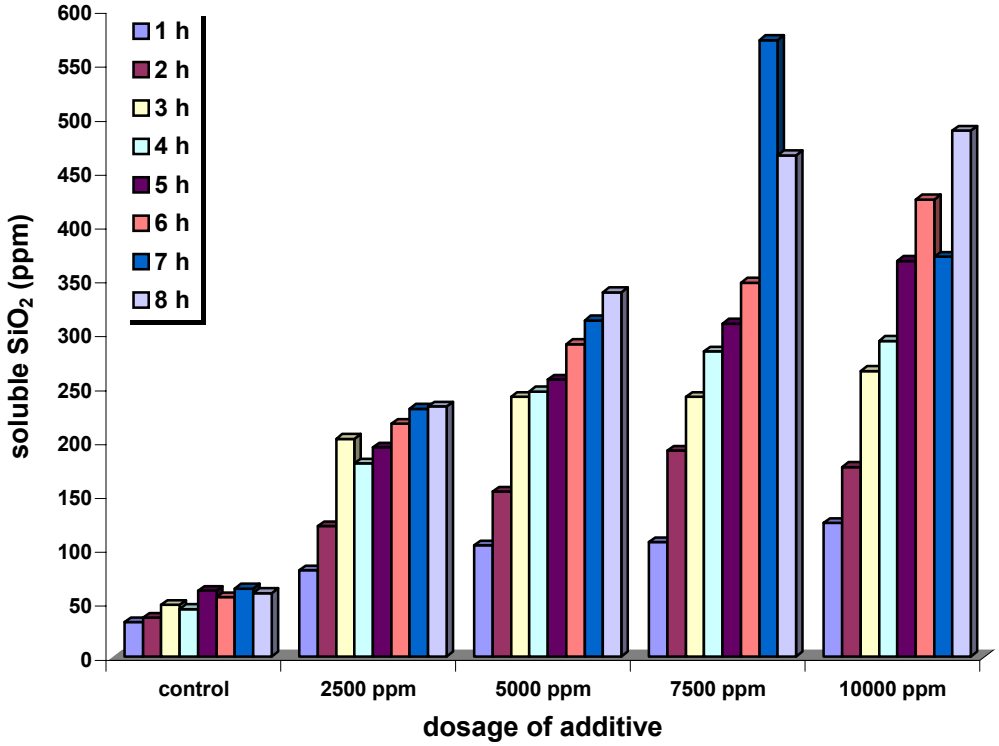


Διάγραμμα 2.25: Έλεγχος ποσότητας ενεργού SiO_2 τις πρώτες 8 ώρες μετά την προσθήκη PBTC (σε pH= 10)

Συγκεκριμένα οι τιμές του control κυμάνθηκαν από 32 ως 54ppm. Στα υπόλοιπα διαλύματα τα οποία περιέχουν τις διαφορετικές δόσεις του χημικού πρόσθετου, οι ποσότητες ενεργού SiO_2 αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου, συνεχίζουν τις να διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα. Ενδεικτικά τα ποσοστά διαλυτοποίησης για τις δόσεις 2500ppm, 5000ppm, 7500ppm και 10000ppm αντίστοιχα ήταν 27%, 32%, 27% και 33% την $6^{η}$ ώρα.

Πίνακας 2.31: Διαλυτότητα SiO_2 τις πρώτες ώρες παρουσία 3,4 διυδροξυβενζοϊκού οξέος

	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
1	32	80	103	106	124
2	36	121	153	191	176
3	48	202	241	241	265
4	44	179	246	283	293
5	61	194	257	309	367
6	55	216	290	347	424
7	63	230	312	*572*	371
8	59	232	338	465	488



Διάγραμμα 2.26: Έλεγχος ποσότητας ενεργού SiO_2 τις πρώτες 8 ώρες μετά την προσθήκη 3,4 διυδροξυβενζοϊκού οξέος (σε pH= 10)

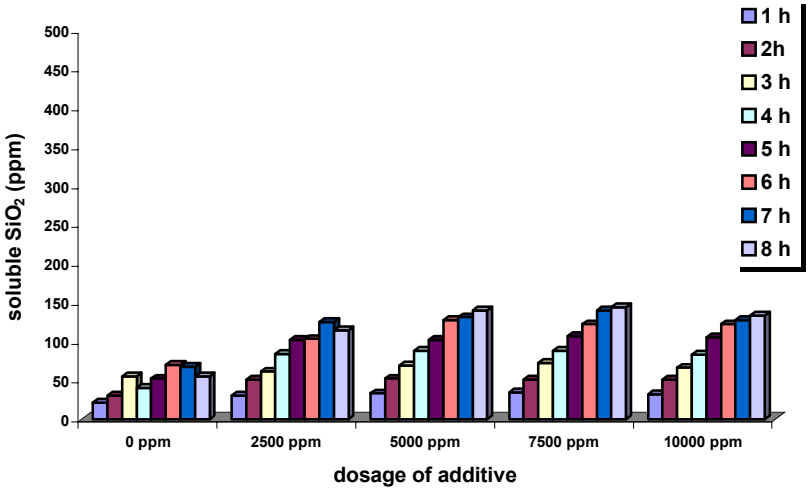
Παρατηρώντας το διάγραμμα των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου χημικού πρόσθετου είναι εμφανής η αύξηση της διαλυτοποίησης με το πέρασμα του χρόνου. Όλα τα διαλύματα που περιέχουν δόσεις του χημικού πρόσθετου, σύμφωνα με τις μετρήσεις την όγδοη ώρα περιέχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες ενεργού διοξειδίου του πυριτίου.

Μάλιστα από αυτές τις ποσότητες η μέγιστη (488ppm) περιέχεται στο διάλυμα των 10000ppm διαλυτοποιητή. Σχετικά με την τιμή 572ppm διαλυτού SiO_2, η οποία αντιστοιχεί στην δόση 7500ppm για την έβδομη ώρα της διαδικασίας, αυτή απορρίπτεται καθώς οφείλεται πιθανότατα σε πειραματικό λάθος.

Ένα ακόμη χημικό πρόσθετο, το οποίο ελέγχθηκε για την δράση του ως διαλυτοποιητής του SiO_2 τις πρώτες 8 ώρες είναι η L-ιστιδίνη που συγκαταλέγεται στους " πράσινους " διαλυτοποιητές.

Πίνακας 2.32: Διαλυτότητα SiO_2 τις πρώτες ώρες παρουσία L-Ιστιδίνης

	Διαλυτό SiO_2 (ppm)				
	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
1	21	30	33	34	32
2	30	51	52	51	51
3	55	61	69	72	66
4	40	84	88	88	83
5	52	102	102	107	105
6	70	103	127	122	122
7	67	125	131	140	127
8	55	114	140	144	133

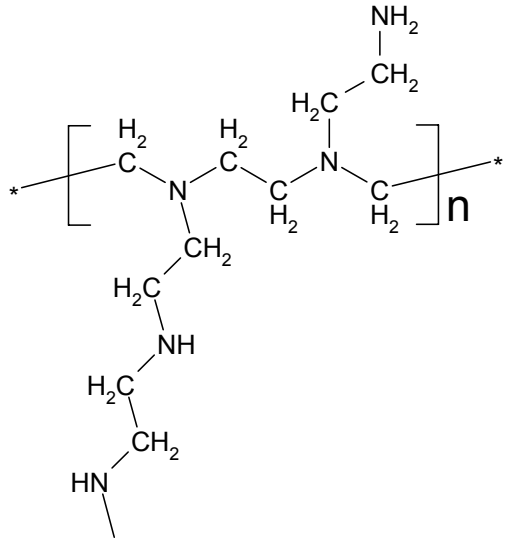


Διάγραμμα 2.27: Έλεγχος ποσότητας ενεργού SiO_2 τις πρώτες 8 ώρες μετά την προσθήκη L-ιστιδίνης (σε pH= 10).

Δυστυχώς η δράση της L- ιστιδίνης δεν είναι ιδιαίτερα έντονη. Αναλυτικότερα με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα, οι τιμές του ενεργού SiO_2 στα διαλύματα του control κυμαίνονται από 21 ως 55ppm. Τα διαλύματα με τις διάφορες δόσεις του χημικού πρόσθετου περιέχουν παρόμοιες ποσότητες ενεργού διοξειδίου του πυριτίου την αντίστοιχη ίδια ώρα. Γενικά τα ποσοστά διαλυτοποίησης διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα και από αυτά τα μεγαλύτερα εμφανίζονται στα διαλύματα με τις δόσεις 5000ppm (28 %) και 7500ppm (29%).

2.4.8 Αδρανοποίηση επιφάνειας SiO_2 παρουσία κατιοντικού πολυμερούς πρόσθετου

Με βάση την ερμηνεία για τον πιθανό μηχανισμό της διαλυτοποίησης του SiO_2, το πρωταρχικό στάδιο για την διαλυτοποίηση είναι η προσβολή του χημικού πρόσθετου και ειδικότερα των ανιοντικών ομάδων του πρόσθετου πάνω στην επιφάνεια του άμορφου SiO_2. Η υπόθεση για το πρωταρχικό στάδιο της διαλυτοποίησης, η οποία απαιτεί επιφανειακή προσβολή, πλέον επιβεβαιώθηκε μέσω πειραμάτων παρεμπόδισης. Για τα πειράματα αυτά παρασκευάστηκαν διαλύματα, στα οποία συνυπήρχαν το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου με το κατιοντικό πολυμερές polyethyleneimine (PEI). Το συγκεκριμένο πολυμερές χαρακτηρίζεται από μοριακό βάρος 10000 Daltons και διαθέτει πρωτομερής, δευτερομερής και τεταρτομερής αμινομάδες σε προσεγγιστική αναλογία 25/50/25. Σχετικά με την επίδραση του κατιοντικού πολυμερές πάνω στην επιφάνεια του άμορφου SiO_2, είναι ήδη γνωστή από μελέτες και σύμφωνα με αυτήν είναι αναμενόμενη η κάλυψη της επιφάνειας από το πολυμερές. Εξαιτίας αυτής της κάλυψης τελικά η επιφάνεια του κολλοειδούς SiO_2 αδρανοποιείται και πλέον εμποδίζεται η



Εικόνα 2.2
Δομή PEI

περαιτέρω συνένωση του με το χημικό πρόσθετο.

