

---

*ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ*

*ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ*

*ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ  
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ*

---



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΤΟΥΣ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ ΗΟΜΟΡΕΓ ΚΑΙ ΗΟΜΟΡΗΟΣ**

**STABILIZATION OF SOLUBLE FORMS OF SILICIC ACID WITH THE POLYMERIC  
INHIBITORS ΗΟΜΟΡΕG AND ΗΟΜΟΡΗΟΣ**

**ΠΕΤΡΟΥ ΕΙΡΕΝΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017**

## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Κωνσταντίνο Δημάδη που μου έδωσε την ευκαιρία να συμμετάσχω στην ερευνητική ομάδα και να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα καθώς και για τις γνώσεις που μου προσέφερε με την πολύτιμη επιστημονική του καθοδήγηση σε όλη την διάρκεια της εργασίας αυτής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα παιδιά του εργαστηρίου για το ευχάριστο εργαστηριακό κλίμα, καθώς και για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Βιομηχανικό ψυκτικό νερό και τα λειτουργικά προβλήματα που προκύπτουν.....	4
1.2 Διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ).....	7
1.2.1 Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ) στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις .....	10
1.2.2 Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ) στους μικροοργανισμούς .....	10
1.3 Πολυμερισμός πυριτικού οξέος .....	11
1.4 Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλυτού SiO <sub>2</sub> .....	15
1.5 Έλεγχος της απόθεσης διοξειδίου του πυριτίου και μέτρα αντιμετώπισης.....	15
1.6 Χρήση των πολυμερών πολυαιθυλενογλυκόλης (PEGs).....	21
1.7 Σκοπός της ερευνητικής εργασίας.....	21

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Οργανολογία και αναλώσιμα .....	22
2.2 Αντιδραστήρια .....	23
2.3 Παρεμποδιστές .....	23
2.4 Παρασκευή διαλυμάτων .....	25
2.5 Πειραματική πορεία μέτρησης του διαλυτού SiO <sub>2</sub> με τη μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών .....	26

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Παρεμποδιστική δράση του HOMOREG σε 3-ήμερα πειράματα .....	28
3.2 Παρεμποδιστική δράση του HOMORHOS σε 3-ήμερα πειράματα .....	31
3.3 Παρεμποδιστική δράση του HOMOREG και HOMORHOS σε πειράματα μικρής διάρκειας (8-ωρα) .....	32

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....

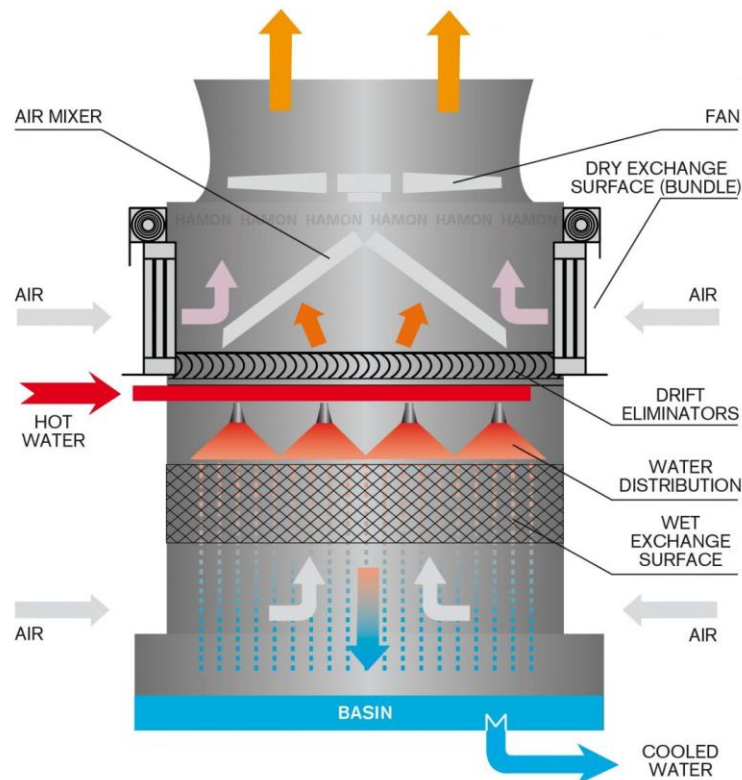
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	34
-------------------	----

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Βιομηχανικό ψυκτικό νερό και τα λειτουργικά προβλήματα που προκύπτουν

Το φρέσκο νερό είναι το κυριότερο μέσο ψύξης στη βιομηχανία για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στις θερμές διεργασίες. Μερικοί από τους λόγους για τους οποίους επιλέγεται είναι η μεγάλη του θερμοχωρητικότητα και το χαμηλό του κόστος. Το νερό απορροφά τη θερμότητα που εκλύεται, ψύχοντας με αυτό τον τρόπο, ενώ το ίδιο θερμαίνεται λόγω της ανταλλαγής θερμότητας που συμβαίνει. [1]

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. Για να αποφευχθεί αυτό το κόστος, το νερό μετά την ψύξη ανακυκλώνεται με τη βοήθεια ψυκτικού πύργου (cooling tower) και επαναχρησιμοποιείται. Η διαδικασία φαίνεται αναλυτικά στην *Εικόνα 1*.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση βιομηχανικού ψυκτικού πύργου.

Το θερμό νερό εισέρχεται στον πύργο από το επάνω μέρος του (tower fill) και με το σύστημα ψεκασμού διοχετεύεται σε μικρά σταγονίδια στην κορυφή του πύργου. Ο ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος ανακυκλώνεται με την βοήθεια ελίκων (fan) βοηθά τις σταγόνες του νερού να εξατμιστούν σε σύντομο χρονικό διάστημα και αυτές που παραμένουν συγκεντρώνονται στην βάση του. Εκεί το νερό έχει αποκτήσει ήδη μια χαμηλή θερμοκρασία και αναπληρώνεται με ποσότητες «φρέσκου» νερού ίση με την ποσότητα που χάθηκε από την εξάτμιση. Κατόπιν οι κρύες μάζες του νερού επιστρέφουν στο σύστημα που έχει ανάγκη την ψύξη.



*Εικόνα 2: Εξωτερική όψη βιομηχανικού ψυκτικού πύργου.*

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 όπως ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{2+}$ ), ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), πυριτικά ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) [3] κ.λ.π. Τα υψηλά επίπεδα αυτών των ιόντων επιφέρουν την καταβύθιση δυσδιάλυτων ανόργανων αλάτων λόγω του μικρού γινομένου διαλυτότητάς τους, πάνω σε κρίσιμες επιφάνειες, δημιουργώντας στρώματα ανθεκτικών ιζημάτων. Τα άλατα που καταβυθίζονται είναι κυρίως ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ , και στις τρεις μορφές του ασβεστίτη, βατερίτη και αραγονίτη), άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) [2], πυριτικό άλας του μαγνησίου ( $\text{MgSiO}_3$ ), υδροξείδιο του μαγνησίου ( $\text{Mg(OH)}_2$ ), Θειικό Βάριο ( $\text{BaSO}_4$ ), Θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ), θειικό στρόντιο ( $\text{SrSO}_4$ ), κ.α.

Ο σχηματισμός ανεπιθύμητων αλάτων προξενεί σοβαρά λειτουργικά προβλήματα. Η ιζηματογένεση στις σωληνώσεις επιφέρει μείωση στη διάμετρό τους με αποτέλεσμα να μειώνεται η ροή του νερού και να αυξάνεται η αντίστροφη πίεση (back pressure). Το ίζημα που σχηματίζεται επάνω στους εναλλάκτες θερμότητας, λειτουργεί ως μονωτικό στρώμα, με συνέπεια να παρεμποδίζεται η ανταλλαγή θερμότητας [17]. Επιπλέον τα στρώματα των ιζημάτων δημιουργούν συνθήκες έναρξης διαδικασιών διάβρωσης κάτω από αυτά (under deposit corrosion), με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή των μεταλλικών επιφανειών (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Διάβρωση μεταλλικών επιφανειών σε σωληνώσεις.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην αύξηση της διάβρωσης είναι η μείωση του pH σε τιμές από πέντε έως και οχτώ, αύξηση της θερμοκρασίας, όπου έχουμε αύξηση της αντίδρασης σχηματισμού των περισσότερων αλάτων, η ταχύτητα ροής του νερού, κατά την οποία η μείωση της δημιουργεί περισσότερες επικαθίσεις, άρα και αύξηση της διάβρωσης, ενώ αύξηση της ροής δημιουργεί διάβρωση λόγω τριβών.

Ακόμα επειδή το βιομηχανικό νερό είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών, έτσι μπορούν να πολλαπλασιαστούν γρήγορα και να επιφέρουν τεράστια προβλήματα. Η ανεξέλεγκτη ανάπτυξη μικροοργανισμών καταλήγει στην απόθεση πάνω στους εναλλάκτες, παρεμποδίζοντας τη ροή και την ψύξη. Επιφάνειες που έχουν καλυφθεί από αποικίες μικροοργανισμών μπορούν να δράσουν ως θέσεις απόθεσης ανόργανων αλάτων.

Συγκεντρωτικά τα λειτουργικά προβλήματα στο βιομηχανικό νερό αποδίδονται σε τρεις πηγές: την ιζηματογένεση (deposits), τη διάβρωση (corrosion) και τις μικροβιακές εναποθέσεις (biofouling).

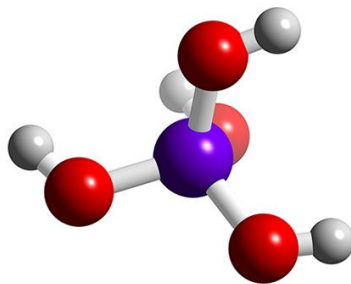
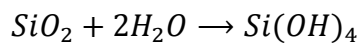
Για την αντιμετώπιση των προαναφερθέντων προβλημάτων εφαρμόζεται μηχανικός ή χημικός καθαρισμός, ο οποίος απαιτεί αναστολή της βιομηχανικής μονάδας, με αποτέλεσμα να προκαλείται οικονομική ζημιά. Το αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας αφορά την παρεμπόδιση της εναπόθεσης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, ενός από τα πλέον δυσδιάλυτα και ελλειπώς κατανοητά ιζήματα/εναποθέσεις που εμφανίζονται στα ψυκτικά συστήματα.

## 1.2 Διαλυτότητα του Διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>)

Το πυρίτιο είναι το δεύτερο στοιχείο σε αφθονία μετά το οξυγόνο στο φλοιό της γής σε περιεκτικότητα 25,7% κατά βάρος και ενώνεται σταθερά με το οξυγόνο ως διοξείδιο SiO<sub>2</sub>. Με τα τεράστια ποσά SiO<sub>2</sub> στο περιβάλλον είναι αναμενόμενο η ύπαρξή του στα νερά μέσω της διαλυτοποίησης των πυριτικών πετρωμάτων, με το περιεχόμενο των διαλυμάτων σε διοξείδιο του πυριτίου να εκφράζεται σε ppm SiO<sub>2</sub>. Ο γενικός όρος SiO<sub>2</sub>, συμπεριλαμβάνει την κρυσταλλική, την άμορφη, την ενυδατωμένη και την υδροξυλιωμένη μορφή στην οποία είναι δυνατό να βρεθεί [13, 14, 15].

Κάθε μορφή SiO<sub>2</sub> έχει διαφορετική διαλυτότητα [16]. Πιο συγκεκριμένα, το κρυσταλλικό που συνήθως είναι στη μορφή χαλαζία, τριδυμιτη ή χριστοβαλίτη έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό της τάξης των 6 ppm SiO<sub>2</sub> [4, 18]. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, γενικός χαρακτηρισμός για κάθε δομή που στερείται κρυσταλλικής διαμόρφωσης, έχει υψηλότερη διαλυτότητα που κυμαίνεται μεταξύ 100 - 180 ppm SiO<sub>2</sub>.

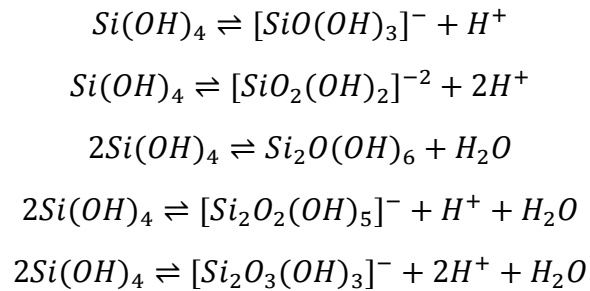
Η διαδικασία διαλυτοποίησης του SiO<sub>2</sub> και των πυριτικών αλάτων στο νερό είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και καλύπτεται από πολλές χημικές ισορροπίες. Αυτό που συμβαίνει είναι υδρόλυση δεσμών πυριτίου – οξυγόνου με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πυριτικού οξέος. Η παρακάτω χημική αντίδραση αναπαριστά γενικά την διαλυτοποίηση:



Εικόνα 4: Τρισδιάστατη δομή του Si(OH)<sub>4</sub>.

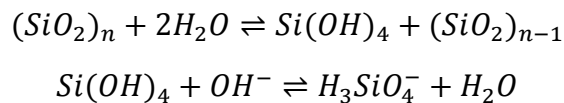
Το πυριτικό οξύ  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , που περιέχει ένα μόνο άτομο πυριτίου, ονομάζεται και ορθοπυριτικό οξύ ή μονοπυριτικό οξύ ή μονομερές πυριτικό οξύ, αποτελεί τη διαλυτή μορφή του  $\text{SiO}_2$ . Το  $\text{Si}(\text{OH})_4$  έχει τετραεδρική δομή με τα υδροξύλια να τοποθετούνται στις κορυφές του τετράεδρου. Το μονοπυριτικό οξύ, είναι ασθενές οξύ με σταθερές ιονισμού  $pK_a$  9.9, 11.8 και 12. Αν και είναι άφθονο στα φυσικά νερά μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί μέσω οξίνισης εμπορικού κρυσταλλικού πυριτικού νατρίου ή καλίου, τα μόνα ευδιάλυτα πυριτικά άλατα. Το πυριτικό οξύ σε φυσιολογικές τιμές pH είναι μη ιονισμένο, σε pH 8.5 το 10% του πυριτικού οξέος είναι ιονισμένο, ενώ καθώς το pH πλησιάζει το 10, το 50% είναι ιονισμένο [18].

Τα διαλυτά πυριτικά είδη που υπάρχουν στα διαλύματα περιγράφονται από τις επόμενες ισορροπίες [5]:



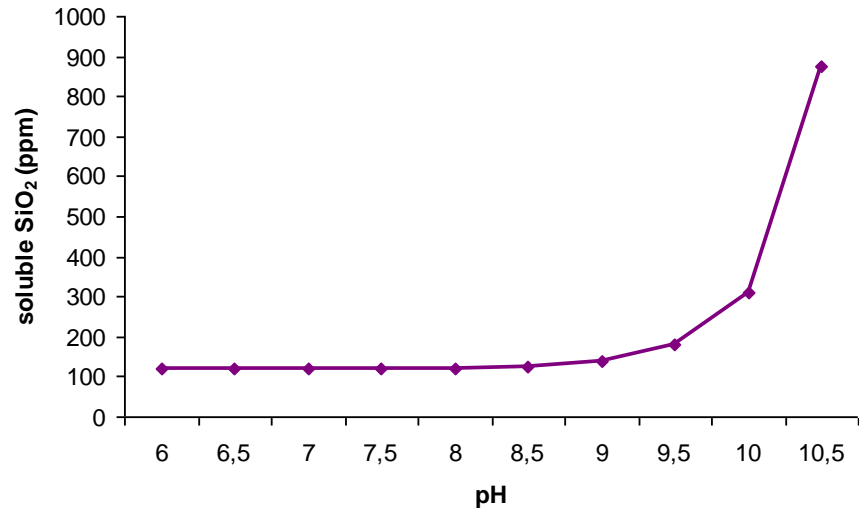
Η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  εξαρτάται έντονα από δύο παράγοντες: τη θερμοκρασία και το pH [6, 7]. Το  $\text{SiO}_2$  χαρακτηρίζεται ως αλάτι κανονικής διαλυτότητας, γιατί η διαλυτότητά του αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας σε αντίθεση με τα άλατα ανθρακικό ασβέστιο και πυριτικό αλάς του μαγνησίου που παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες (άλας αντιστρεπτής διαλυτότητας) και σχετίζονται με αποθέσεις στα ψυχρότερα μέρη του συστήματος.

Όσον αφορά την επίδραση του pH στη διαλυτότητα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή παραμένει σταθερή για pH μεταξύ 6 έως 8 και ότι τείνει να αυξηθεί σε pH 8.5 [20]. Η υψηλή διαλυτότητα που παρατηρείται σε υψηλά pH οφείλεται στο γεγονός ότι στην αλκαλική περιοχή σχηματίζονται και πυριτικά ιόντα εκτός από τα μονομερή πυριτικά, τα οποία είναι σε ισορροπία με τη στερεά φάση.

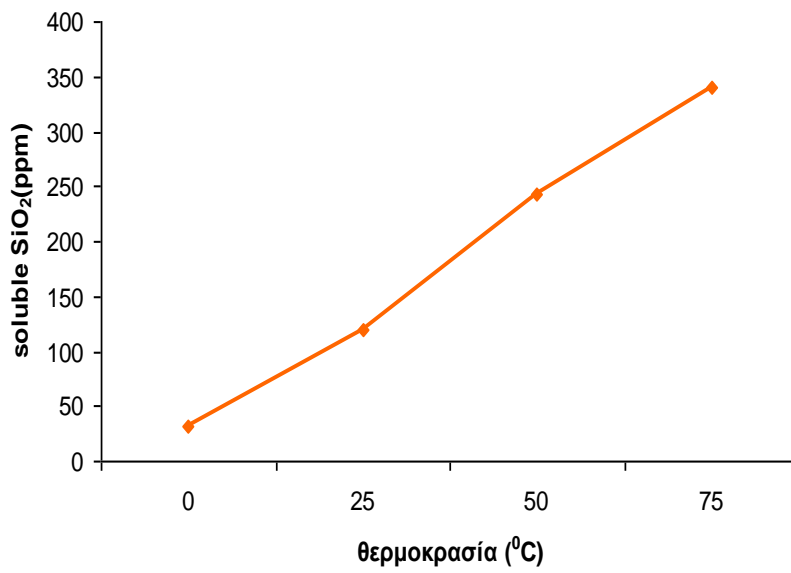


Έτσι σε pH μεγαλύτερα του 10.6 το στερεό άμορφο διοξειδίου του πυριτίου διαλύεται προς το σχηματισμό διαλυτών πυριτικών μορφών και δεν απομένει στερεή φάση στην ισορροπία.





Διάγραμμα 1: Επίδραση του pH στη διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>.



Διάγραμμα 2: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>.

### 1.2.1 Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) εισέρχεται στα ψυκτικά συστήματα φυσικών υδάτων, υπερκορεσμένων είτε σε πυριτικό οξύ (Si(OH)<sub>4</sub>), είτε σε άμορφο SiO<sub>2</sub>, είτε σε συνδυασμό τους, και στην συνεχή ανακύκλωση των παραπάνω.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου (50 - 100 SiO<sub>2</sub> ppm) που εμφανίζονται σε υδάτινους αποδέκτες αποτελούν απόρροια της διαλυτοποίησης κρυσταλλικών πυριτικών πετρωμάτων (π.χ. χαλαζία) του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα [4].

Οι παράγοντες που επιβαρύνουν το φαινόμενο της εναπόθεσης του SiO<sub>2</sub>, εκτός από την υψηλή συγκέντρωση των ίδιων των πυριτικών και την παρουσία άλλων αλάτων, είναι η αύξηση της θερμοκρασίας και του pH.

### 1.2.2 Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) στους μικροοργανισμούς

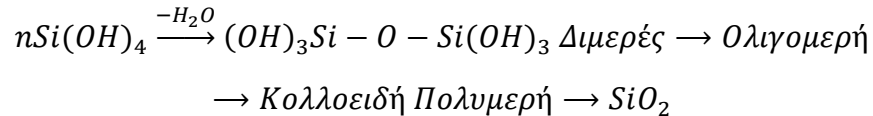
Ορισμένοι μικροοργανισμοί, όπως τα διάτομα (diatoms) (Εικόνα 5) και τα σφουγγάρια (sponges) συμπυκνώνουν το πυριτικό οξύ σχηματίζοντας άμορφο SiO<sub>2</sub>, το οποίο χρησιμοποιούν αργότερα ως δομικό υλικό για την κατασκευή του σκελετού τους [23]. Στη συμπύκνωση αυτή συμβάλουν διάφορα πολυπεπίδια, όπως οι σιλαφίνες, που έχουν καταλυτική δράση. Είναι γνωστό πως ενδοκυτταρικά των διατόμων, πριν αρχίσει η παραγωγή του άμορφου SiO<sub>2</sub>, αυξάνεται σε πρωτοφανή επίπεδα το πυριτικό οξύ, μέσα σε θυλάκια που ονομάζονται Silicon Transport Vesicles (STVs) [8-11]. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του πυριτικού οξέος στα STVs μπορεί να φτάσει τα 100 mM, πολλαπλάσια των 2,5 mM που θεωρείται το όριο διαλυτότητας του πυριτικού οξέος σε ουδέτερο pH.



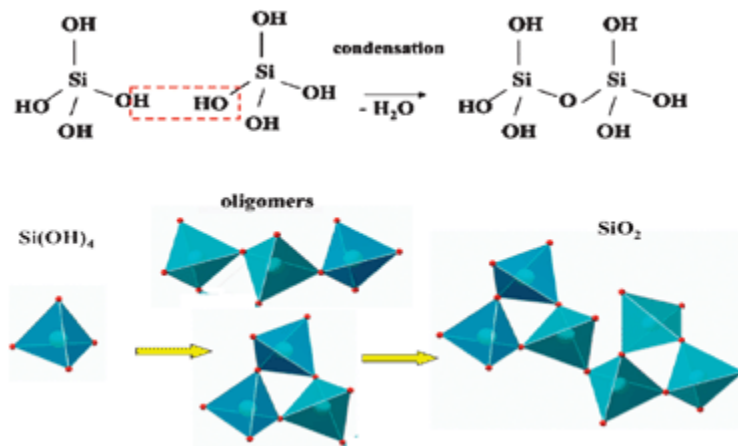
Εικόνα 5: Φωτογραφίες διατόμων από SEM.

### 1.3 Πολυμερισμός Πυριτικού Οξέος

Το πυριτικό οξύ έχει μεγάλη τάση να πολυμεριστεί με αφυδάτωση, όπου σχηματίζονται άνυδροι δεσμοί Si-O-Si.



Επομένως το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ , silica) είναι το τελικό και πιο σταθερό προϊόν σε κανονικές συνθήκες πολυμερισμού πυριτικών. Τα μόρια του  $\text{SiO}_2$  συμβολίζονται με τον μοριακό τύπο  $(\text{SiO}_2)_n$  όπου  $n$  είναι μη πεπερασμένος αριθμός που υποδηλώνει τις άοριστες διαστάσεις στο άμορφο διοξείδιο του πυριτίου.



Εικόνα 6: Πορεία πολυμερισμού πυριτικών

Κατά τον πολυμερισμό των πυριτικών ιόντων προκύπτει πληθώρα δομικών μοτίβων (Εικόνα 6): γραμμικά πολυμερή, διακλαδισμένες και διασταυρούμενες πολυμερικές αλυσίδες, δακτύλιοι διαφόρων μεγεθών. Στις δομές που δημιουργούνται οι δεσμοί Si-O-Si σχηματίζονται με τυχαίο τρόπο.

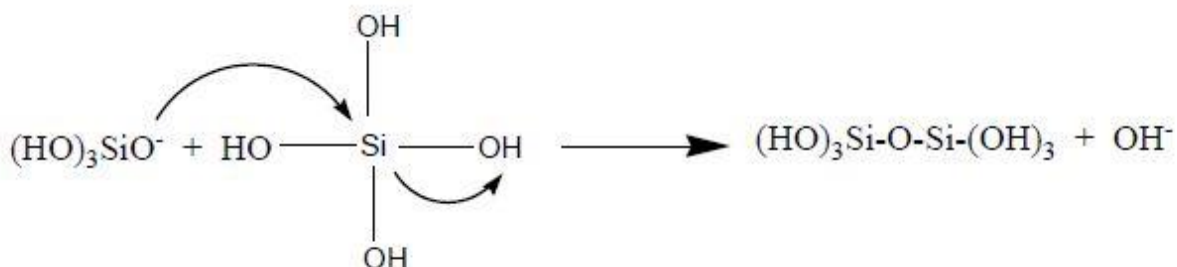
Ο πολυμερισμός των πυριτικών λαμβάνει χώρα σε υπερκορεσμένα νερά, δηλαδή σε νερά που έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από  $2 \times 10^{-3} \text{M SiO}_2$ . Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις το πυριτικό οξύ παραμένει σε μονομερή μορφή στο νερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα στους  $25^\circ \text{C}$ . Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα μονομερή πυριτικά οξέα πολυμερίζονται, συνήθως γρήγορα, αρχικά προς το σχηματισμό πολυπυριτικών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους και στη συνέχεια προς μεγαλύτερα πολυμερικά είδη τριών διαστάσεων, τα οποία είναι κολλοειδή [12]. Τα

κολλοειδή σωματίδια μπορούν επίσης να σχηματιστούν με τη συνένωση πυριτικών με οργανικές ενώσεις ή με άλλα ανόργανα σύμπλοκα, συνήθως οξείδια αργιλίου ή ασβεστίου.

Τα πυριτικά πολυμερίζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε στο πολυμερές που σχηματίζεται να υπάρχει μέγιστος αριθμός δεσμών Si-O-Si και ελάχιστος αριθμός ελεύθερων ομάδων Si-OH, γι' αυτό μετά την έναρξη του πολυμερισμού, γρήγορα σχηματίζονται δακτύλιοι. Μετά τη συμπύκνωση τεσσάρων μονομερών πυριτικών το ολιγομερές που έχει δημιουργηθεί αναδιπλώνεται, παίρνοντας μια κυκλική κλειστή μορφή, η οποία αυτοσυμπυκνώνεται, δημιουργώντας εσωτερικούς δεσμούς, άρα μια πιο συμπαγή δομή, αλλά συγχρόνως προστίθενται νέα μονομερή, με αποτέλεσμα να αυξάνει το μέγεθος [18]. Στο εσωτερικό, λοιπόν, του πολυμερούς τα υδροξυλιωμένα πυρίτια ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) που υπάρχουν είναι λίγα, ενώ στην επιφάνεια υπάρχουν περισσότερα [4, 22].