Για την μέτρηση του ενεργού SiO_2 στα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία που περιγράφεται αναλυτικά στο τμήμα 2.3. Πριν όμως την πραγματοποίηση του αναλυτικού test προσδιορισμού του ενεργού SiO_2, ήταν αναγκαίο όλα τα διαλύματα να φυγοκεντρηθούν καθώς διέθεταν σωματίδια, τα οποία καθιστούσαν αδύνατη την μέτρηση. Η φυγοκέντρηση είχε διάρκεια μια ώρα, έγινε στις 15.000 στροφές και σε θερμοκρασία 20 ºC.

Από τις μετρήσεις για τις ποσότητες ενεργού διοξειδίου του πυριτίου διαπιστώθηκε ότι στις 24 ώρες, το ποσοστό διαλυτοποίησης παρουσία του PEI (500ppm) και χωρίς προσθήκη χημικών διαλυτοποιητών προσεγγίζει μόλις το 7% σε αντίθεση με το 24% που προσεγγίζει όταν στα διαλύματα δεν συνυπάρχει το κατιοντικό πολυμερές. Η περαιτέρω προσθήκη διαλυτοποιητή όπως είναι το PBTC (δόση 2500ppm), στις 24 ώρες οδηγεί σε ποσοστό διαλυτοποίησης 14%. Το ποσοστό αυτό είναι σαφώς μικρότερο συγκριτικά με αυτό που χαρακτηρίζει ανάλογο διάλυμα, στο οποίο όμως το SiO_2 που περιέχεται δεν έχει υποστεί αδρανοποίηση της επιφάνειας του μέσω προσθήκης του PEI (40%). Όσον αφορά την επίδραση μεγαλύτερων δόσεων του χημικού πρόσθετου σε διαλύματα που περιέχουν παρεμποδισμένο διοξείδιο του πυριτίου, αυτή είναι μηδαμινή.

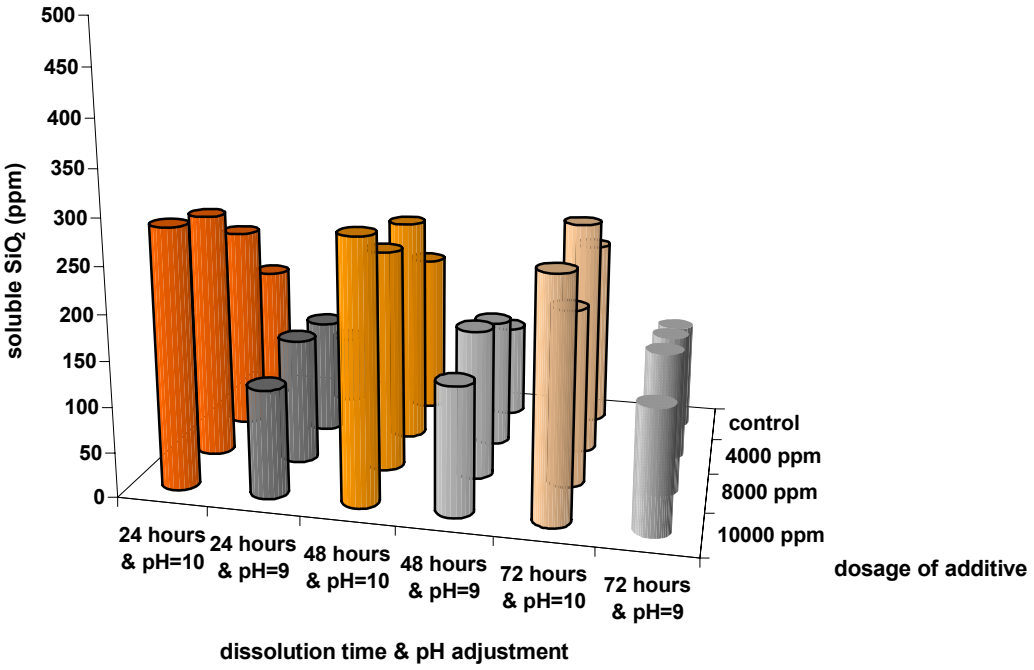
Ολοκληρώνοντας, γίνεται κατανοητό ότι η συνύπαρξη κατιοντικών ενώσεων με το διοξείδιο του πυριτίου οδηγεί σε αδρανοποίηση της επιφάνειας του SiO_2 και η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως μη αντιστρεπτή. Η ακόλουθη προσθήκη διαλυτοποιητών δεν έχει την δυνατότητα να εμποδίσει αυτήν την μη αντιστρεπτή διαδικασία και να ενισχύσει την διαλυτοποίηση καθώς πλέον η προσβολή πάνω στην επιφάνεια του SiO_2 είναι αδύνατη.

2.4.9 Διαφοροποίηση αρχικών πειραματικών παραμέτρων

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης έρευνας πραγματοποιήθηκε ένας αριθμός ανεξάρτητων πειραμάτων με μεταβαλλόμενες πειραματικές συνθήκες. Σκοπός ήταν η επιβεβαίωση της κατάλληλης τιμής του pH που οδηγεί στην μεγιστοποίηση της τιμής της

διαλυτοποίησης, αλλά και η σταθεροποίηση της σχέσης μεταξύ της συγκέντρωσης του αρχικού κολλοειδούς SiO_2 και του εκάστοτε διαλυτοποιητή.

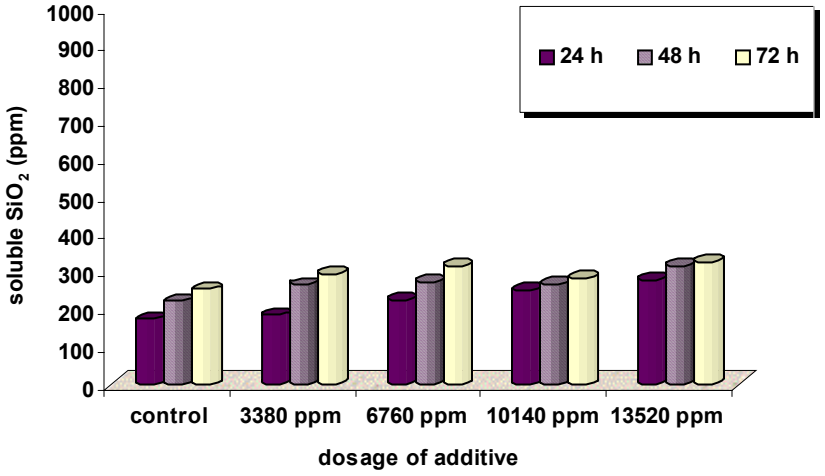
Στα πειράματα με μεταβαλλόμενη τιμή του pH, έλαβαν χώρα πειράματα σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του τμήματος 2.4. Η μόνη διαφοροποίηση στις πειραματικές συνθήκες ήταν η ρύθμιση του pH στην τιμή 9.00(±0.3). Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε ένας μικρός αριθμός χημικών διαλυτοποιητών όπως το μεταβορικό άλας του νατρίου.



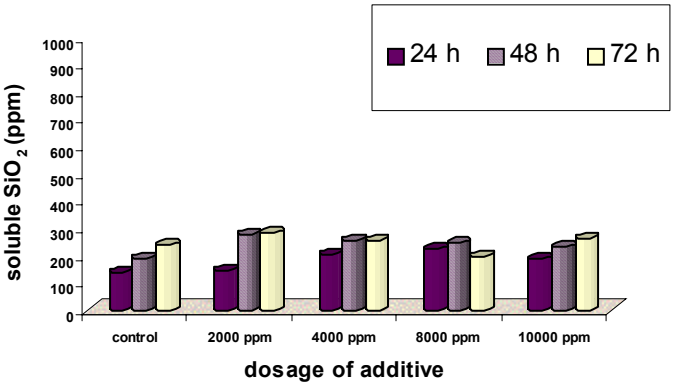
Διάγραμμα 2.28: Σύγκριση διαλυτότητας κολλοειδούς SiO_2 σε δυο διαφορετικές τιμές του pH, παρουσία μεταβορικού άλατος του νατρίου

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η έντονη πτώση των ποσοτήτων διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου κατά την μετάβαση των τιμών του pH από το 10.0 στο 9.00. Ειδικότερα, η λιγότερο έντονη μείωση στις ποσότητες διαλυτού SiO_2 κατά την μετάβαση από το pH=10.0 σε pH =9.00 είναι ίση με 20% (δόση 8000ppm στις 72 ώρες διαλυτοποίησης), ενώ η μεγαλύτερη πτώση παρατηρείται στην δόση των 10000ppm στις 24 ώρες διαλυτοποίησης και ισούται με 58 %.

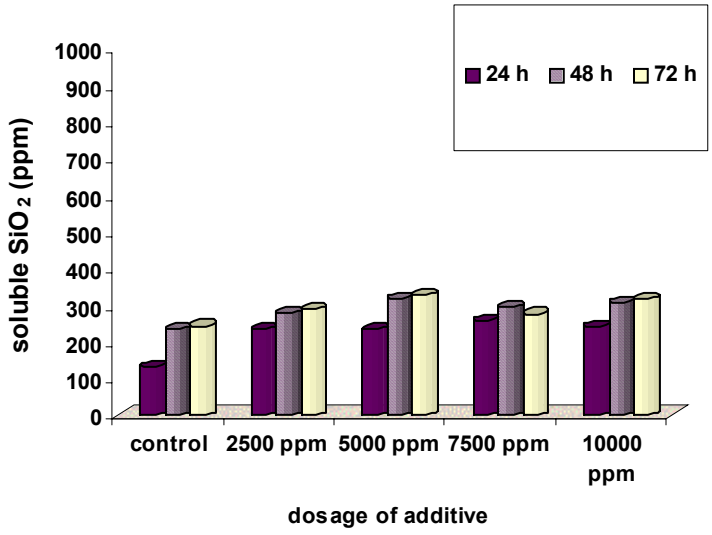
Στην συνέχεια παρατίθενται οι μετρήσεις από πειράματα, τα οποία διεξήχθησαν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο τμήμα 2.3 του κεφαλαίου. Η μόνη διαφοροποίηση των πειραμάτων είναι στη σύσταση των διαλυμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από συγκέντρωση 1000ppm άμορφου SiO_2 (Aerosil 200), σε αντίθεση με τα πειράματα που έχουν περιγραφεί μέχρι τώρα, στα οποία η συγκέντρωση του κολλοειδούς SiO_2 είναι 500ppm.