Σε  $\text{pH} > 7$ , οι επιφανειακές σιλανόλες των σωματιδίων  $\text{SiO}_2$  είναι ιονισμένες, άρα είναι αρνητικά φορτισμένα, οπότε απωθούνται μεταξύ τους. Έτσι τα σωματίδια δεν συγκρούονται, αλλά λειτουργούν ως πυρήνες ανάπτυξης μεγαλύτερων σωματιδίων λόγω συμπύκνωσης μονομερών  $\text{Si}(\text{OH})_4$  σ' αυτά και όχι λόγω συσσωμάτωσης τους [25]. Σε χαμηλά  $\text{pH}$  τα σωματίδια  $\text{SiO}_2$  φέρουν πολύ μικρό ιονικό φορτίο, επομένως υπάρχει περίπτωση να συγκρουστούν, να συνενωθούν προς μεγαλύτερες μονάδες υψηλότερου μοριακού βάρους και τελικά να καταβυθιστούν. Ο πολυμερισμός του  $\text{SiO}_2$  συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των μονοπυριτικών οξέων στα υδατικά διαλύματα ξεπεράσει το όριο διαλυτότητας του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Η περίσσεια μονομερών στο διάλυμα σταδιακά μειώνεται προς το σχηματισμό πολυμερών.

Ο μηχανισμός του πολυμερισμού είναι μια αντίδραση τύπου  $\text{SN}_2$  όπου σαν πυρηνόφιλη ομάδα είναι μια αρνητικά φορτισμένη σιλανόλη ( $-\text{Si-O}^-$ ). Αυτή προσβάλλει το κεντρικό άτομο του πυριτίου της μονομερούς μορφής του. Η αρνητικά φορτισμένη σιλανόλη είναι αποτέλεσμα του ιονισμού του μονομερούς από υδροξυλιόντα του νερού. Παρακάτω φαίνεται σχηματικά η αντίδραση:



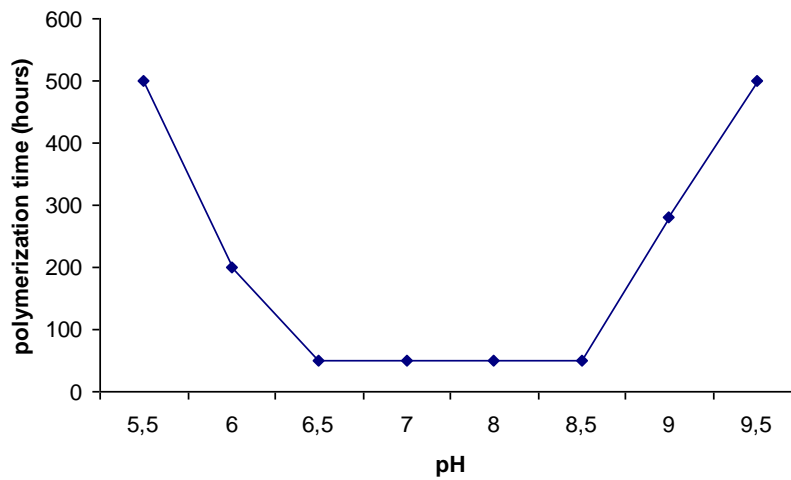
Σχήμα 1: Μηχανισμός πολυμερισμού

Από κινητική άποψη, η αντίδραση σχηματισμού του διμερούς πυριτικού οξέος είναι το καθοριστικό στάδιο στον πολυμερισμό και σε κλίμακα pH 5-10 το στάδιο είναι πρώτης τάξης. Από τη στιγμή που σχηματίζεται το διμερές ταχύτατα σχηματίζονται τα τριμερή, τετραμερή, κλπ., γιατί οι σταθερές ιονισμού των πολυμερικών ειδών είναι μεγαλύτερες από εκείνη του μονομερούς, για αυτό το μονομερές αντιδρά πολύ γρήγορα με διμερή και μεγαλύτερα ολιγομερή από ότι με άλλα μονομερή. Τα μικρά σωματίδια  $\text{SiO}_2$  είναι περισσότερο διαλυτά από τα μεγαλύτερα και από τη στιγμή που δεν δημιουργούνται σωματίδια τριών διαστάσεων ίδιου μεγέθους, τα μικρότερα σωματίδια και τα μονομερή προστίθενται στα μεγαλύτερα, διαδικασία γνωστή ως Ostwald ripening. Σε κάθε περίπτωση οι δεσμοί O-Si-O δημιουργούνται κατά τυχαίο τρόπο και στον μέγιστο δυνατό αριθμό. Έτσι στο διάλυμα μένουν ελάχιστα μονοπυριτικά ελεύθερα. Από το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού είναι σαφές ότι αναγκαία προϋπόθεση για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός είναι ο μερικός ιονισμός του πυριτικού οξέος. Ο υψηλός βαθμός ιονισμού λειτουργεί παρεμποδιστικά στον πολυμερισμό.

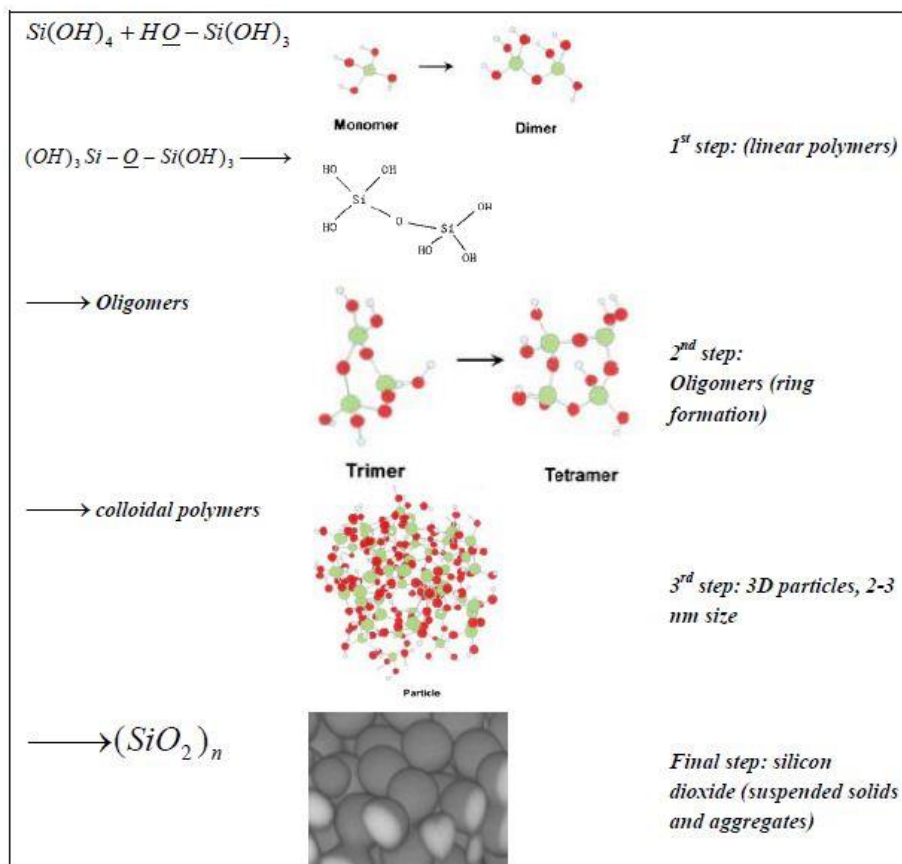
Ο ρυθμός της αντίδρασης πολυμερισμού καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος. Ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνει καθώς το pH αυξάνει από το 6 στο 8, όμως περαιτέρω αύξηση σε  $\text{pH} > 8$  καταλήγει σε χαμηλότερο ρυθμό πολυμερισμού. Η αύξηση στην ταχύτητα πολυμερισμού για pH από 6 σε 8 οφείλεται στα περισσότερα ιόντα υδροξυλίου που υπάρχουν πλέον στο διάλυμα, καθώς το pH αυξάνει. Όμως, ο πολυμερισμός επιταχύνεται από την ύπαρξη περισσότερων  $\text{OH}^-$ , για αυτό σε αυτή την περιοχή pH ενισχύεται ο πολυμερισμός. Ακόμα σε pH 6-8 στο διάλυμα υπάρχουν ιονισμένα και μη μόρια πυριτικού οξέος, που πρέπει να υπάρχουν για να αρχίσει ο πολυμερισμός, για αυτό ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται. Σε  $\text{pH} > 8$  ο περιορισμός του πολυμερισμού οφείλεται στην ελαφρά αυξημένη διαλυτότητα που εμφανίζει το  $\text{SiO}_2$  σε αυτό το pH και στην απουσία μη ιονισμένων μονομερών πυριτικών. Σε  $\text{pH} > 9$  ο ρυθμός πολυμερισμού μειώνεται ακόμα περισσότερο, γιατί η διαλυτότητα του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι ακόμα μεγαλύτερη.

Σε pH 2-3 ο πολυμερισμός προχωρά εξαιρετικά αργά και η αντίδραση πολυμερισμού καταλύεται από  $\text{H}^+$ . Οι μεταβολές που παρατηρούνται σε pH 2-3 συμβαίνουν μετά από ώρες, ενώ οι ίδιες μεταβολές ολοκληρώνονται μέσα σε λεπτά ή δευτερόλεπτα σε pH 8-9.

Η αλατότητα (salinity) είναι ένας παράγοντας που επιβραδύνει το ρυθμό πολυμερισμού. Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος στο νερό μειώνεται η συγκέντρωση του πυριτικού οξέος στην ισορροπία, συνακόλουθα μειώνεται η ταχύτητα πολυμερισμού.



Διάγραμμα 3: Επίδραση του πολυμερισμού του  $SiO_2$  σε συνάρτηση με το pH.



Εικόνα 7: Πορεία σχηματισμού σωματιδίων κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου από διαλυτό πυριτικό οξύ.

## 1.4 Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλυτού SiO<sub>2</sub>

Η συγκέντρωση του διαλυτού SiO<sub>2</sub> εκφράζεται συνήθως σε ppm SiO<sub>2</sub>. Ο προσδιορισμός του SiO<sub>2</sub> γίνεται με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών (silicomolybdate).

Η συγκέντρωση του διαλυτού SiO<sub>2</sub> εκφράζεται συνήθως σε ppm SiO<sub>2</sub>. Ο προσδιορισμός του SiO<sub>2</sub> γίνεται με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών (silicomolybdate). Η μέθοδος στηρίζεται στην ποσοτική μέτρηση του κίτρινου χρώματος που παράγεται από την αντίδραση MoO<sub>4</sub><sup>-</sup> με τα πυριτικά, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Επειδή στο διάλυμα μπορεί να υπάρχουν φωσφορικά ιόντα τα οποία αντιδρούν με τα MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>, παράγοντας κίτρινο χρώμα, μετά από ορισμένα λεπτά προστίθεται οξαλικό οξύ, προκειμένου να διασπάσει τα μολυβδαινοφωσφορικά σύμπλοκα, αφήνοντας άθικτα τα μολυβδαινοπυριτικά, εξαλείφοντας έτσι την παρεμβολή στο χρώμα που δημιουργούν τα φωσφορικά. Στη συνέχεια, μετράται φασματοφωτομετρικά η ένταση του χρώματος (452 nm), που είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των πυριτικών.

Τα πυριτικά ιόντα που αντιδρούν και παράγουν το έγχρωμο σύμπλοκο χαρακτηρίζονται ως ενεργά. Τα είδη των πυριτικών που δίδουν θετική αντίδραση είναι μονομερή, τα οποία αντιδρούν μέσα σε 2 min, τα διμερή πυριτικά σε χρόνο 10 min. Ακόμα στον όρο ενεργό SiO<sub>2</sub> δεν είναι σαφές ποια ολιγομερή είδη περιλαμβάνονται αλλά πιθανότατα και τα τριμερή, τετραμερή. Να σημειωθεί ότι ο κolloειδές SiO<sub>2</sub> δεν αντιδρά και χαρακτηρίζεται ως μη ενεργό. Έτσι το προς ανάλυση δείγμα διηθείται με φίλτρο 0.45 μm, ώστε στο διήθημα που λαμβάνεται να περιέχονται μόνο τα διαλυτά – ενεργά είδη.

Το συνολικό SiO<sub>2</sub> που υπάρχει στο διάλυμα (ενεργό και μη ενεργό), μπορεί να μετρηθεί με τεχνικές όπως ατομική απορρόφηση ή εκπομπή. Η περιεκτικότητα σε κolloειδές SiO<sub>2</sub> προσδιορίζεται έμμεσα από τη διαφορά συνολικού μείον το διαλυτό SiO<sub>2</sub>.

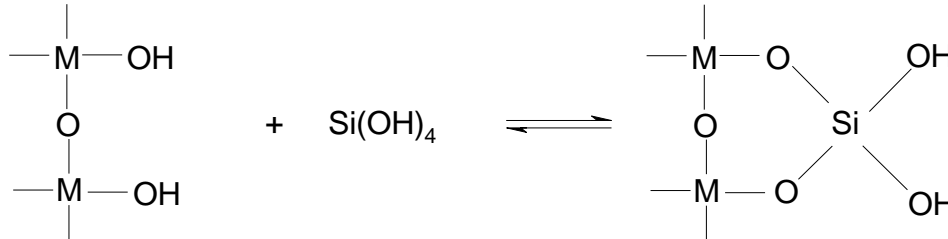
## 1.5 Έλεγχος της απόθεσης διοξειδίου του πυριτίου και μέτρα αντιμετώπισης

Το SiO<sub>2</sub> είναι ένα ανθεκτικό ίζημα γι' αυτό και η απομάκρυνση του είναι ιδιαίτερα δύσκολη και με υψηλό κόστος. Παρόλα αυτά, επιτυγχάνεται είτε με μηχανικό τρόπο, δηλαδή με αμμοβολή ή τρίψιμο των επιφανειών με λαστιχένιες βούρτσες, μια ιδιαίτερα επίπονη μέθοδος, είτε με χημικό τρόπο, όπου σκληρά επικίνδυνα χημικά αντιδραστήρια, όπως το διφθοριούχο αμμώνιο με χημικό τύπο NH<sub>4</sub>F·HF<sub>2</sub>, είναι αναγκαία σε όξινες συνθήκες για την διαλυτοποίησή του. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, για να πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός επιβάλλεται διακοπή της εκάστοτε βιομηχανικής μονάδας. Σε αρκετές όμως περιπτώσεις η απομάκρυνση του ιζήματος είναι αδύνατη, με συνέπεια την επιβεβλημένη αντικατάσταση του εξοπλισμού. Τόσο η διακοπή της διεργασίας όσο και η αναγκαστική αλλαγή του εξοπλισμού επιφέρουν μεγάλες οικονομικές

απώλειες για τη βιομηχανία. Για να μπορέσουμε να ελέγξουμε σε κάθε περίπτωση την εναπόθεση  $\text{SiO}_2$ , θα πρέπει πρώτα να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς της.

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

- **Απόθεση πάνω σε στερεή επιφάνεια (deposition):** Όποια επιφάνεια διαθέτει ελεύθερες ομάδες OH, τότε τα πυριτικά  $[\text{SiO}_4\text{H}_{4-x}]^x$  συμπυκνώνονται με τα υδροξύλια αυτά. Αν η επιφάνεια είναι M-OH, όπου M είναι μέταλλο, τότε η αντίδραση συμπύκνωσης ευνοείται ακόμα περισσότερο και η αντίδραση που συμβαίνει μπορεί να περιγραφεί ως εξής (Σχήμα 2):



Σχήμα 2: Απόθεση πυριτικού οξέος σε επιφάνεια M-OH.

Μέσω αυτής της διαδικασίας όλη η επιφάνεια καλύπτεται από ένα λεπτό φιλμ διοξειδίου του πυριτίου, πάνω στο οποίο ακολούθως συμπυκνώνονται πυριτικά ιόντα του διαλύματος. Η μεταλλική επιφάνεια, ιδιαίτερα αν είναι διαβρωμένη λειτουργεί ως πυρήνας απόθεσης και αυτή η διαδικασία συμπύκνωσης των μονομερών πυριτικών πάνω σε επιφάνεια χαρακτηρίζεται ετερογενής πυρήνωση (heterogenous nucleation). Εκτός από τις μεταλλικές περιοχές, ετερογενής απόθεση πυριτικών συμβαίνει και πάνω σε ιζήματα που έχουν ήδη σχηματισθεί στις μεταλλικές επιφάνειες. Επίσης, σημεία ετερογενούς συγκέντρωσης αποτελούν και τα ιόντα  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  που υπάρχουν στο διάλυμα, τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα πυριτικά και στη συνέχεια νέα πυριτικά συμπυκνώνονται με τα πυριτικά που είναι ενωμένα με τα ιόντα αυτά.

- **Καταβύθιση κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα (bulk precipitation):** Στα πρώτα στάδια πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σχηματίζονται ολιγομερή (minipolymers), τα οποία αυτοσυμπυκνώνονται και συμπυκνώνονται με άλλα μόρια μονοπυριτικών περαιτέρω, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται τριών διαστάσεων πολυμερή [18], τα κολλοειδή σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά συγκρούονται μεταξύ τους, δημιουργώντας σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, τα οποία λόγω βάρους καταβυθίζονται. Επειδή τα κολλοειδή σωματίδια  $\text{SiO}_2$  σχηματίζονται μέσα στο διάλυμα με συνεχή προσθήκη νέων μορίων πυριτικού οξέος, ο τρόπος δημιουργίας τους ονομάζεται μοριακή απόθεση ή ομογενής πυρήνωση (molecular deposition) [16, 24].
- **Βιογενής απόθεση (biogenic deposition):** Πρωτογενείς ζώντες οργανισμοί, όπως τα διάτομα (diatoms), μπορούν να απομακρύνουν πυριτικά ιόντα από ιδιαίτερα αραιά διαλύματα και να τα ενσωματώσουν ως στερεό  $\text{SiO}_2$ , με πολύ ακριβείς και ελεγχόμενες δομές πολύπλοκου σχεδίου, που προσεγγίζουν σχεδόν την τελειότητα μοριακών διαστάσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι μικροοργανισμοί sessile που υπάρχουν με τη μορφή βιοϋμενίων (biofilm) πάνω στους εναλλάκτες θερμότητας μπορούν να



παγιδεύουν κολλοειδές  $\text{SiO}_2$ , το οποίο αποτίθεται ως άμορφο  $\text{SiO}_2$ . Επιπλέον το διαλυτό  $\text{SiO}_2$  έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζει μεγάλη συγγένεια προς εξωκυττάρια πολυμερή όπως πολυσακχαρίτες, εξαιτίας του πλήθους των υδροξυλομάδων που διαθέτουν.

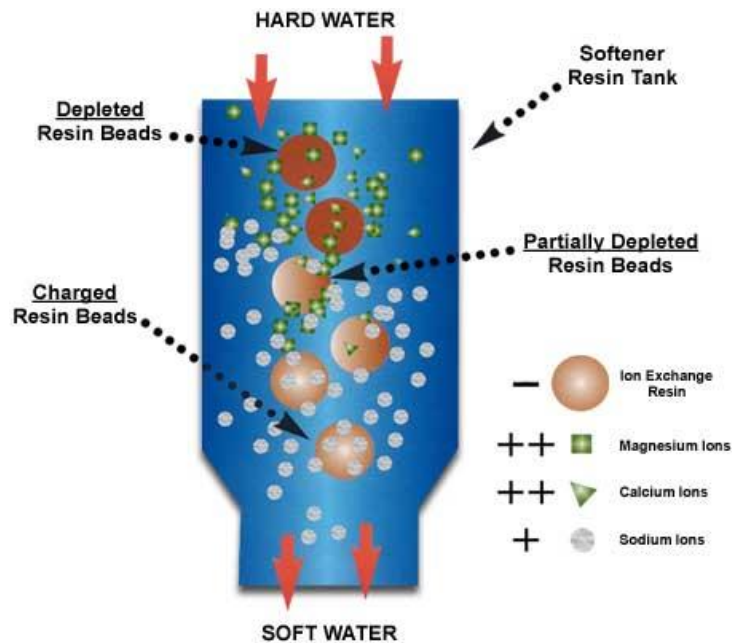
Επικρατέστερες πρακτικές καταπολέμησης των εναποθέσεων στα βιομηχανικά νερά περιλαμβάνουν την λειτουργία χαμηλών κύκλων συγκέντρωσης, παρεμπόδιση άλλων εναποθέσεων, προεπεξεργασία και η χρήση μεθόδων παρεμπόδισης και διασποράς.

Η λειτουργία του ψυκτικού συστήματος σε χαμηλούς κύκλους συγκέντρωσης είναι ένας τρόπος αποφυγής υπερκορεσμού του νερού σε πυριτικά ιόντα. Δηλαδή το νερό να μην ανακυκλώνεται για ψύξη πολλές φορές ώστε να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί αρκετές φορές πριν την απόρριψή του. Η επιλογή όμως αυτής της λύσης δημιουργεί την ανάγκη συνεχούς εισαγωγής νέων ποσοτήτων νερού (make-up water), πράγμα πολύ δαπανηρό για τις βιομηχανίες.

Οι εναποθέσεις αλάτων είναι ένα σημαντικό πρόβλημα που λαμβάνει χώρα όταν υπάρχουν ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου, φωσφορικά, ανθρακικά, θειικά στα βιομηχανικά νερά. Η ύπαρξη αυτών των ιόντων επιταχύνει την απόθεση του  $\text{SiO}_2$  με τα συγκεκριμένα ιόντα. Η παρεμπόδιση τέτοιων εναποθέσεων κρίνεται αναγκαία και εστιάζεται συνήθως στην απομάκρυνση του ανθρακικού και φωσφορικού ασβεστίου που υπάρχουν κατά κόρων στους ψυκτικούς πύργους. Η εναπόθεση των συγκεκριμένων αλάτων παρέχει το κρυσταλλικό υπόστρωμα στο οποίο το  $\text{SiO}_2$  εύκολα παγιδεύεται και αναπτύσσεται.

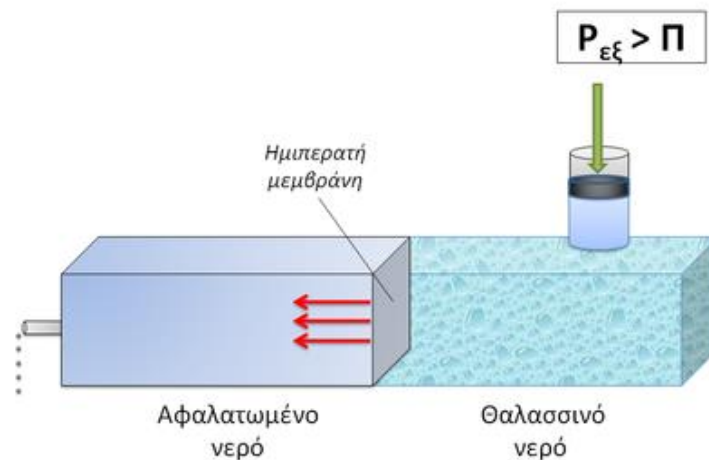
Η προεπεξεργασία του νερού πριν εισαχθεί στο ψυκτικό σύστημα αφορά την απομάκρυνση της «ενεργούς» (διαλυτής) ή «μη-ενεργούς» (κολλοειδούς) σίλικας και περιλαμβάνει:

- Την χρήση αποσκληρυντικών (softeners): Πρόκειται για υδροξείδια μετάλλων που αλληλεπιδρούν με το  $\text{SiO}_2$ . Τόσο το υδροξείδιο του σιδήρου  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  όσο και του αλουμινίου  $\text{Al}(\text{OH})_3$  έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν τόσο την διαλύτη όσο και την κολλοειδή σίλικα. Η χρήση του υδροξειδίου του μαγνησίου  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  κρίνεται περισσότερο αποτελεσματική. Παρόλα αυτά ο ακριβής μηχανισμός κατά τον οποίο τα συγκεκριμένα αποσκληρυντικά απομακρύνουν το  $\text{SiO}_2$  δεν έχει γίνει ακόμα κατανοητός παρά μόνο ότι ο συνδυασμός χημικών αντιδράσεων και απορροφήσεων είναι υπεύθυνος για την απομάκρυνση του  $\text{SiO}_2$ .
- Η χρήση ισχυρής ανιονανταλλακτικής βασικής ρητίνης συμβάλει στην απομάκρυνση του πυριτικού οξέος από το διάλυμα. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που περιέχουν ιονισμένες δραστικές ομάδες  $\text{OH}^-$  στην επιφάνειά τους. Τα μονομερή  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , ιονίζονται στην επιφάνεια της ρητίνης και απορροφώνται από αυτήν. Η απομάκρυνση του κολλοειδούς  $\text{SiO}_2$  γίνεται με απορρόφηση του σε πορώδες ρητίνη. Το υψηλό κόστος των στηλών καθιστά απαραίτητη την αναγέννηση της, που αποτελεί επίσης δαπανηρή διαδικασία, γεγονός που περιορίζει την επιλογή τους για την απομάκρυνση των πυριτικών.



Εικόνα 8: Ιονανταλλακτική ρητίνη.

- Επιπρόσθετα θα λέγαμε ότι η αντίστροφη ώσμωση μπορεί να απομακρύνει τις αυξημένες συγκεντρώσεις των πυριτικών. Αποτελεί μια μέθοδο διαχωρισμού ιόντων του  $\text{SiO}_2$  των υφάλμυρων και αστικών νερών με κατακράτηση τους στην ημιπερατή μεμβράνη της συσκευής της αντίστροφης ώσμωσης. Από τη στιγμή που η μεμβράνη καλύπτεται με διαφόρων ειδών εναποθέσεις του  $\text{SiO}_2$  είναι αδύνατος ο καθαρισμός.