Διάγραμμα 2.29: Διακύμανση διαλυτότητας κολλοειδούς SiO_2 αρχικής συγκέντρωσης 1000ppm, παρουσία PBTC.



Διάγραμμα 2.30: Διακύμανση διαλυτότητας κολλοειδούς SiO_2 αρχικής συγκέντρωσης 1000ppm, παρουσία κιτρικού οξέος .



Διάγραμμα 2.31: Διακύμανση διαλυτότητας κολλοειδούς SiO_2 αρχικής συγκέντρωσης 1000ppm, παρουσία L-ιστιδίνης

Η αύξηση της συγκέντρωσης του κολλοειδούς SiO_2 δεν συνοδεύεται από αύξηση του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου. Αντίθετα από τα παραπάνω διαγράμματα γίνεται εμφανές ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωση του κολλοειδούς SiO_2 συμβάλλει στην αισθητή πτώση του ποσοστού διαλυτοποίησης του ενεργού SiO_2. Σε κανένα από τα διαλύματα, στα οποία έλαβε χώρα η διαλυτοποίηση, το ποσοστό διαλυτοποίησης διοξειδίου του πυριτίου δεν υπερβαίνει το 50%. Ακόμη και στα διαλύματα που περιέχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες του χημικού πρόσθετου (13520ppm PBTC, 10000ppm κιτρικού οξέος και 10000ppm L-ιστιδίνης) η παρουσία του διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα.

Τα πειραματικά δεδομένα οδήγησαν στην διαπίστωση ότι η σχέση που πρέπει να τηρείται προκειμένου το ποσοστό διαλυτοποίησης να ενισχύεται (ανεξάρτητα του βαθμού ενίσχυσης) είναι η εξής:

Συγκέντρωση διαλυτοποιητή = a x Συγκέντρωση κολλοειδούς SiO_2

Και για τον συντελεστή a ισχύει $5 \leq a \leq 20$

Η διαπίστωση και εφαρμογή της κατάλληλης ποσοτικής σχέσης μεταξύ του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου και του χημικού προσθέτου, το οποίο συμβάλλει στην αύξηση της διαλυτοποίησης, είναι αναγκαία για την λήψη σωστών αποτελεσμάτων. Ουσιαστικά η προσπάθεια σταθεροποίησης των κατάλληλων συγκεντρώσεων τόσο του άμορφου SiO_2 όσο και του διαλυτοποιητή μέσα στο διάλυμα προέρχεται από την διαφοροποιημένη εμβέλεια δράσης του χημικού πρόσθετου ανάλογα με την επιφάνεια του κολλοειδούς.

2.5 Συμπεράσματα 1ου Κεφαλαίου

Συνοψίζοντας το πρώτο κεφάλαιο τα συμπεράσματα που εξάγονται είναι τα εξής:

1 Στο πρωταρχικό στάδιο της διαλυτοποίησης λαμβάνει χώρα προσβολή των ανιοντικών ομάδων των χημικών πρόσθετων πάνω στην επιφάνεια του κολλοειδούς SiO_2.

2 Η ποσοτική αναλογία μεταξύ του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου και του χημικού πρόσθετου που χρησιμοποιείται ως διαλυτοποιητής, πρέπει να ικανοποιεί μια συγκεκριμένη σχέση προκειμένου το χημικό πρόσθετο να μπορεί να δρα πάνω στην επιφάνεια του άμορφου SiO_2.

3 Η αύξηση της δόσης του διαλυτοποιητή δεν επιδρά με σταθερό τρόπο στην διαλυτοποίηση. Μπορεί να επιφέρει τόσο αύξηση όσο και μείωση στο ποσοστό διαλυτοποιήσης.

4 Η δομή των χημικών πρόσθετων επηρεάζει καθοριστικά την απόδοση της διαλυτοποίησης.

5 Η διαλυτοποίηση είναι μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο.

6 Οι ομάδες –OH των χημικών πρόσθετων δρουν καταλυτικά στο φαινόμενο της διαλυτοποίησης του άμορφου SiO_2.

7 Η παρουσία $–NH_2$ δρα θετικά στην διαλυτοποίηση του άμορφου SiO2, ενώ η παρουσία $-PO_3H_2$ δρα αρνητικά.

8 Χημικά πρόσθετα τα οποία διαθέτουν μια τουλάχιστον καρβοξυλική ομάδα (-COOH) είναι ικανοποιητικοί διαλυτοποιητές σε δόσεις μεγαλύτερες των 2500ppm.

9 Οι φωσφονικές ενώσεις δεν λειτουργούν ως διαλυτοποιητές του SiO_2. Ενώσεις που διαθέτουν συνδυασμό φωσφονικών αλλά και καρβοξυλικών ομάδων εμφανίζουν ενισχυμένη δραστικότητα.

10 Η ύπαρξη κατεχολικού δακτυλίου στο μόριο των χημικών πρόσθετων οδηγεί στην έντονη αύξηση του ποσοστού διαλυτοποίησης από τις πρώτες 24 ώρες.

3. Διαλυτοποίηση δυο διαφορετικών τύπων άμορφου SiO_2

3.1 Εισαγωγή

Η τάση διαλυτοποίησης όπως αναφέρθηκε ήδη στο θεωρητικό τμήμα διαφοροποιείται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Τα μικρότερα σωματίδια άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι περισσότερο διαλυτά σε σχέση με τα μεγαλύτερα. Η διαλυτοποίηση επηρεάζεται λοιπόν από την επιφάνεια που διαθέτουν τα σωματίδια αλλά και από την γεωμετρία που διαθέτουν κατά την διάρκεια της διαδικασίας.

Η διαδικασία συνήθως συνοδεύεται από το φαινόμενο της "ωρίμανσης" κατά Ostwald, όταν στο διάλυμα περιέχονται μικρά σωματίδια άμορφου SiO_2 με μεγάλη δυνατότητα διαλυτοποίησης. Αναλυτικά στο πρώτο στάδιο του φαινομένου αυτού, οι μονομερής μονάδες μετατοπίζονται από την επιφάνεια των σωματιδίων παράγοντας με αυτόν τον τρόπο την αρχική συγκέντρωση του διαλυτού πυριτικού οξέος. Η διαδικασία αυτή γίνεται αρκετά γρήγορα και προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Κατά την διάρκεια της ενίσχυσης της συγκέντρωσης, η ακτίνα των σωματιδίων πρέπει να μειωθεί λόγω της μετατόπισης των μονομερών ομάδων. Σε αυτό το σημείο παρατηρείται το μέγιστο. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης συνεχίζεται με μείωση της συγκέντρωσης και αύξηση της μέσης ακτίνας των σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται με μείωση των μονομερών ομάδων από το διάλυμα στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Πλέον αρκετά θεωρητικά μοντέλα, έχουν την δυνατότητα να προβλέψουν τις σημαντικές αλλαγές στην γεωμετρία των σωματιδίων κατά την διάρκεια της διαλυτοποίησης, λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο Ostwald ripening. Οι προβλέψεις είτε συμφωνούν σε μεγάλο ποσοστό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, είτε προβλέπουν όμοια τάση διακύμανσης της διαλυτοποίησης του άμορφου SiO_2 με αυτήν που προκύπτει από τις μετρήσεις. [29].

3.2 Σκοπός

Πρωταρχικός στόχος των συγκεκριμένων πειραμάτων είναι η σύγκριση των ποσοτήτων ενεργού SiO_2 προερχόμενο από το διοξείδιο του πυριτίου τύπου Aerosil 200 αλλά και από το amorphous silicon dioxide (ASD). Ευρύτερος σκοπός είναι η σύγκριση της τάσης διαλυτοποίησης των δυο τύπων SiO_2 κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και παρουσία των ίδιων χημικών πρόσθετων. Επιπρόσθετα στα πλαίσια πραγματοποίησης μικρών προσομοιώσεων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απόθεσης διοξειδίου του πυριτίου σε ανοξείδωτη, μεταλλική επιφάνεια. Μετά την απόθεση του άμορφου SiO_2 ακολούθησε προσπάθεια διαλυτοποίησης του με τη βοήθεια χημικών πρόσθετων.

3.3 Πειραματική πορεία

3.3.1 Παρασκευή διαλυμάτων

Παρασκευή ASD

Αρχικά παρασκευάστηκε gel συγκέντρωσης 50.000ppm με διάλυση 5g sodium silicate ($NaSiO_3$ X $5H_2O$) σε 90ml H_20. Το pH του ρυθμίστηκε με την βοήθεια διαλύματος HCl (80 % v/v), στην ουδέτερη περιοχή του pH για το νερό, δηλαδή στην τιμή 7(± 0.3). Στη συνέχεια το gel του SiO_2 αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 ml.

Ακολούθησε εκτεταμένη ξήρανση του gel σε δοχείο μεγάλης επιφάνειας, σε φούρνο στοχεύοντας έτσι στην σταδιακή ανάπτυξη και τελική συλλογή των σωματιδίων. Το κατώτερο όριο της θερμοκρασίας κατά την ξήρανση ήταν 85 ^{0}C, προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος για έντονη εσωτερική ενυδάτωση των σωματιδίων εξαιτίας των παγιδευμένων σιλανομάδων.

Διαλύματα προς ανάλυση

Αρχικά παρασκευάζεται μια σειρά αιωρημάτων με διάλυση 0.05g (500ppm) ASD σε 100ml νερό (nanopure). Τα αιωρήματα τοποθετούνται σε πλαστικά δοχεία.

Σε ένα από τα διαλύματα της σειράς δεν γίνεται προσθήκη χημικού πρόσθετου του άμορφου SiO_2 και το διάλυμα χαρακτηρίζεται ως control. Στα υπόλοιπα διαλύματα προστίθεται προκαθορισμένη ποσότητα της επιλεγμένης χημικής ένωσης (από 2000 ως 16000ppm), η οποία θα συνεισφέρει στην διαλυτοποίηση του κολλοειδούς SiO_2. Σε κάποιες περιπτώσεις η χημική ένωση δεν διαλύεται εύκολα μέσα στο διάλυμα, γι' αυτό γίνεται προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH ή το διάλυμα θερμαίνεται υπό ήπιες συνθήκες, οπότε λαμβάνει χώρα η διάλυση της ουσίας. Ακολουθεί ρύθμιση του pH των διαλυμάτων στην τιμή 10 (± 0.3) με την βοήθεια διαλυμάτων NaOH και HCl (10%)

3.3.2 Πειραματική διαδικασία για τα πειράματα σύγκρισης της τάσης διαλυτοποίησης των δυο τύπων άμορφου SiO_2

Η πειραματική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι ίδια με αυτήν που περιγράφεται στο τμήμα **2.3**.