Εικόνα 8: Αντίστροφη ώσμωση.

Η χρήση μεθόδων παρεμπόδισης και διασποράς αποτρέπουν την απόθεση άμορφου  $\text{SiO}_2$ . Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με την παρεμπόδιση της síλικας και όχι με την διασπορά της.

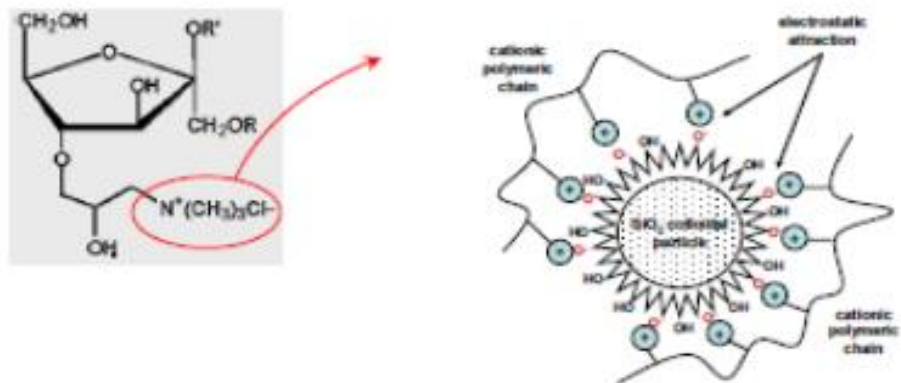
Πρόκειται για δύο διαφορετικές προσεγγίσεις, που λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικά στάδια της αντίδρασης πολυμερισμού. Με την παρεμπόδιση έχουμε διακοπή της εναπόθεσης κρυστάλλων ή σωματιδίων, ενώ με την διασπορά αποτρέπεται η συσσωμάτωση των κolloειδών σωματιδίων του  $\text{SiO}_2$  προς σχηματισμό μεγαλύτερων και η προσκόλληση τους πάνω σε επιφάνειες μεμβρανών. Χρονικά ο μηχανισμός διασποράς εμφανίζεται μετά την επίδραση του μηχανισμού παρεμπόδισης. Κατά την παρεμπόδιση, προσθέτουμε κατιοντικά πρόσθετα που παρεμβαίνουν στην αντίδραση συμπύκνωσης αποτρέποντας τον σχηματισμό κolloειδών σωματιδίων  $\text{SiO}_2$ . Κατά αυτόν τον τρόπο τα περισσότερα πυριτικά παραμένουν διαλυτά στο διάλυμα, ενώ σχηματίζονται μόνο ολιγομερή. Η παρεμποδιστική δράση των κατιοντικών ενώσεων οφείλεται στην ικανότητά τους να συμπυκνώνονται με τα πυριτικά, δίδοντας σύμπλοκα παρεμποδιστή – πυριτικών που είναι περισσότερο διαλυτά. Η αποτελεσματικότητά τους αυξάνεται όταν τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζονται στα πρώτα στάδια πολυμερισμού πριν τον σχηματισμό του διμερούς, που αποτελεί και το καθοριστικό στάδιο στον πολυμερισμό. Επιπλέον παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη στον έλεγχο της εναπόθεσης του άμορφου  $\text{SiO}_2$  είναι το pH.

Σε υψηλά pH (>9) έχουμε αυξημένη διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  άλλα ευνοούνται οι επικαθήσεις αλάτων του πυριτικού μαγνησίου, οι αποθέσεις ασβεστίου και φωσφορικών και οι ετερογενείς αποθέσεις. Από την άλλη, σε χαμηλά pH (με παροχή οξέος στο ψυκτικό σύστημα) ευνοείται ο σχηματισμός άμορφου  $\text{SiO}_2$  και δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες γρήγορης διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών του ψυκτικού συστήματος.

Άλλες μέθοδοι που μπορούν να περιορίσουν την εναπόθεση του άμορφου  $\text{SiO}_2$  είναι:

- Η προσθήκη κατάλληλων αλάτων, κυρίως άλατα αργιλίου και σιδήρου, σε περίσσεια. Τα ιόντα αργιλίου αντιδρούν με το πυριτικό οξύ  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , σχηματίζοντας αδιάλυτες ενώσεις αργιλίου – πυριτικών. Επίσης τα ιόντα σιδήρου  $\text{Fe}^{+3}$  μπορούν να αντιδράσουν και με κolloειδές  $\text{SiO}_2$  μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως και το  $\text{Al}^{+3}$  σχηματίζοντας ελάχιστα διαλυτά στερεά.
- Η μέθοδος προσρόφησης του κolloειδούς  $\text{SiO}_2$  με προσθήκη lime (οξείδιο του ασβεστίου,  $\text{CaO}$ ). Κατά την επεξεργασία του νερού με lime ( $\text{CaO}$ ) προστίθεται  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ή  $\text{MgCl}_2$ , το οποίο λειτουργεί σαν καταλύτης στην καταβυθίση άλατος πυριτικού μαγνησίου. Επίσης ο συνδυασμός αλάτων αργιλίου μαζί με lime, μπορεί να απομακρύνει σημαντικά ποσά πυριτικών (μέχρι 80%) ενώ σε κάθε περίπτωση το ίζημα απομακρύνεται με διήθηση.
- Η προσθήκη βορικού οξέος που δρα σαν παρεμποδιστής στην εναπόθεση του  $\text{SiO}_2$ . Συγκεκριμένα έχει την ικανότητά να συμπυκνώνεται με τα πυριτικά, δίδοντας σύμπλοκα παρεμποδιστή – πυριτικών που είναι περισσότερο διαλυτά. Η χρήση όμως μεγάλων ποσοτήτων βορίου είναι δαπανηρή και επιπλέον το βόριο έχει τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον.
- Και τέλος έχει μελετηθεί ότι πολυμερή που περιέχουν θετικά φορτισμένο άτομο αζώτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δέσμευση του  $\text{SiO}_2$ . Τα συγκεκριμένα πολυμερή δεν περιέχουν μεταλλικά ιόντα και έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικοί παρεμποδιστές γιατί αναστέλλουν το σχηματισμό ανόργανων αλάτων που λειτουργούν ως θέσεις συγκέντρωσης του άμορφου  $\text{SiO}_2$ . Τα κατιοντικά πολυμερή (όχι μονομερή) σε αντίθεση με τα ανιοντικά, εμποδίζουν τον πολυμερισμό του  $\text{SiO}_2$  γι' αυτό και είναι

αποτελεσματικοί παρεμποδιστές. Αναλυτικότερα, το κατιοντικό φορτίο των αμινομάδων δέχεται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις από το ανιόν του οξυγόνου O<sup>-</sup> των διαλυτών πυριτικών. Με αυτόν τον τρόπο ο παρεμποδιστής συγκρατεί τα ιονισμένα πυριτικά (φάση σταθεροποίησης) και αποτρέπει τον πολυμερισμό των πυριτικών.



Εικόνα 9: Πιθανός μηχανισμός αλληλεπίδρασης της θετικής αμινομάδας με τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα του SiO<sub>2</sub>.

Γενικά όταν πραγματοποιείται ο πολυμερισμός του διοξειδίου του πυριτίου παρουσία κατιοντικού πολυμερούς, τότε συμβαίνουν ταυτόχρονα μια σειρά από ανταγωνιστικές αντιδράσεις όπως:

A. Πολυμερισμός/συμπύκνωση μονομερούς πυριτικού οξέος. Αυτός λαμβάνει χώρα σε pH μεγαλύτερα του 2. Πρόκειται για μια καταλυόμενη αντίδραση που ακολουθεί S<sub>N</sub>2 μηχανισμό.

B. Σταθεροποίηση ιόντων πυριτικού άλατος από κατιοντικά πρόσθετα. Η σταθεροποίηση αποτελεί το ουσιαστικό βήμα παρεμπόδισης και πιθανώς λαμβάνει χώρα μέσω αλληλεπιδράσεων ανιόντος-κατιόντος.

Γ. Κροκίδωση. Λαμβάνει χώρα μεταξύ του πολυκατιοντικού παρεμποδιστή και των αρνητικά φορτισμένων κolloειδών σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου (σε pH=7). Το συσσωμάτωμα που προκύπτει είναι αποτέλεσμα του ανεπιθύμητου πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου. Ουσιαστικά ο κατιοντικός παρεμποδιστής παγιδεύεται εντός της κolloειδούς διαμόρφωσης του διοξειδίου του πυριτίου, με συνέπεια να μειώνεται η συγκέντρωση του στο διάλυμα και να χάνεται η δραστηριότητά του. Κατ' αυτόν τον τρόπο μόνο ένα μικρό μέρος αυτού, είναι διαθέσιμο να συνεχίσει την παρεμποδιστική του δράση και τα χαμηλότερα επίπεδα διαλυτού διοξειδίου του πυριτίου συνεχίζουν να μειώνονται διότι τελικά δεν επαρκεί ο παρεμποδιστής για να συνεχίσει την δράση του. Το οπτικό αποτέλεσμα είναι ένα θόλωμα (αποτέλεσμα διασποράς).

Η χρήση παρεμποδιστών είναι μία μέθοδος που έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια και η λειτουργία της βασίζεται στην προσθήκη κατάλληλων ενώσεων στο σύστημα προκειμένου

να σταματήσουν (ιδανικά) ή να επιβραδύνουν την αντίδραση πολυμερισμού του SiO<sub>2</sub>. Ουσιαστικά, στόχος είναι να παρέμβουν στην αντίδραση συμπύκνωσης των ολιγομερών πυριτικών σε πολυμερή και να τερματίσουν την περαιτέρω διόγκωση τους. Η παρεμπόδιση έχει καλύτερα αποτελέσματα στα πρωταρχικά στάδια ώστε να επέλθει πριν δημιουργηθούν διμερή πυριτικού οξέος, γιατί όπως έχει προαναφερθεί μετά τον διμερισμό δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες για γρήγορο πολυμερισμό και καταβύθιση. Συνήθως, οι χημικές ενώσεις με παρεμποδιστική δράση επεμβαίνουν με άγνωστο ως τώρα μηχανισμό στην αντίδραση πολυμερισμού των πυριτικών, κρατώντας τα σε διαλυτή μορφή, αποτρέποντας έτσι το σχηματισμό κolloειδούς SiO<sub>2</sub>.

### **1.6 Χρήση των πολυμερών πολυαιθυλενογλυκόλης (PEGs)**

Τα PEGs βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στην βιομηχανία απορρυπαντικών, τροφίμων και καλλυντικών. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται ως πηκτικός παράγοντας τροφίμων με κωδικό E1451 (του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών που είναι εναρμονισμένος στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία), ως συστατικό σε οδοντόπαστες, κρέμες δέρματος, ως διαλύτης μελανιών, ως μονωτικό ημιαγωγών και σε ποικίλες άλλες εμπορικές χρήσεις. Σπουδαία, όμως, είναι η συνεισφορά των PEGs και στον τομέα της βιολογίας, της φαρμακευτικής και της ιατρικής. Αποτελούν συστατικό πληθώρας φαρμάκων για την θεραπεία ασθενών που πάσχουν από δυσκοιλιότητα, ηπατίτιδα C, φαγοκυτταρική αναιμία κ.ά. Ακόμη μελέτες έχουν δείξει ότι είναι κατάλληλα για την επανόρθωση νευρικών κυττάρων [21]. Τέλος, χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές στον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος και στην επικάλυψη του παραγόμενου διοξειδίου του πυριτίου.

### **1.7 Σκοπός της ερευνητικής εργασίας**

Ο σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η αναζήτηση νέων παρεμποδιστών που αποτρέπουν τον σχηματισμό του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, η μελέτη της «συμπεριφοράς» του διοξειδίου του πυριτίου σε υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς και η διαπίστωση της συμπεριφοράς τους στο pH που δραστηριοποιούνται τα διάτομα. Γνώμονας σε αυτήν την έρευνα είναι η χρησιμοποίηση νέων πρόσθετων, τα οποία είναι οικονομικά, έχουν άμεσα αποτελέσματα και παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Οργανολογία και αναλώσιμα

Τα πειράματα μετρήσεων του διαλύτου SiO<sub>2</sub> διεκπεραιώθηκαν με φασματοφωτόμετρο HACH DR/890 στο πρόγραμμα 89. Η λειτουργία του μηχανήματος στηρίζεται στην μέτρηση απορρόφησης των διαλυτών πυριτικών με την μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών.