Σχετικά με τα Χημικά Πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την διαδικασία σύγκρισης ήταν αντιπροσωπευτικά από κάθε κατηγορία και ήταν τα εξής: Dequest 7000(PBTC), Dequest 2000 (ATMP), καρβοξυμεθυλ-ινουλινη, 3,4 διυδροξυβενζοϊκό οξύ και Ιμινοδιοξικό οξύ.

3.3.3 Πειραματική διαδικασία διαλυτοποίησης SiO_2 σε μεταλλικές επιφάνειες, παρουσία χημικών πρόσθετων

Παρασκευάζονται 2 ίδια διαλύματα συγκέντρωσης 20.000ppm, με διάλυση 2g $NaSiO_3$ X $5H_2O$ σε 90 ml νερού. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίζεται στην τιμή των φυσικών νερών, δηλαδή στην τιμή 7 (± 0.3). Τα διαλύματα πλέον έχουν μετατραπεί σε gel και αραιώνονται σε τελικό όγκο100 ml. Στη συνέχεια τα δοχεία καλύπτονται με ειδική ταινία parafilm, στην οποία υπάρχει μια μικρή οπή απ' όπου και πραγματοποιείται η ενσωμάτωση μιας ανοξείδωτης επιφάνειας (stainless coupon) σε κάθε δοχείο. Το όλο σύστημα βρίσκεται υπό συνεχή, ήπια ανάδευση. Να σημειωθεί ότι το βάρος των μεταλλικών επιφανειών είναι γνωστό με μεγάλη ακρίβεια (±0.001) και οι διαστάσεις τους είναι 7.5 cm μήκος και 1 cm πλάτος. Μετά την πάροδο μιας συγκεκριμένης

χρονικής διάρκειας (δηλώνεται για κάθε πείραμα), οι μεταλλικές επιφάνειες απομακρύνονται από τα δοχεία και τοποθετούνται σε φούρνο προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Ακολουθεί ζύγιση τους, οπότε η διαφορά βάρους δηλώνει την ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου που εναποτέθηκε πάνω σε αυτές.

Με βάση την ποσότητα του SiO_2 που έχει εναποτεθεί πάνω σε κάθε επιφάνεια ορίζεται η συγκέντρωση σε SiO_2 των δυο νέων διαλυμάτων. Η επίτευξη της επιθυμητής συγκέντρωσης προϋποθέτει και τον υπολογισμό του κατάλληλου όγκου που θα έχουν τα διαλύματα, τα οποία επιπλέον παρασκευάζονται με τιμή του pH ρυθμισμένη στο 10 (± 0.3). Το ένα χαρακτηρίζεται ως control – διάλυμα, ενώ το άλλο διάλυμα περιέχει και συγκεκριμένη ποσότητα χημικού πρόσθετου με σκοπό την ενίσχυση της διαλυτοποίησης του SiO_2. Τα πλαστικά δοχεία μέσα στα οποία βρίσκονται τα δυο διαλύματα καλύπτονται και πάλι με ειδική ταινία parafilm, η οποία διαθέτει μια μικρή οπή από την οποία εισάγεται το ανοξείδωτο κουπόνι πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί το SiO_2. Τα διαλύματα στη συνέχεια βρίσκονται υπό συνθήκες ήπιας ανάδευσης για το χρονικό διάστημα που διαρκεί η διαλυτοποίηση.

Μετά το τέλος της διαλυτοποίησης (δηλώνεται για κάθε πείραμα) τα μεταλλικά κουπόνια απομακρύνονται, τοποθετούνται σε φούρνο για απομάκρυνση της υγρασίας και ζυγίζονται ξανά. Η διαφορά στο βάρος των μεταλλικών επιφανειών που υπολογίζεται ως εξής:

Βάρος μετά την εναπόθεση – βάρος μετά την διαλυτοποίηση

οδηγεί στον υπολογισμό του ποσοστού διαλυτοποίησης.

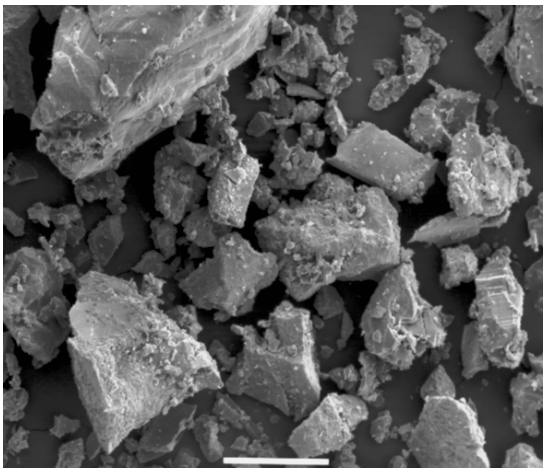
3.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.4.1 Χαρακτηρισμός άμορφου διοξειδίου του πυριτίου ASD

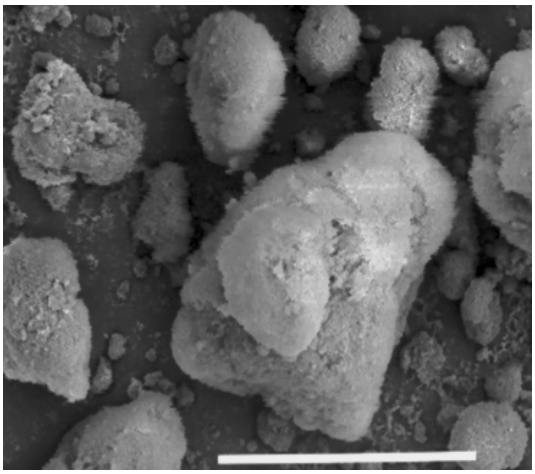
Για τα πειράματα που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι διοξειδίου του πυριτίου. Το κολλοειδές SiO_2 τύπου Aerosil 200 και το amorphous silicon dioxide-ASD.

Το ASD αποτελεί έναν αρκετά αντιπροσωπευτικό τύπο του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου που σχηματίζεται στα ψυκτικά συστήματα κατά την διέλευση φυσικού νερού.

Το ASD επιλέχτηκε καθώς διαθέτει σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους και διαφορετικής μορφολογίας, συγκριτικά με τοAerosil 200 (εικόνα 3.1- 3.3).



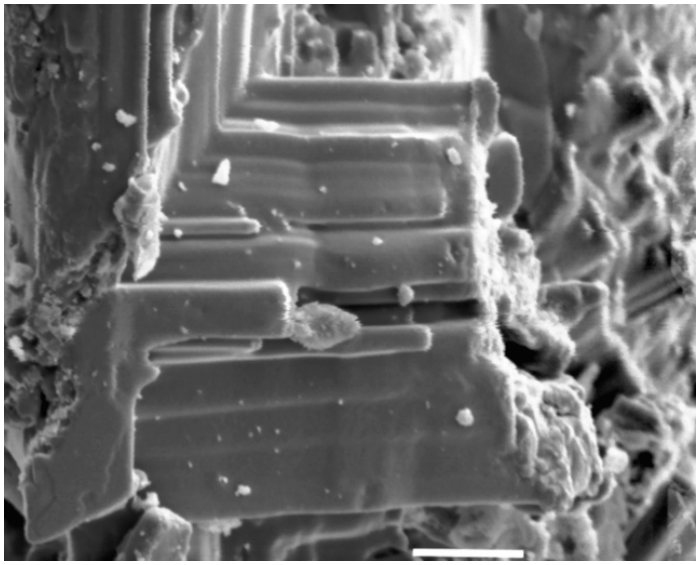
α) BAR= 100μm



β) BAR= 100μm

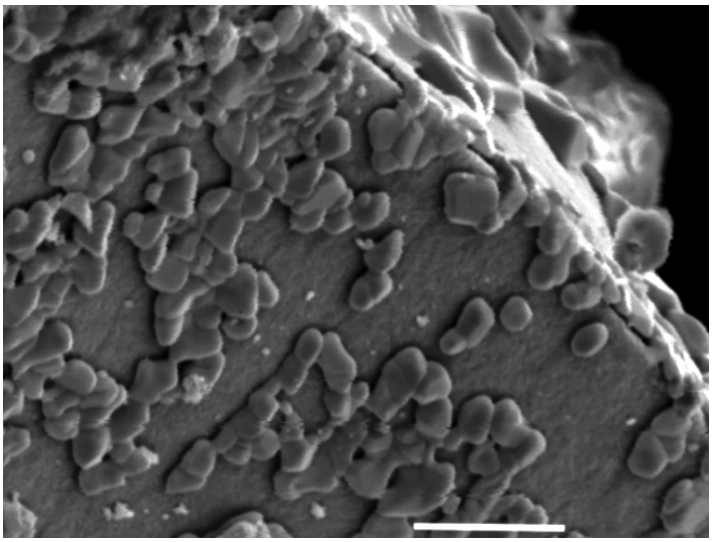
Εικόνα 3.1α) : Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του ολικού ASD, ενισχυμένη εστίαση της εικόνας (magnification) 120

Εικόνα 3.1β) : Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του Aerosil, ενισχυμένη εστίαση της εικόνας (magnification) 230



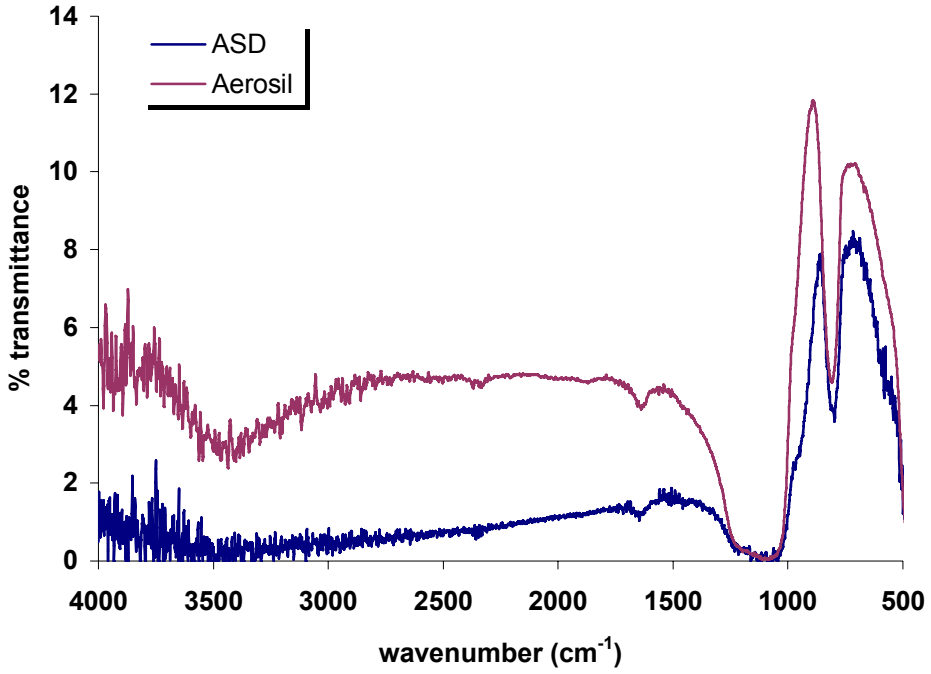
BAR=10μm

Εικόνα 3.2: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του ASD, (magnification=1100).



BAR=10μm

Εικόνα 3.3: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του ASD, (magnification=1500).



Συγκεντρωτικό Φάσμα 3.1 : Συγκριτικό φάσμα FT IR Aerosil και ASD.

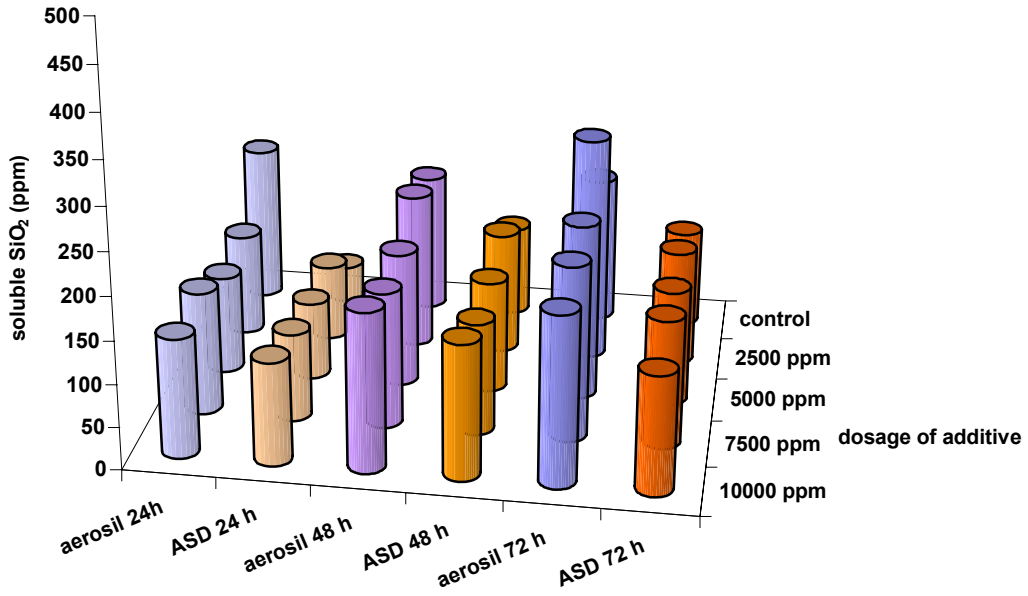
Στο συγκεντρωτικό φάσμα 3.1 όπου παρουσιάζονται τα φάσματα FT IR του Aerosil 200 αλλά και του ASD, παρατηρείται ομοιότητα των ιδιαίτερων κορυφών των φασμάτων στους ίδιους κυματάριθμους. Οι δυο τύποι του άμορφου SiO_2 διαθέτουν την ίδια χημική σύσταση. Αναλυτικότερη ερμηνεία των κορυφών του φάσματος του Aerosil 200, η οποία είναι κατάλληλη και για το φάσμα του ASD παρατίθεται στο τμήμα **2.4.1.**

3.4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση πειραμάτων σύγκρισης τάσης διαλυτοποίησης

Στον παρακάτω πίνακα και διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τα συγκριτικά πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως χημικό πρόσθετο το CMI.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα διαλυτοποίησης παρουσία CMI

Time (hours)	Είδος SiO_2	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	Aerosil 200	184	120	115	144	140
24	ASD	43	89	91	103	121
48	Aerosil 200	163	183	158	159	186
48	ASD	106	143	131	131	158
72	Aerosil 200	173	264	206	205	199
72	ASD	114	135	135	150	139



Διάγραμμα 3.1: Σύγκριση διαλυτού Aerosil 200 και διαλυτού ASD, παρουσία CMI

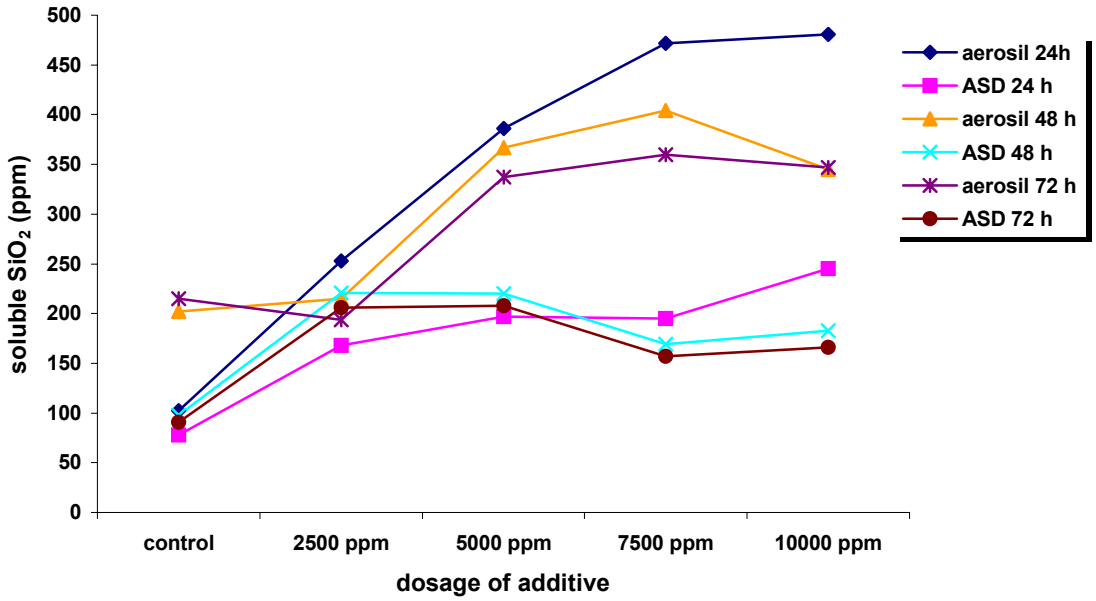
Παρατηρώντας τα αποτελέσματα τόσο του πίνακα όσο και το ίδιο το διάγραμμα είναι εμφανές ότι η διαλυτοποίηση του ASD κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα από ότι η διαλυτοποίηση του Aerosil. Η διαφοροποίηση στα ποσοστά διαλυτοποίησης γίνεται έντονη από στις πρώτες 24 ώρες. Με την πάροδο του χρόνου τα ποσοστά τόσο για το ASD όσο και για το Aerosil αυξάνονται. Το control της σειράς Aerosil στις 72 ώρες εμφανίζει ποσοστό διαλυτοποίησης 35 %, ενώ την ίδια χρονική περίοδο για τις δόσεις 2500ppm, 5000ppm, 7500ppm και 10000ppm αντιστοιχούν ποσοστά 53% (υψηλότερο σε

σχέση με όλα τα υπόλοιπα), 41%, 41% και 40%. Για την σειρά του ASD το μέγιστο εμφανίζεται στο διάλυμα που περιέχει 10000ppm χημικού πρόσθετου στις 48 ώρες, με τιμή ίση 158ppm έναντι της τιμής 106ppm του διαλύματος του control.

Για την διεξαγωγή συγκριτικού πειράματος, με χημικό πρόσθετο το οποίο περιέχει κατεχολικό δακτύλιο, χρησιμοποιήθηκε το 3,4 διυδροξυβενζοϊκό οξύ.

Πίνακας 3. 2: Αποτελέσματα διαλυτοποίησης παρουσία 3,4 διυδροξυβενζοϊκού οξέος

time (hours)	Είδος SiO_2	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	Aerosil 200	102	253	386	472	481
24	ASD	78	168	197	195	245
48	Aerosil 200	202	215	367	404	345
48	ASD	98	221	220	169	183
72	Aerosil 200	215	194	337	360	347
72	ASD	91	206	208	157	166



Διάγραμμα 3.2: Σύγκριση διαλυτού Aerosil 200 και διαλυτού ASD, παρουσία 3,4 διυδροξυβενζοϊκού οξέος

Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αυτόματη κατηγοριοποίηση των αποτελεσμάτων του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου σε δυο ομάδες ανάλογα με την μορφή από την οποία προέρχεται. Γενικότερα τα ποσά ενεργού SiO_2, του Aerosil κυμαίνονται από 194ppm (δόση των 2500ppm στις 72 ώρες) ως 481ppm (δόση 10000ppm στις 24 ώρες). Το

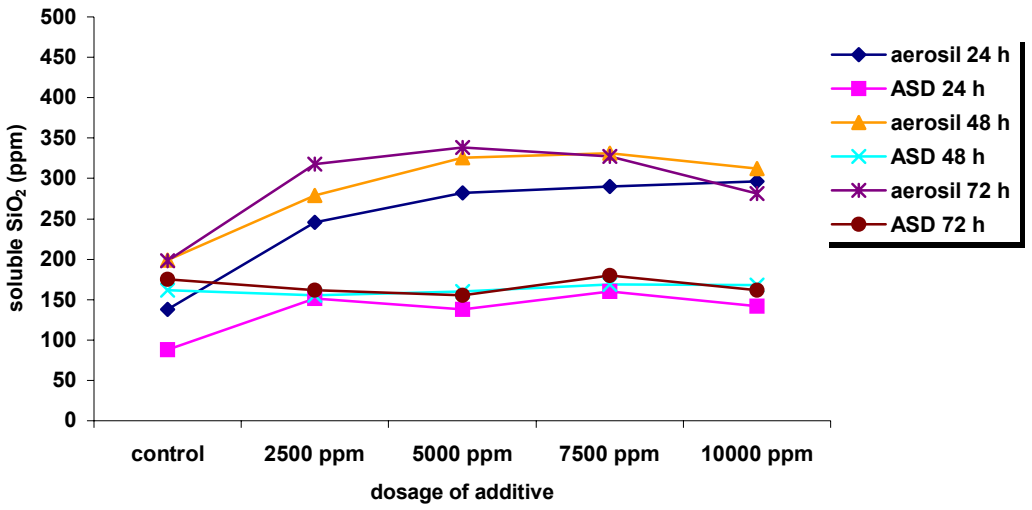
συγκεκριμένο λοιπόν χημικό πρόσθετο στην μεγαλύτερη δόση καταφέρνει να διαλυτοποιήσει το Aerosil σε ποσοστό 96%, ενώ οι υπόλοιπες δόσεις τις επόμενες ώρες οδηγούν σε ικανοποιητικά ποσοστά διαλυτοποίησης, χαμηλότερα όμως της τιμής των 481ppm. Όσον αφορά στις ποσότητες ενεργού SiO_2 που προέρχονται από το ASD κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα και το μέγιστο που είναι ίσο με 245ppm εμφανίζεται στις 24 ώρες με την προσθήκη 10000ppm χημικού πρόσθετου.