Εικόνα 10: Φασματοφωτόμετρο HACH DR/890

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός καθώς και τα αναλώσιμου τύπου υλικά που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας ήταν:

- Πεχάμετρο (315i WTW)
- Ηλεκτρονικός ζυγός ακρίβειας τριών δεκαδικών ψηφίων (KERN EW)
- Αυτόματες πιπέτες Eppendorf
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur
- Πλαστικές πιπέτες
- Απιονιστής νερού
- Υδροβολέας
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 50, 100 και 1000 ml
- Πλαστική ογκομετρική φιάλη των 100 ml
- Πλαστικές σύριγγες των 5 ml

- Φίλτρα πόρων 0,45 μm που προσαρμόζονται σε σύριγγα
- Πλαστικά ποτήρια (διαφανή)
- Πλαστική μεμβράνη Parafilm
- Ουροσυλλέκτες
- Πλαστικά και γυάλινα vials
- Γυάλινες κυψελίδες που τοποθετούνται στο HACH DR/890
- Μαγνητικοί ράβδοι ανάδευσης
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Θερμαντική πλάκα
- Σπάτουλα

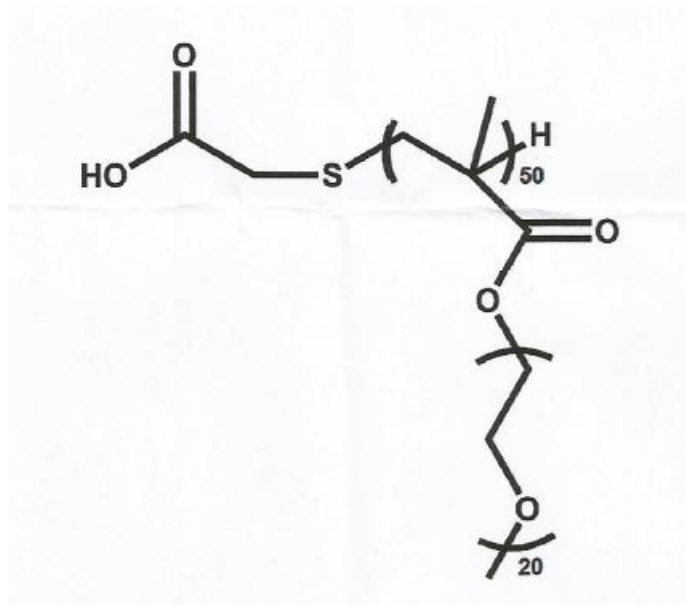
## 2.2 Αντιδραστήρια

- Πυριτικό άλας νατρίου,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Μολυβδαινικό αμμώνιο,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Οξαλικό οξύ,  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Υδροξείδιο του νατρίου,  $\text{NaOH}$
- Υδροχλωρικό οξύ περιεκτικότητας 37%,  $\text{HCl}$

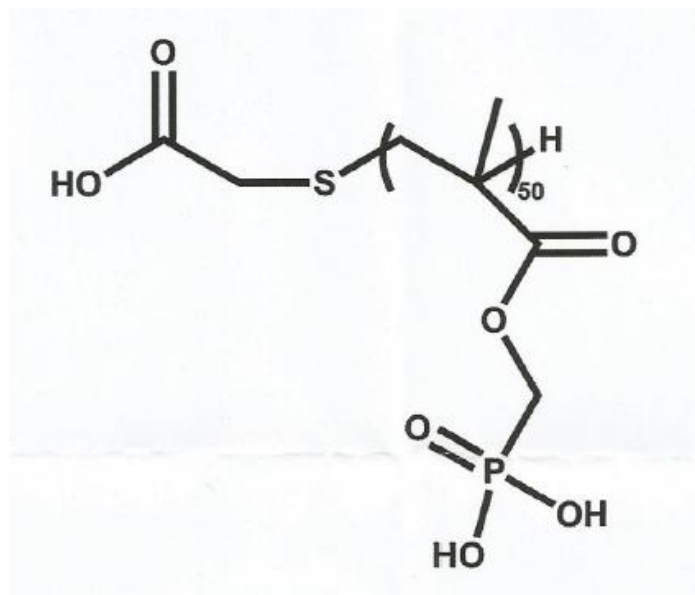
## 2.3 Παρεμποδιστές

- HOMOPEG M.B: 47600 g/mol, n=50.
- HOMOPHOS M.B: 10500 g/mol, n=50.

Οι σχηματικές δομές τους φαίνονται στα Σχήματα 3 και 4. Οι παρεμποδιστές αυτοί συντέθηκαν στο Εργαστήριο του συνεργάτη μας Καθηγητή Ghislain David, από το Ίδρυμα Institut Charles Gerhardt, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier της Γαλλίας.



Σχήμα 3: Συντακτικός τύπος πολυμερούς HOMOPEG



Σχήμα 4: Συντακτικός τύπος πολυμερούς HOMOPHOS



## 2.4 Παρασκευή Διαλυμάτων

Για το αναλυτικό τεστ προσδιορισμού της συγκέντρωσης του διαλυτού  $\text{SiO}_2$  με το φασματοφωτόμετρο HACH DR/890, παρασκευάστηκαν τα εξής διαλύματα:

- Παρασκευή διαλύματος stock πυριτικών 500 ppm  $\text{SiO}_2$ : Στα 3-ήμερα και 8-ωρα πειράματα, όπου διερευνήθηκε η παρεμποδιστική ικανότητα των HOMOPEG και HOMOPHOS, χρησιμοποιήθηκε stock περιεκτικότητας 500ppm  $\text{SiO}_2$ . Σε πλαστικό δοχείο των 2,5 L προστέθηκε τμηματικά απιονισμένο νερό, με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου των 1000 ml (1000ml & 1000ml & 500ml). Στον αναλυτικό ζυγό ακριβείας ζυγίστηκαν 4,200 gr  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , τα οποία προστέθηκαν στο δοχείο και ακολούθησε ανάδευση για 15 περίπου λεπτά, μέχρι να επιτευχθεί πλήρη ομογενοποίηση του διαλύματος. Το μίγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες μέχρι την πλήρη ομογενοποίηση του (διάλυμα περιεκτικότητας 500ppm).
- Μολυβδαινικό αμμώνιο (Ammonium Molybdate): Σε έναν ουροσυλλέκτη εισήχθη ογκομετρημένη ποσότητα 80ml απιονισμένου νερού, προστέθηκαν περίπου 20 ταμπλέτες NaOH και ακολούθησε ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Μετά την διάλυση των ταμπλετών προστέθηκαν 10 gr μολυβδαινικού αμμωνίου  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ακολούθησε ρύθμιση του pH= 7,7-7,8. Εν συνεχεία, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο (των 100 ml), όπου και συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό ως τα 100 ml. Τέλος, το διάλυμα επανατοποθετήθηκε στον ουροσυλλέκτη, όπου και υποβλήθηκε σε μέτρια ανάδευση για 15 λεπτά. Η συντήρησή του πραγματοποιήθηκε στο ψυγείο για μέγιστο χρονικό διάστημα ενός μήνα.
- Υδροχλώριο (HCl) 50% v/v: Σε ογκομετρικό κύλινδρο (των 100 ml) προστέθηκαν 50 ml απιονισμένου νερού και 50 ml HCl 37% w/v. Έπειτα το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ουροσυλλέκτη προς φύλαξη και συντήρηση στο ψυγείο για μέγιστο χρονικό διάστημα ενός μήνα.
- Οξαλικό οξύ (oxalic acid): Σε ογκομετρικό κύλινδρο (των 100 ml) προστέθηκαν 80 ml απιονισμένου νερού και σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκε ποσότητα 8,75gr οξαλικού οξέος. Ακολούθησε μέτρια ανάδευση των παραπάνω σε ουροσυλλέκτη μέχρι την πλήρη διάλυση του οξαλικού. Έπειτα, το διάλυμα μεταγγίστηκε στον ογκομετρικό κύλινδρο, όπου και αραιώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι συμπλήρωση των 100ml. Τέλος, το διάλυμα μεταβιβάστηκε στον ουροσυλλέκτη προς φύλαξη. Αξίζει να σημειωθεί ότι το οξαλικό οξύ πρέπει να διατηρείται εκτός ψυγείου, προς αποτροπή καταβύθισεως του.
- Παρασκευή διαλυμάτων stocks παρεμποδιστών HOMOPEG και HOMOPHOS: Τα διαλύματα stocks των HOMOPEG και HOMOPHOS παρασκευάστηκαν σε συγκέντρωση 10.000ppm. Για το διάλυμα stock του HOMOPEG διαλύθηκαν 0,25 gr του παρεμποδιστή

σε 25 ml απιονισμένου νερού. Για το διάλυμα stock του HOMOPHOS διαλύθηκαν 0,158 gr του παρεμποδιστή σε 15,8 ml (16 ml) απιονισμένου νερού.

- Διάλυμα αναφοράς των πειράματα μέτρησης των διαλυτών πυριτικών (3ήμερα & 8ωρα): Τα διαλύματα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν τόσο στα πειράματα μέτρησης των διαλυτών πυριτικών (3-ήμερα και 8-ωρα) όσο και στα πειράματα μέτρησης θολερότητας (8-ωρα). Η διαδικασία παρασκευής τους έχει ως εξής. Από το stock 2,5 L SiO<sub>2</sub> 500 ppm ελήφθη ποσότητα 100 mL, με τη βοήθεια πλαστικής ογκομετρικής φιάλης (των 100 mL). Το περιεχόμενο της φιάλης τοποθετήθηκε σε πλαστικό διαφανές ποτήρι και ακολούθησε ρύθμιση του pH με ταυτόχρονη ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Το αρχικό pH του stock ήταν περίπου 11,6 και με τη σταδιακή ρήψη σταγόνων αραιών διαλυμάτων HCl 10% v/v και NaOH 10% w/v με πλαστικές πιπέτες Pasteur, ρυθμίστηκε στο επιθυμητό (pH = 7 ± 0,1). Μετά την ρύθμιση του pH, αφαιρέθηκε η μαγνητική ράβδος από το control και αυτό καλύφθηκε αεροστεγώς με πλαστική μεμβράνη μέχρι την χρονική στιγμή των μετρήσεων.
- Παρασκευή διαλυμάτων πυριτικών – παρεμποδιστών: Σε πλαστικά διαφανή ποτήρια, για λόγους οπτικής παρακολούθησης του βαθμού θολότητας και ιζηματοποίησης των διαλυμάτων, τοποθετήθηκαν 100ml από το stock 500ppm SiO<sub>2</sub> με τη βοήθεια ογκομετρικής φιάλης (των 100ml). Έπειτα, με αυτόματη πιπέτα λήφθηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες (400 μL, 600 μL, 800 μL, 1000 μL) από τα stocks των HOMOPEG και HOMOPHOS προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις (40 ppm, 60 ppm, 80 ppm, 100 ppm) των παρεμποδιστών στα διαλύματα των 100 ml πυριτικών. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η ρύθμιση του pH τους σε 7 ± 0,1 με τη βοήθεια αραιών διαλυμάτων HCl 10% v/v και NaOH 10% w/v, υπό συνθήκες μέτριας ανάδευσης. Τα διαλύματα κλείστηκαν αεροστεγώς με πλαστική μεμβράνη και αφέθηκαν σε ηρεμία μέχρι τη στιγμή των μετρήσεων.

## 2.5 Πειραματική πορεία μέτρησης του διαλυτού SiO<sub>2</sub> με τη μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών

Η μέτρηση του πυριτικού οξέος (στη βιβλιογραφία ονομάζεται και “molybdate-reactive silica”) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου HACH DR/890, το οποίο είναι κατάλληλο για την ανίχνευση σίλικας 0-75 ppm (silica high range). Η λειτουργία του στηρίζεται στην γνωστή μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών και έχει σφάλμα ± 5%.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου των μολυβδαινοπυριτικών στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης του κίτρινου χρώματος (στο μήκος κύματος των 452 nm), η οποία είναι ανάλογη της ποσότητας των διαλυτών πυριτικών που υπάρχουν στο προς εξέταση δείγμα. Όταν σε αυτό προστεθεί μολυβδαινικό αμμώνιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση των ριζών  $\text{MoO}_4^{2-}$  με το πυριτικό οξύ. Για την πραγματοποίηση της εν λόγω αντίδρασης απαιτείται ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον ( $\text{pH} = 1-2$ ) γι' αυτό καθίσταται απαραίτητη η προσθήκη  $\text{HCl}$ . Το κίτρινο χρώμα που εξελίσσεται είναι αποτέλεσμα των συμπλόκων μεταξύ των μολυβδαινικών ιόντων και «ενεργών» πυριτικών. Η προσθήκη του οξαλικού οξέος, μετά το πέρας των 10 min που έχει εξελιχτεί πλήρως η προηγούμενη αντίδραση, είναι απαραίτητη για τη διάσπαση τυχόν μολυβδαινοφωσφορικών συμπλόκων που συνεισφέρουν και αυτά στο κίτρινο χρώμα και κατά συνέπεια είναι ικανά να διαστρεβλώσουν την ένδειξη της μέτρησης των διαλυτών πυριτικών.

Γίνεται σαφές πως το χρώμα οφείλεται μόνο σε μονομερή, διμερή μόρια του  $\text{SiO}_2$ , αφού μόνο αυτά έχουν την ικανότητα να αντιδράσουν με τα ιόντα  $\text{MoO}_4^{2-}$  και να παράγουν σύμπλοκα. Σε αυτήν την αντίδραση δεν συμμετέχει το κολλοειδές  $\text{SiO}_2$ , το οποίο χαρακτηρίζεται ως μη ενεργό.