Κατηγοριοποίηση των αποτελεσμάτων ανά σειρά παρουσιάζεται και στα διαλύματα παρουσία Ιμινοδιοξικού οξέος ως διαλυτοποιητής.

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα διαλυτοποίησης παρουσία ιμινοδιοξικού οξέος

time (hours)	Είδος SiO_2	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	Aerosil 200	138	246	282	290	296
24	ASD	88	151	138	160	142
48	Aerosil 200	199	279	326	331	312
48	ASD	162	155	160	169	168
72	Aerosil 200	198	318	338	327	281
72	ASD	175	162	155	180	162

Τόσο για την σειρά του Aerosil τόσο και για την σειρά του ASD η τάση διαλυτοποίησης είναι αυξητική με την πάροδο του χρόνου. Με βάση τα αποτελέσματα αλλά και το παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται μια σχετική σταθεροποίηση των μεγαλύτερων δόσεων (7500 και 10000ppm) μεταξύ των 48 και 72 ωρών. Τα μέγιστα ποσοστά διαλυτοποίησης των δυο σειρών διαλυτού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου εμφανίζονται στις 72 ώρες και είναι ίσα με 68% και 36% για τις σειρές Aerosil και ASD αντίστοιχα.

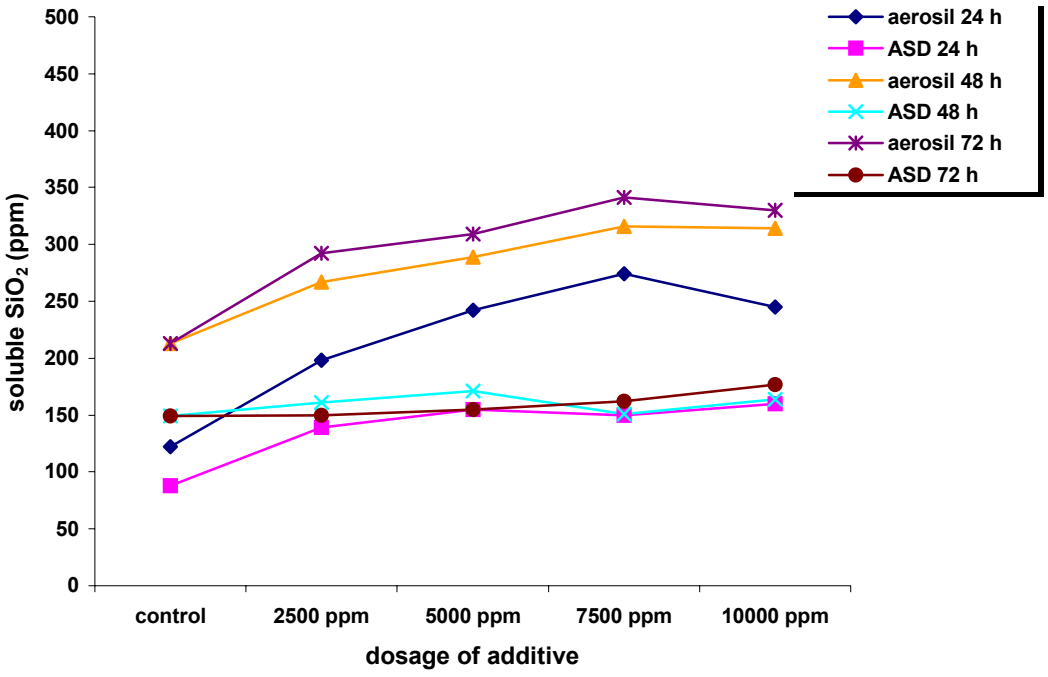


Διάγραμμα 3.3: Σύγκριση διαλυτού Aerosil 200 και διαλυτού ASD, παρουσία ιμινοδιοξικού οξέος.

Το PBTC ως χημικό πρόσθετο οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά διαλυτού SiO_2 (Aerosil) κάτι που διαπιστώθηκε και στα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου. Η αύξηση των ποσοστών διαλυτοποίησης ακολουθεί την αύξηση της χρονικής διάρκειας της διαδικασία της διαλυτοποίησης και σε γενικές γραμμές συμβαδίζει με την μετάβαση από τις χαμηλότερες στις υψηλότερες δόσεις. Η συγκεκριμένη σειρά εμφανίζει μέγιστες ποσότητες διαλυτού SiO_2 (72h) στο διάλυμα με την δόση 7500ppm χημικού πρόσθετου και στο διάλυμα με την δόση 10000ppm, με τιμές 341 και 330ppm αντίστοιχα.

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα διαλυτοποίησης παρουσία PBTC

time (hours)	Είδος SiO_2	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	Aerosil 200	122	198	242	274	245
24	ASD	88	139	155	150	160
48	Aerosil 200	213	267	289	316	314
48	ASD	149	161	171	151	164
72	Aerosil 200	213	292	309	341	330
72	ASD	149	150	155	162	177



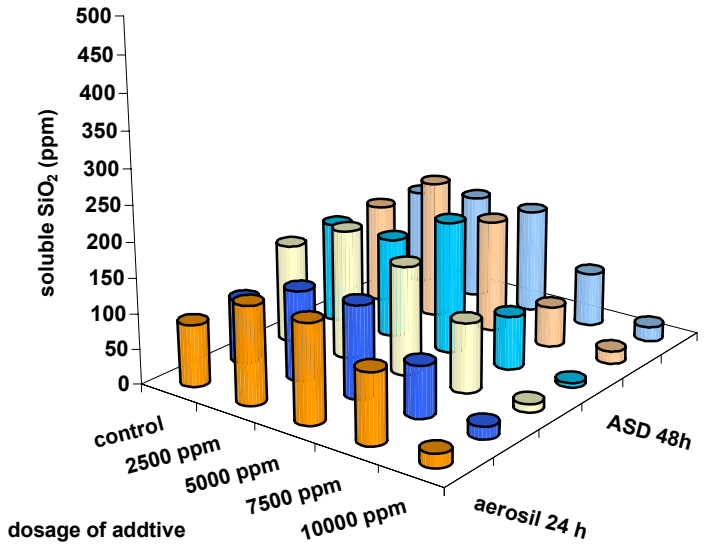
Διάγραμμα 3.4: Σύγκριση διαλυτού Aerosil 200 και διαλυτού ASD, παρουσία PBTC

Συγκριτικά με την αρκετά ικανοποιητική δράση του PBTC που εμφανίζει στην σειρά με το άμορφο SiO_2 τύπου Aerosil, στην σειρά που ελέγχεται η τάση διαλυτοποίησης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου τύπου ASD η δράση του διαλυτοποιητή δεν είναι τόσο αποτελεσματική. Σε αυτήν την σειρά όλες οι δόσεις και σε όλη την διάρκεια της διαδιακασίας της διαλυτοποίησης παρουσιάζουν μια σταθεροποίηση σε ένα εύρος τιμών κάτω των 180 ppm. Η χαμηλή διακύμανση των ποσοτήτων ενεργού SiO_2 της σειράς φαίνεται έντονα από το γεγονός ότι το διάλυμα του control στις 72 ώρες περιέχει 149ppm διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου και αντίστοιχα το διάλυμα των 10000ppm PBTC περιέχει μόλις 177ppm

Άλλη μια φωσφονική ένωση που επιλέχτηκε να ελεγχθεί ως διαλυτοποιητής του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι το ATMP.

Πίνακας 3.5: Αποτελέσματα διαλυτοποίησης παρουσία ATMP

time (hours)	Είδος SiO_2	control	2500ppm	5000ppm	7500ppm	10000ppm
24	Aerosil 200	88	139	140	100	19
24	ASD	91	128	132	74	18
48	Aerosil 200	140	183	155	99	12
48	ASD	143	142	188	76	6
72	Aerosil 200	143	198	161	58	18
72	ASD	138	150	149	77	21



Διάγραμμα 3.5: Σύγκριση διαλυτού Aerosil 200 και διαλυτού ASD, παρουσία ATMP

Από το διάγραμμα γίνεται εμφανής η χαμηλή διακύμανση των τιμών του διαλυτού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου και για τους δυο τύπους SiO_2. Στην προσπάθεια για εντοπισμό των σχετικά υψηλότερων τιμών σε αυτό το εύρος τιμών, αυτές αντιστοιχούν στα διαλύματα που περιέχουν τις δόσεις μικρότερες των 7500ppm ATMP. Για την σειρά του Aerosil μέγιστο εμφανίζεται στις 72 ώρες και στο διάλυμα με δόση 2500ppm διαλυτοποιητή και είναι ίση με 198ppm (η διαφορά από την τιμή του control είναι μόλις 55ppm). Για την σειρά του ASD το μέγιστο παρατηρείται στις 48 ώρες στο διάλυμα με την δόση του 5000ppm PBTC με τιμή ίση 188ppm (απόκλιση από την τιμή του control κατά 45ppm).