#### Η πειραματική διαδικασία συνοψίζεται στα εξής βήματα:

Από κάθε διάλυμα ελέγχου (control) και διάλυμα πυριτικών - παρεμποδιστή λαμβάνεται ποσότητα 2,5 ml με σύριγγα και φιλτράρεται με χρήση φίλτρου 0,45 μm σε πλαστικό vial. Από το vial με αυτόματη πιπέτα λήφθηκε ποσότητα 2 mL, η οποία τοποθετήθηκε σε ειδική γυάλινη κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1 cm. Το περιεχόμενο της κυψελίδας αραιώθηκε με απιονισμένο νερό ως τη γραμμή των 25 mL. Ακολουθεί τοποθέτηση στις κυψελίδες από 1 ml μολυβδαινικού αμμωνίου και 0,5 ml υδροχλωρικού οξέος. Εφόσον ήταν επιλεγμένο το πρόγραμμα 89 στο φασματοφωτόμετρο DR/890, πληκτρολογήθηκαν τα κουμπιά με ενδείξεις “timer” και “enter” για την έναρξη χρονομέτρησης 10 λεπτών. Αυτό το χρονικό διάστημα είναι ικανό για την πλήρη εξέλιξη της αντίδρασης των  $\text{MoO}_4^{4-}$  με τα διαλυτά πυριτικά και του αντίστοιχου κίτρινου χρώματος. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού προστίθεται στο διάλυμα 1 ml οξαλικού οξέος. Πατήθηκε το κουμπί με την ένδειξη “enter”, οπότε ξεκίνησε η χρονομέτρηση ακόμη 2 λεπτών. Το οξαλικό οξύ είναι απαραίτητο για να διασπάσει τυχόν μολυβδαινοφωσφορικά σύμπλοκα, τα οποία εμφανίζουν και αυτά κίτρινο χρώμα και είναι δυνατόν να επηρεάσουν τη μέτρηση των μολυβδαινοπυριτικών. Με το πέρας των 2 λεπτών, το φασματοφωτόμετρο μηδενίστηκε (zero) με κυψελίδα που περιείχε ως τυφλό διάλυμα απιονισμένο νερό. Τοποθετήθηκε η κυψελίδα με το προς ανάλυση διάλυμα και πατήθηκε το κουμπί “read”, οπότε μετρήθηκε η απορρόφησή του στα 452 nm.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης πυριτικού οξέος ( $C_{\text{πυριτ}}$ ) η ένδειξη που εμφανίστηκε στη οθόνη ( $C_{\text{οργ}}$ ) πολλαπλασιάστηκε με τον συντελεστή αραιώσης 27,5/2.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Προκειμένου να διερευνηθεί η παρεμποδιστική δράση στον σχηματισμό κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου των ουδέτερων πολυμερών HOMOPREG και HOMOPHOS πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων διαλυτότητας μεγάλης διάρκειας (3-ημερα πειράματα) και μικρής διάρκειας (8-ωρα πειράματα) με την μέθοδο των μολυβδαινοπυριτικών.

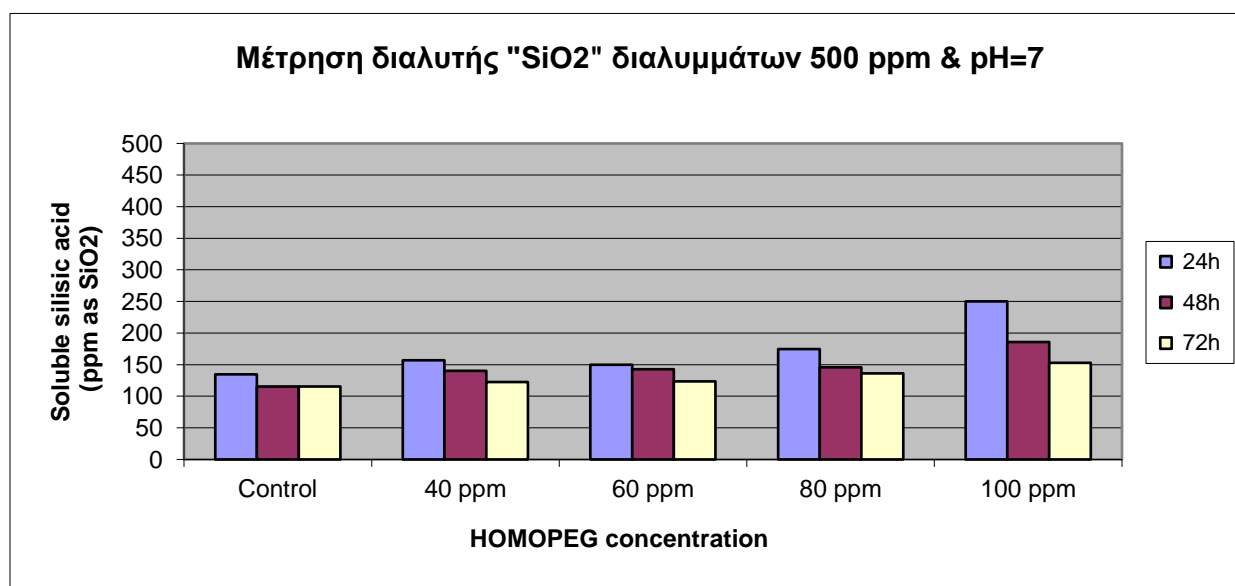
Οι συγκεντρώσεις των προσθέτων HOMOPREG και HOMOPHOS που μελετήθηκαν ήταν 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm και 100 ppm. Το pH στο οποίο διεξήχθη η παραπάνω συστηματική μελέτη ήταν το 7 εξαιτίας του ότι αποτελεί το δυσμενέστερο σενάριο για τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος και επιπλέον βρίσκεται στην κλίμακα του pH των περισσότερων φυσικών υδάτων.

#### 3.1 Παρεμποδιστική δράση του HOMOPREG σε 3-ημερα πειράματα

Τα παρακάτω πειράματα αναφέρονται στον παρεμποδιστή HOMOPREG συγκέντρωσης 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm και 100 ppm.

Συγκέντρωση HOMOPREG	24h	48h	72h
Control	135	116	116
40 ppm	157	140	122
60 ppm	150	143	124
80 ppm	175	146	136
100 ppm	250	186	153

Πίνακας 1: Διαλυτό  $SiO_2$  σε  $pH=7$  με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων παρεμποδιστή HOMOPREG.



Γράφημα 1: Η επίδραση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος από τον παρεμποδιστή *HOMOPEG* όταν προστεθεί σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (40 έως και 100 ppm) κατά τη διάρκεια 3-ημερων πειραμάτων.

**Παρατηρήσεις:** Εδώ παρατηρείται, εκτός από τη γενική φθίνουσα τάση της κάθε δόσης με το πέρασ των ημερών, σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος σε κάθε δόση στο εκάστοτε 24ώρο. Η βέλτιστη δόση είναι στα 100 ppm σε σχέση με τις υπόλοιπες.

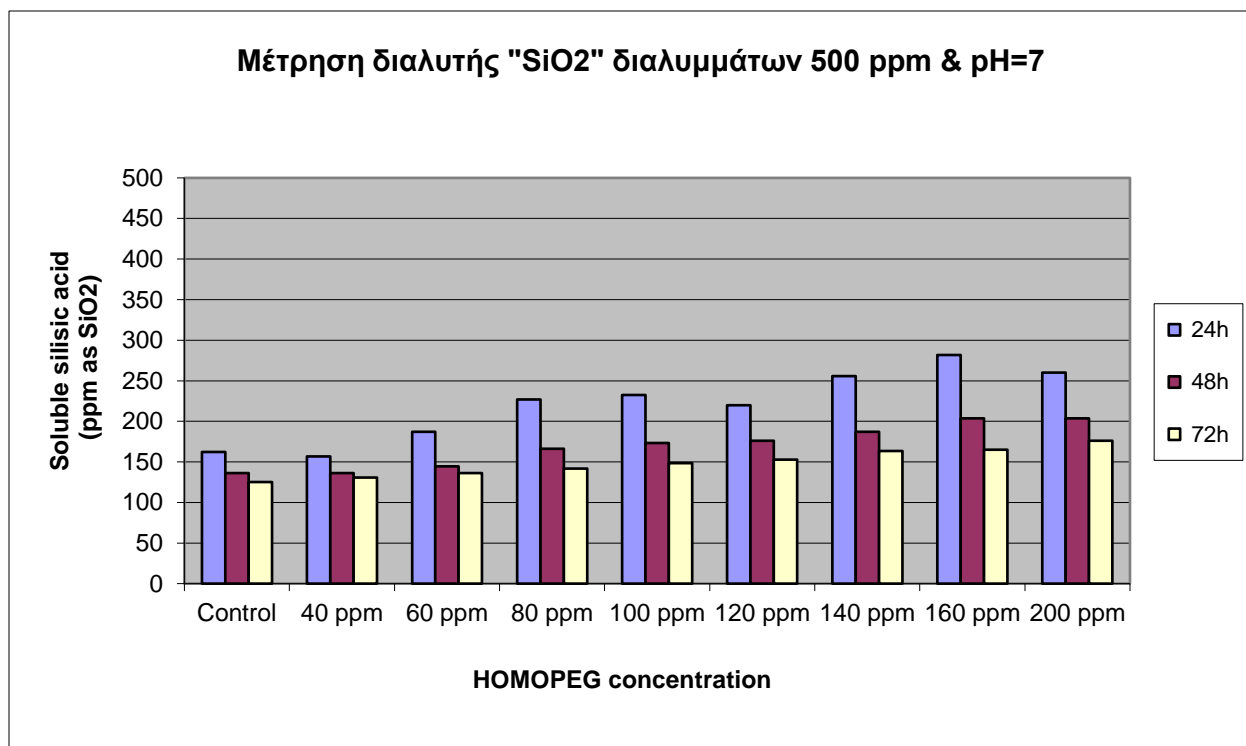
Το οπτικό αποτέλεσμα του control (0ppm) είναι η διαύγεια, ενώ για τις υπόλοιπες δόσεις είναι το λίγο λευκό εναιώρημα και η λίγη θολότητα.

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν 3-ημερα πειράματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του παρεμποδιστή *HOMOPEG*, καθώς και μια επανάληψη στις προηγούμενες ποσότητες.

Τα παρακάτω πειράματα αναφέρονται στον παρεμποδιστή *HOMOPEG* συγκέντρωσης 120 ppm, 140 ppm, 160 ppm και 200 ppm.

<b>Συγκέντρωση <i>HOMOPEG</i></b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
Control	162	136	125
40 ppm	157	136	131
60 ppm	187	144	136
80 ppm	227	166	142
100 ppm	232	173	149
120 ppm	220	176	153
140 ppm	256	187	164
160 ppm	282	204	165
200 ppm	260	204	176

Πίνακας 2: Διαλυτό  $SiO_2$  σε  $pH=7$  με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων παρεμποδιστή *HOMOPEG*.



*Γράφημα 2: Η επίδραση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος από τον παρεμποδιστή HOMOPEG όταν προστεθεί σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (40 έως και 200 ppm) κατά τη διάρκεια 3-ημερων πειραμάτων.*

**Παρατηρήσεις:** Εδώ παρατηρείται, εκτός από τη γενική φθίνουσα τάση της κάθε δόσης με το πέρασ των ημερών, σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος σε κάθε δόση στο εκάστοτε 24ώρο. Η βέλτιστη δόση είναι στα 160 ppm σε σχέση με τις υπόλοιπες.

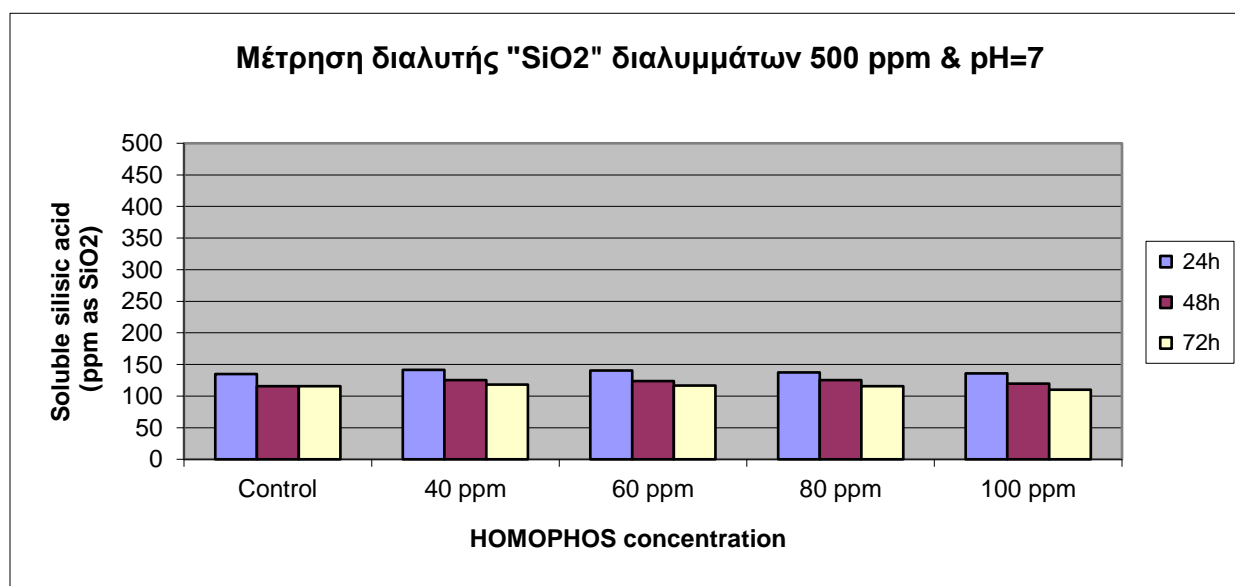
Το οπτικό αποτέλεσμα του control (0ppm) είναι η διαύγεια, ενώ για τις υπόλοιπες δόσεις είναι το λίγο λευκό εναιώρημα και η λίγη θολότητα.