3.4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση πειραμάτων διαλυτοποίησης SiO_2 που έχει εναποτεθεί σε μεταλλικές επιφάνειες

Μετά την σταθεροποίηση των πειραματικών συνθηκών για την διεξαγωγή πειραμάτων προσομοίωσης, επιλέχτηκαν πλέον και χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά πρόσθετα για την ενίσχυση της διαλυτοποίησης:

1 CMI
2 ασκορβικό οξύ
3 PBTC

Από αυτά τα χημικά πρόσθετα μόνο η χρήση του ασκορβικού οξέος και του PBTC οδήγησαν σε θετικά αποτελέσματα. Το CMI οδήγησε και αυτό και σε διαλυτοποίηση κολλοειδούς SiO_2 που είχε εναποτεθεί πάνω σε μεταλλική επιφάνεια, όμως το ποσοστό διαλυτοποίησης δεν ήταν μεγαλύτερο από αυτό που έλαβε χώρα στο αντίστοιχο διάλυμα του control.

Αναλυτικότερα η χρήση του ασκορβικού οξέος ως διαλυτοποιητής στα πειράματα αυτά είναι επιθυμητή καθώς ανήκει στην κατηγορία των πράσινων ενώσεων. Στον πίνακα 3.6 παρουσιάζονται σε συγκεντρωτική μορφή τα αρχικά βάρη των μεταλλικών κουπονιών, όπως επίσης και τα βάρη μετά την εναπόθεση και μετά την διαλυτοποίηση. Με βάση το βάρος των μεταλλικών επιφανειών μετά την εναπόθεση και έχοντας ως γνώμονα η επιθυμητή συγκέντρωση του SiO_2 στα νέα διαλύματα (όπου λαμβάνει χώρα η διαλυτοποίηση) να είναι 500ppm έγιναν οι κατάλληλοι υπολογισμοί και προέκυψαν οι νέοι όγκοι των διαλυμάτων. Για το διάλυμα του control στο οποίο ενσωματώθηκε το κουπόνι με αριθμό S24776, ο όγκος ορίστηκε ίσος με 26 ml, ενώ για το διάλυμα (c1) στο οποίο προστέθηκε το ασκορβικό οξύ και ακολούθησε η εισαγωγή του κουπονιού με αριθμό S24775 ο όγκος ορίστηκε ίσος με 67 ml.

Πίνακας 3.6: Αποτελέσματα διαλυτοποίησης SiO_2 που έχει εναποτεθεί σε μεταλλική επιφάνεια, παρουσία ασκορβικού οξέος

Ιδιότητες		Coupon weight (g)		
Coupon number	**Ποσότητα διαλυτοποιητή**	**Αρχικά**	**Μετά από εναπόθεση 3 ημερών**	**Μετά από διαλυτοποίηση 3 ημερών**
S24776 (control)	-	12,671	12,684	12.676
S24775 (c1)	5000ppm	12,753	12,789	12.761

Τελικά το ποσοστό διαλυτοποίησης που έλαβε χώρα στο διάλυμα του control, σύμφωνα με τα αποτελέσματα κατά την απώλεια βάρους, είναι ίσο με 62 %, ενώ το ποσοστό διαλυτοποίησης στο διάλυμα που περιέχει το χημικό πρόσθετο προσεγγίζει την τιμή 78 %.

Η συγκέντρωση του ασκορβικού οξέος στο παραπάνω πείραμα όπως φαίνεται και στον πίνακα είναι ίση με 5000ppm. Σε αντίστοιχο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με μοναδική διαφορά η συγκέντρωση του χημικού πρόσθετου να κυμαίνεται σε μεγαλύτερο εύρος τιμών (7000ppm), τα αποτελέσματα δεν ήταν καθόλου ικανοποιητικά. Χαρακτηριστικά το ποσοστό διαλυτοποίησης στο διάλυμα που περιείχε τον διαλυτοποιητή προσέγγισε μόλις το 50% του αρχικού κολλοειδούς SiO_2.

Η χρήση του PBTC ως χημικό πρόσθετο σε πείραμα μικρής προσομοίωσης, κατάφερε να οδηγήσει σε ποσοστό διαλυτοποίησης 92%, ενώ στο διάλυμα του control το ποσοστό ήταν ίσο με 83%. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αρχικά βάρη των μεταλλικών επιφανειών αλλά και τα βάρη μετά την εναπόθεση και την διαλυτοποίηση.

Πίνακας 3.7: Αποτελέσματα διαλυτοποίησης SiO_2 που έχει εναποτεθεί σε μεταλλική επιφάνεια, παρουσία PBTC

Ιδιότητες		Coupon weight (g)		
Coupon number	**Ποσότητα διαλυτοποιητή**	**Αρχικά**	**Μετά από εναπόθεση 10 ημερών**	**Μετά από διαλυτοποίηση 7 ημερών**
S24776 (control)	**-**	**12,672**	**12.684**	**12,674**
S24774 (c1)	**10000ppm**	**13,009**	**13.022**	**13,010**

Στο συγκεκριμένο πείραμα που χρησιμοποιήθηκε το PBTC ως διαλυτοποιητής πριν την έναρξη της διαλυτοποίησης η συγκέντρωση των διαλυμάτων σε κολλοειδές SiO_2 (πάνω στα ανοξείδωτα κουπόνια) ορίστηκε στην τιμή 100ppm. Με βάση αυτήν την τιμή της συγκέντρωσης οι όγκοι των δυο νέων διαλυμάτων καθορίστηκαν στις τιμές 120ml για το διάλυμα του control και 130ml για το διάλυμα που περιείχε το χημικό πρόσθετο. Να σημειωθεί ότι ο μόνος λόγος που η συγκέντρωση ορίστηκε στην τιμή 100 ppm είναι πρακτικοί λόγοι για την διεξαγωγή του πειράματος.

Στα παραπάνω πειράματα μετά το τέλος της διαλυτοποίησης και την απομάκρυνση των κουπονιών, προσδιορίστηκε η ποσότητα ενεργού διοξειδίου του πυριτίου των διαλυμάτων με την βοήθεια του αναλυτικού test φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού ενεργού SiO_2 που περιγράφεται στο τμήμα 2.3. Οι ποσότητες του διαλυτού SiO_2 τόσο στα διαλύματα του control όσο και στα διαλύματα που περιείχαν χημικό πρόσθετο ήταν πολύ χαμηλές. Το γεγονός αυτό τονίζει πρώτον την δυσκολία της απομάκρυνσης του κολλοειδούς SiO_2 από μεταλλικές επιφάνειες, όπως επίσης και την δυσκολία μετατροπής του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου σε διαλυτό.

Οπτικές παρατηρήσεις

Σε όλα τα πειράματα εναπόθεσης άμορφου SiO_2 παρατηρήθηκε ότι το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου με την πάροδο του χρόνου επικάθεται πάνω στην επιφάνεια

δημιουργώντας ένα πολύ λεπτό φιλμ. Σε κάποιες περιπτώσεις το φιλμ αυτό είναι αρκετά ευδιάκριτο ενώ σε άλλες περιπτώσεις όχι τόσο. Όπως επίσης σε κάποια από τα πειράματα παρατηρήθηκε πάνω σε σημεία του φιλμ που σχηματίστηκε πάνω στην ανοξείδωτη επιφάνεια, περαιτέρω συσσώρευση πυριτικών (ομογενής πυρήνωση).

Εικόνα 3.4

3.5 Συμπεράσματα 3ου Κεφαλαίου

Τα πειράματα σύγκρισης της τάσης διαλυτοποίησης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου επισήμαναν ότι η επιφάνεια και το μέγεθος των σωματιδίων του SiO_2, επηρεάζουν αισθητά την διαλυτοποίηση του. Η παρουσία συγκεκριμένων χημικών πρόσθετων όπως το 3,4 διυδροξυβενζοϊκό οξύ αλλά και το PBTC ενισχύουν την τάση διαλυτοποίησης. Οι συγκεκριμένοι διαλυτοποιητές κατάφεραν να οδηγήσουν τόσο το Aerosil αλλά και το ASD σε διαλυτοποίηση της τάξης του 50%.

Όσον αφορά τα πειράματα προσομοίωσης διαλυτοποίησης του διοξειδίου του πυριτίου με χρήση πράσινων χημικών πρόσθετων, είναι ακόμη σε πρώιμα στάδια. Η διαδικασία απομάκρυνσης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου από την μεταλλική επιφάνεια είναι σίγουρα μια επίπονη διαδικασία που απαιτεί χρόνο. Από τα πειράματα που έλαβαν χώρα στα πλαίσια εναπόθεσης κολλοειδούς SiO_2 πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες έγινε κατανοητό ότι υπάρχουν χημικά πρόσθετα όπως το ασκορβικό οξύ και το PBTC, τα οποία με την δράση τους μπορούν να ενισχύσουν την διαλυτοποίησης απομακρύνοντας το κολλοειδές SiO_2 από την μεταλλική επιφάνεια πάνω στην οποία έχει επικαθίσει.

4. Επίλογος

Η διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας κατάφερε να συμβάλλει στην απόκτηση περισσότερων πληροφοριών για την συμπεριφορά του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου. Στα πλαίσια της εργασίας πραγματοποιήθηκε έλεγχος και εντοπισμός κατάλληλων χημικών πρόσθετων για την διαλυτοποίηση του άμορφου SiO_2. Κάποια από αυτά τα χημικά πρόσθετα ανήκουν στις 'πράσινες ενώσεις'.

Ακολούθησε επιλεκτική χρήση διαλυτοποιητών για αναγνώριση της κινητικής κατάστασης του SiO_2 τις πρώτες ώρες, όταν βρίσκεται υπό την επίδραση αυτών. Έγινε περαιτέρω χρήση 2 τύπων άμορφου SiO_2 στοχεύοντας στην παρακολούθηση της διαφορετικής τάσης της διαλυτοποίησης. Τέλος στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με μεταλλικές επιφάνειες διαπιστώθηκε ότι κατά την διαλυτοποίηση, η συμπεριφορά του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου (bulk phase) είναι αρκετά διαφορετική από αυτήν που εμφανίζουν ποσότητες του πυριτικού άλατος που έχει εναποτεθεί σε επιφάνεια μεταλλική M (deposition).