### 3.2 Παρεμποδιστική δράση του HOMOPHOS σε 3-ημερα πειράματα

Τα παρακάτω πειράματα αναφέρονται στον παρεμποδιστή HOMOPHOS συγκέντρωσης 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm και 100 ppm.

Συγκέντρωση HOMOPHOS	24h	48h	72h
Control	135	116	116
40 ppm	142	125	118
60 ppm	140	124	117
80 ppm	138	125	116
100 ppm	136	120	110

Πίνακας 3: Διαλυτό SiO<sub>2</sub> σε pH=7 με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων παρεμποδιστή HOMOPHOS.



Γράφημα 3: Η επίδραση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος από τον παρεμποδιστή HOMOPHOS όταν προστεθεί σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (40 έως και 100 ppm) κατά τη διάρκεια 3-ημερων πειραμάτων.

**Παρατηρήσεις:** Εδώ παρατηρείται, εκτός από τη γενική φθίνουσα τάση της κάθε δόσης με το πέρας των ημερών, σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος σε κάθε δόση στο εκάστοτε 24ώρο. Οι δόσεις του παρεμποδιστή αυτού δίνουν αποτελέσματα στα επίπεδα του control, άρα δεν βλέπουμε κάποια επίδραση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος με την προσθήκη του HOMOPHOS.

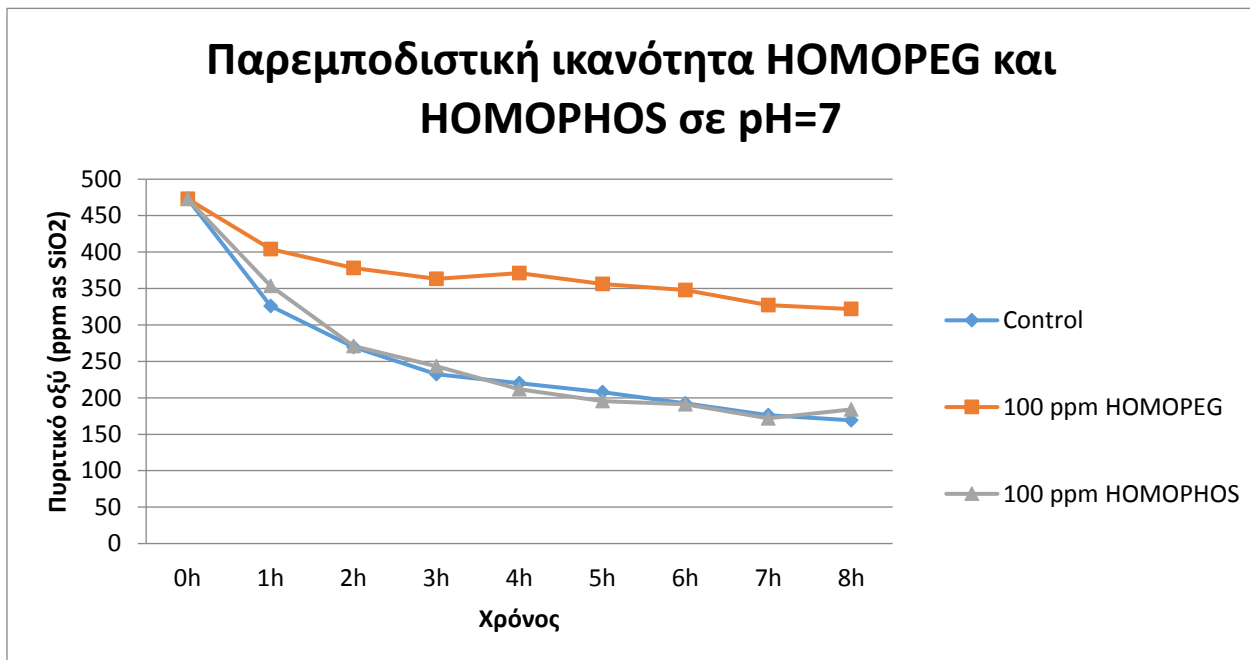
Το οπτικό αποτέλεσμα του control (0ppm) καθώς και των υπολοίπων που περιέχουν δόσεις του παρεμποδιστή είναι η διαύγεια.

### 3.3 Παρεμποδιστική δράση του HOMOPEG και HOMOPHOS σε πειράματα μικρής διάρκειας (8 ώρες)

Στα 8-ωρα πειράματα η συγκέντρωση του HOMOPEG και του HOMOPHOS ήταν σταθερή στα 100 ppm.

Πίνακας 4: Διαλυτό  $\text{SiO}_2$  σε  $\text{pH}=7$  με προσθήκη 100 ppm HOMOPEG και 100 ppm HOMOPHOS κατά τη διάρκεια 8-ωρων πειραμάτων.

Time	Control	100 ppm HOMOPEG	100 ppm HOMOPHOS
0h	473	473	473
1h	326	404	353
2h	270	378	271
3h	232	363	243
4h	220	371	212
5h	208	356	195
6h	193	348	191
7h	176	327	172
8h	169	322	184



Γράφημα 3: Η επίδραση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος από τους παρεμποδιστές HOMOPEG και HOMOPHOS.



Παρατηρήσεις: Όπως διαπιστώνεται, το διάλυμα του control έχει μια καθοδική τάση, η οποία φτάνει στα 169 ppm διαλυτού SiO<sub>2</sub> την 8<sup>η</sup> ώρα. Η δόση των 100 ppm του HOMOPREG δρα ικανοποιητικά, σταθεροποιώντας το πυριτικό οξύ. Αντίθετα, η δόση του HOMOPHOS εμφανίζει σταθερότητα, με αποτέλεσμα τα διαλυτά πυριτικά να παραμένουν στα 184 ppm μετά την πάροδο και της 8<sup>ης</sup> ώρας. Δηλαδή, δεν είχε κάποια αποτελεσματικότητα όπως φαίνεται και από τις τιμές οι οποίες φτάνουν τα επίπεδα του control.

Οι οπτικές παρατηρήσεις στο control και στο HOMOPHOS είναι η διαύγεια, ενώ στο HOMOPREG παρατηρήθηκε ελαφρύ θόλωμα κατά την 4<sup>η</sup> ώρα, ενώ στην 6<sup>η</sup> ώρα ήταν διαυγές με λευκό εναιώρημα στον πυθμένα του ποτηριού.

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η έρευνα των παραπάνω παρεμποδιστών οδήγησε σε πολλά συμπεράσματα. Αρχικά, η πρώτη γενική διαπίστωση είναι ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του παρεμποδιστή, παρατηρείται καλύτερη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος.

Η αποτελεσματικότητα του ουδέτερου HOMOPREG στη σταθεροποίηση των διαλυτών πυριτικών ειδών, πιθανότατα να οφείλεται στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου των υδροξυλομάδων του πυριτικού οξέος και των ατόμων οξυγόνου της πολυαιθυλενογλυκόλης. Τα PEGs έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν το πυριτικό οξύ. Αυτό διαπιστώθηκε σε προηγούμενα πειράματα που διεξάχθηκαν στο εργαστήριο με χρήση των PEGs, που επιβεβαιώνει το αποτέλεσμα που είδαμε στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος στην παρούσα έρευνα.

Αντίθετα, για το HOMOPHOS δεν παρατηρήθηκε σταθεροποίηση. Αυτό επιβεβαιώθηκε από τη διαύγεια των διαλυμάτων, την απουσία λευκού εναιωρήματος στον πυθμένα του ποτηριού, αλλά και από τις τιμές οι οποίες είναι στα επίπεδα του control. Αυτό το φαινόμενο πιθανώς να οφείλεται στη στερεοχημική παρεμπόδιση που παρουσιάζεται στην ομάδα P(O)(OH)<sub>2</sub> και συνεπώς την απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ παρεμποδιστή-πολυμερούς.

Στα 3-ήμερα πειράματα έχουμε ικανοποιητική παρεμποδιστική δράση του HOMOPREG με τη βέλτιστη δόση να είναι στα 160 ppm. Αντίθετα, δεν παρατηρείται παρεμποδιστική δράση στο HOMOPHOS.

Στα 8-ωρα πειράματα παρατηρείται η δράση του HOMOPREG στις πρώτες 8 ώρες, ενώ ο παρεμποδιστής HOMOPHOS δεν είχε τη δυνατότητα να σταθεροποιήσει το πυριτικό οξύ, αφού οι τιμές των διαλυτών πυριτικών είχαν τα επίπεδα του control.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] W. W. Frenier, Technology for Chemical Cleaning of Industrial Equipment, NACE International 2001
- [2] K.D. Demadis, E. Mavredaki, A. Stathouloupoulou, E. Neofotistou, C. Mantzaridis, *“Industrial water systems: problems, challenges and solutions for the process industries”*, Desalination, 213 (2007), 38-46.
- [3] S.El-Manharawy, A. Hafez, *“Water type and guidelines for RO system design”*, Desalination, 139 (2001), 97-113.
- [4] K.D. Demadis, *“Water Treatment’s ‘Gordian Knot’”*, Chemical Processing, 66(5) (2003), 29.
- [5] S. Sjoberg, *“Silica in aqueous environments”*, Journal of non crystalline solids, 196 (1996), 51-57.
- [6] B. Hamrouni, M. Dhahbi, *“Analytical aspects of silica in saline waters – application to desalination of brackish waters”*, Desalination, 136 (2001), 225-232.
- [7] G.B. Alexander, W.M. Heston, R.K. Iller, *“The solubility of amorfous silicain water”*, J. Phys. Chem., 58 (1954), 435-455.
- [8] C.C. Perry, *“Silicification: The processes by which organisms capture and mineralize silica”* in Biomineralization, Patricia M. Dove, James J. de Yoreo & Steve Weiner Editors, Reviews in Minerology & Geochemistry, Volume 54, Chapter 10, 291-327.
- [9] H. Ehrlich, *“Biological Materials of Marine Origin. Invertebrates”*, Stanislav N. Gorb Editor, Springer, New York (2010).
- [10] John P. Smol, Eugene F. Stoermer Editors, *The Diatoms. Applications for the Environmental and Earth Sciences*, Cambridge Univerity Press, Second edition, New York (2010).
- [11] Werner E.G. Muller, Mikhael A. Grachev Editors, *Biosilica in Evolution, Morphogeesis, and Nanobiotechnology – Case Study Lake Baikal*, Springer, German (2009).
- [12] C.C. Perry, T. Keeling-Tucker, *“Aspects of the bioinorganic chemistry of silicon in conjunction with the biometals calcium, iron and aluminium”*, Journal of Inorganic Biochemistry, 69 (1998), 181-191.
- [13] Darrel D. Edding, Steven D. Gammon, *“General Chemistry”*, Εκδοτικός Οίκος Π. Τραυλός (2002).
- [14] P. O’Neill, *“Environmental Chemistry”*, Chapman and Hall, London, (1994), 143.

- [15] R.Y. Ning, *"Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction"*, Desalination, (2002), 151, 67-73.
- [16] R.K. Iler, *"The Chemistry of Silica"*, Wiley-Interscience, New York (1979).
- [17] P.F. Weng, *"Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems"*, Desalination, 103 (1995), 59-67.
- [18] R. Sheikholeslami, S. Tan, *"Effects of water quality on silica fouling of desalination plants"*, Desalination, 126 (1999), 267-280.
- [19] R.K. Iler, *"The Chemistry of Silica"*, Wiley-Interscience, New York (1979).
- [20] J. S. Gill, *"Inhibition of silica – silicate deposit in industrial waters"*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 74 (1993), 101-106.
- [21] T.L. Krause, G.D. Bittner, *"Rapid morphological fusion of severed myelinated axons by polyethylene glycol"*, PNAS 87 (4) (1990), 1471–1475.
- [22] J.S. Gill, *"Inhibition of silica – silicate deposit in industrial waters"*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 74 (1993), 101-106.
- [23] Jim E. Greenwood, Victor W. Truesdale, Andrew R. Rendell, *"Toward an Understanding of Biogenic-silica Dissolution in Seawater – An Initial Rate, Approach Applied between 40 and 90 °C"*, Aquatic Geochemistry, 11 (2005), 1–20.
- [24] O. Weres, A. Yee, L. Tsao, *"Kinetics of silica polymerization"*, Journal of Colloids and Interface Science, 84 (1981), No. 2, 379-402.
- [25] K.D. Demadis, *"Silica Scale Inhibition Relevant to Desalination Technologies: Progress and Recent Developments"* in *Desalination Research Progress*, Delgado D.J., Moreno P. Editors, Nova Science Publishers Inc., New York (2008), Chapter 6, 249-259.
- [26] Διπλωματική εργασία Γιάννη Αριστοδήμου, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηράκλειο 2015.