Η παρακολούθηση της δράσης των χημικών πρόσθετων αλλά και της ολικής συμπεριφοράς του άμορφου SiO_2 κατά την διάρκεια της διαλυτοποίησης του, προσέφεραν την επίλυση απορριών που προέκυψαν κατά την μελέτη παλαιότερων εργασιών με ίδιο ή παρόμοιο ερευνητικό αντικείμενο, αλλά και την επίλυση νέων. Το προτεινόμενο, επόμενο στάδιο σε αυτήν την πορεία είναι η παρακολούθηση της κινητικής της διαλυτοποίησης και η εξακρίβωση των μηχανισμών αντίδρασης των αποδοτικότερων διαλυτοποιητών μέσω αναλυτικών μεθόδων. Η μετέπειτα αναγνώριση και ταυτοποίηση των προϊόντων των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της διαλυτοποίησης, αποτελούν έναν στόχο. Η ακόλουθη επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκειμένου να κατανοηθεί πλήρως η σχέση που 'αναπτύσσει' το SiO_2 με τις μεταλλικές επιφάνειες είναι η είσοδος στην εφαρμογή ρεαλιστικών διαστάσεων.

Σε μια προσπάθεια αξιολόγησης της συγκεκριμένης έρευνας, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτέλεσε ένα βασικό στάδιο εξιχνίασης του χώρου που εστιάζει στην διαλυτοποίηση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Βέβαια σε μια ευρύτερη αξιολόγηση και εκτίμηση της προσπάθειας γίνεται αντιληπτό ότι η ίδια είχε ως πυρήνα ένα από τα πολλά θέματα που συνδέονται άμεσα με το διοξείδιο του πυριτίου.

Η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία αφιερώνεται
σε όσους βοήθησαν με οποιοδήποτε τρόπο να πραγματοποιηθεί, αλλά και σε όλους όσους στηρίζουν την πράσινη χημεία.

5. Βιβλιογραφία

1. W. W. Frenier, *Technology for Chemical Cleaning of Industrial Equipment,* NACE International 2001
2. Demadis K.D, Combating Heat Exchanger Fouling and Corrosion Phenomena in Process Waters, in Compact Heat Exchangers and Enhancement Technology for the Process Industries, Editor Shah, R.K, Begell House Inc., New York 2003, p. 483
3. R.Y. Ning, *Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction,* Desalination 2002, Vol. 151, 67
4. Dubin L., *Silica inhibition in cooling water, Surface reactive peptides and polymers,* American chemical society symposium series 1991, Vol. 444, Chapter 25, p.354-379
5. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons Inc. 1979, New York
6. R. Sheikholeslami, I.S Al- Mutaz, T. Koo, A.Young, *Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling,* 20001, Vol. 139, 83
7. T. Koo, Y.J Lee, R. Sheikoleslami, *Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes,* Desalination 2001, Vol.139, 43
8. Demadis K.D, *A structure / function study of polyaminoamide dendrimers as silica scale growth inhibitors,* Journal of chemical technology and Biotechnology 2005, Vol. 80, 630
9. E. Neofotistou, Demadis K.D, *Silica scale inhibition by polyaminoamide STARBUST dendrimers*, Colloids and surfaces 2004, Vol.242, 213
10. E. Neofotistou, Demadis K.D, *Use of antiscalants for mitigation of silica fouling and deposition: fundamentals and applications in desalination systems,* Desalination 2004, Vol. 167, 257
11. V. Mavrov, H. Chmiel, B. Heitele, F. Rogener, *Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment Part 3: Water desalination under alkaline conditions*, Desalination 1999, Vol.123, 33
12. R. Sheikholeslami, S. Zhou, *Performance of RO membranes in silica bearing waters,* Desalination 2000, Vol. 132, 337
13. M. Ben Sik Ali, B. Hamrouni, S. Bouguecha, M. Dhahbi, *Silica removal using ion-exchange resins*, Desalination 2004, Vol. 167, 273

14. Y. Niibori, M. Kunita, O. Tochiyama, T. Chida, *Dissolution rates of amorphous silica in highly alkaline solution,* Journal of nuclear science and technology 2000, Vol.37, 349
15. F. Jendoubi, A. Mgaidi and EL Maaoui, *Kinetics of the dissolution of silica in aqueous sodium hydroxide solutions at high temperatures and temperature*, The Canadian journal of chemical engineering 1997, Vol. 75, 721
16. W. Vogelsberger, M. Lobbus, J. Sonnefeld, A. Seidel, *The influence of ionic strength on the dissolution process of silica*, Colloids αnd surfaces Physic. And Emgin. Aspects 1999,Vol. 159, 311
17. W.L, Marshall and J.M. Warakomski, Geochim. Cosmochim. Acta 1982, Vol. 46, 289
18. O. S. Pokrovsky, J. Schott, *Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12*, Geochim. Cosmochim. Acta 2000, Vol. 64, 3313
19. N. A Marley, P. Bennett, D.R Janecky, J.S Gaffney, *Spectroscopic evidence for organic diacid complexation with dissolved silica in aqueous systems- I. Oxalic acid,* Org. Geochem 1989, Vol.14,No. 5, 525
20. W. E. Kllne and H. Scott Fogler, *Dissolution of silicate minerals by Hydrofluoric acid,* Ind. Eng. Chem. Fundam. 1981, Vol.20, 155
21. Skoog, Holler, Nieman, *Principles of Instrumental Analysis fifth edition*, Kostarakis, Greece, 2002
22. T.P Xatziivannou, M.A Koupari, *Insrtrumental Analysis*, Athina, Greece 2000
23. L. Ohman, A. Nordin, I. Fattahpour Sedeh, S. Sjoberg, *Equilibrium and structural studies of Silicon (IV) and Aluminium (III) in aqueous solution. 28, formation of soluble silicic acid-ligand complexes as studied by potentiometric and solubility measurements*, Acta Chemica Scandinavica 1991, Vol. 45, 335
24. T. Mizutani, K. Takahashi, T. Kato, J. Yamamoto, N. Ueda, R. Nakashima, *Mechanism of Silica Gel dissolution in water in the presence of pyrocatechol,* Chem. Soc. Jpn, (1993), Vol.66, 3802
25. B. Albertini, N. Passerini, M. L. Gonzalez – Rodriguez, B. Perissutti, L. Rodriguez, *Effect of Aerosil on the properties of lipid controlled release microparticles,* Journal of controlled release 2004, Vol. 100, 233
26. Aerosil Manifacture, properties and applications, *Technical Bullettin Pigments N. 11*, Degussa – Huls AG, Germany

27. E. Morefield, Colloidal silicon dioxide, *Handbook of pharmaceutical Excipients,* 3rd Ed., Arthur H. Kibbe, Washington USA 2000,pp. 143
28. K. Koopal, T. Goloub, A. de Keizer, M. P. Sidorova, *The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica*, Colloids and Surfaces 1999, Vol.151, 15
29. F. Roelofs, W. Vogelsberger, *Dissolution kinetics of synthetic amorphous silica in biological-like media and its theoretical description*, J. Phys. Chem. 2004, Vol.108, 11308

6. Παράρτημα

(i) Δημοσιεύσεις αποτελεσμάτων παρούσας ερευνητικής εργασίας

(1) Use of Environmentally Benign Chemical Additives in Water Treatment Technologies: The Contribution of Green Chemical Technology, Mavredaki, E.; Neofotistou, E.; Stathoulopoulou, A.; Demadis, K.D**.**
Desalination ***2006,****(in press)***.**

(2) Inhibition and Dissolution as Dual Mitigation Approaches for Colloidal Silica (SiO_2) Fouling and Deposition in Process Water Systems: Functional Synergies. Mavredaki, E.; Neofotistou, E.; Demadis, K.D**.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 7019.

(3) Green additives to enhance silica dissolution during water treatment
Demadis, K.D.; Mavredaki, E**.** *Environmental Chemistry Letters* **2005**

(4) Inorganic Foulants in Membrane Systems: Chemical Control Strategies and the Contribution of "Green Chemistry".
Demadis, K.D.; Neofotistou, E.; Mavredaki, E.; Tsiknakis, M.; Sarigiannidou, E.-M.; Katarachia, S.D. *Desalination* **2005**, *179*, 281.
(http://www.desline.com/articoli/6303.pdf)

(ii) Παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε εθνικά και διεθνή συνέδρια

(1) Solving Water Treatment's "Gordian Knots" the "Green Way". *EUROCORR 2005, Lisboa, Portugal, September 4-8,* ***2005***

(2) Silica scale growth, fouling and deposition: can chemists solve water treatment's "Gordian knot"? *10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, Ferrara, Italy, August 29-September 2,* ***2005***

(3) Use of Environmentally Benign Chemical Additives in Water Treatment Technologies: The Contribution of Green Chemical Technology. *9th International Conference of Environmental Science and Technology, September 1st – 3rd* ***2005****, Rhodes Island, Greece*

(4) Inorganic Foulants in Membrane Systems: Chemical Control Strategies and the Contribution of "Green Chemistry". *Membranes in Drinking and Industrial Water Production, L' Aquila, Italy, November 15-17,* ***2004****.*

(5) Biodegradable Additives as Control Agents for Colloidal SiO_2 Growth and Their Possible Utility in Industrial Water Systems. *8th Greek-Cyprus Chemistry Conference, Thessaloniki, Greece, December 10 – 13,* ***2004****.*

(6) Industrial Water Systems: Problems, Challenges and Solutions. *AQUA2005: Aquaculture of South East European Countries, Athens, Greece, October, 21-23,* ***2005.***

(7) Use of Biodegradable Chemical Compounds as Control Additives for Colloidal SiO_2 and Their Possible Application in Industrial Water Systems*, 2nd Macedonian Environmental Conference, Thessaloniki, Greece, October 8-12,* ***2005****.*

(8) The Role of "Green" Additives in Precipitation Control and Potential Applications in Industrial Water Systems. *20th National Greek Chemistry Conference, Ioannina, Greece, September 20 – 24,* ***2005****.*

(9) Mitigation Approaches for Silica (SiO_2) Fouling and Deposition in Open Recirculating Cooling Systems: Inhibition and Dissolution. *Fouling and Critical Flux: Theory and Applications, June 16-18* ***2004****, Lapeenranta, Finland.*

(10) Uses of Biodegradable Additives in the Inhibition of Amorphous Silica (SiO_2) and Magnesium Silicate and in their Dissolution. *1st Greek Symposium on Green Chemistry and Sustainable Growth, EXPO-Athens, Athens, Greece, 27-28 February,* ***2004****.*