

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΣΕ
ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ
ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2006

Στη Μάρια...

Περιεχόμενα

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Βιομηχανικά Ψυκτικά Νερά	5
1.2 Λειτουργία των Ψυκτικών Πύργων	6
1.3 Δυσλειτουργία του ανοιχτού συστήματος ανακυκλοφορίας	7
2.0 Χημεία του διοξειδίου του πυριτίου(SiO_2)	10
2.1 Πολυμερισμός του διοξειδίου του πυριτίου	11
2.2 Διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου	13
2.3 Απόθεση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου	16
2.4 Αναζήτηση Προτάσεων και Λύσεων στο πρόβλημα της απόθεσης άμορφου SiO_2	17
2.5 Πρόληψη απόθεσης άμορφου SiO_2 με προεπεξεργασία νερού	18
2.6 Μέτρα αντιμετώπισης της απόθεσης του διοξειδίου του πυριτίου με απευθείας εισαγωγή στο ψυκτικό σύστημα	20
2.7 Πρόληψη απόθεσης άμορφου SiO_2 χωρίς προεπεξεργασία νερού	23
3.0 Σκοπός της ερευνητικής εργασίας	26
3.1 Ορισμός και αρχές της Πράσινης Χημείας	27

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όργανα	30
Διαλύματα/Αντιδραστήρια	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.0 Κατιοντικά Μακρομόρια που περιέχουν Αμινομάδες	33
1.1 Polyethyleneimine(PEI)	34
1.1.1 Συνέργεια του PEI με αρνητικά φορτισμένα μακρομόρια σε πειράματα μακράς διάρκειας	37
1.1.2 Συνέργεια του PEI με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες σε πειράματα βραχείας διάρκειας	49
1.2 Polyallylamine hydrochloride (PALAM)	56
1.2.1 Συνέργεια του PALAM με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες σε πειράματα μακράς διάρκειας	59

1.2.2 Συνέργεια του PALAM με τους ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες σε πειράματα βραχείας διάρκειας	62
1.3 Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride)(PAMALAM)	65
1.3.1 Παρεμποδιστική δράση του PAMALAM σε πειράματα βραχείας διάρκειας	68
Συμπεράσματα 1 ^{ου} Κεφαλαίου	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	72
2.1 MADcoMEO	73
2.1.1 Παρεμπόδιση πολυμερίσμου του SiO ₂ με MadcoMeo σε πειράματα βραχείας διάρκειας	76
2.2 Παρεμποδιστής DMAEMA _x THPMA _y .	78
2.2.1 Η δράση των παρεμποδιστών DMAEMA _x THPMA _y σε πειράματα μακράς διάρκειας	80
2.2.2 Η δράση των παρεμποδιστών DMAEMA _x THPMA _y σε πειράματα βραχείας διάρκειας	84
2.3 Phosphonated Polyethyleneimine(PPEI)	85
2.3.1 Παρεμποδιστική δράση του PPEI στο διάστημα των 24-48-72 h	87
2.3.2 Παρεμποδιστική δράση του PPEI σε πειράματα βραχείας διάρκειας	91
Συμπεράσματα 2 ^{ου} κεφαλαίου	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	97
3.Corojef 2	97
3.1 Παρεμποδιστική δράση του Corojef 2 σε αύξηση του pH από την κλίμακα 5 μέχρι και την 10	98
Συμπεράσματα 3 ^{ου} κεφαλαίου	107
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	108
Δημοσιεύσεις	111
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	112

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Βιομηχανικά Ψυκτικά Νερά

Το νερό αποτελεί το πιο διαδεδομένο ψυκτικό μέσο στη βιομηχανία. Εκτός από το χαμηλό του κόστος και την φαινομενικά απεριόριστη ποσότητα του, το νερό είναι επιπλέον λειτουργικό. Υπάρχει διαθεσιμότητα του νερού στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, στα ποτάμια, στις θάλασσες και στις λίμνες, από τα οποία αντλείται και κατόπιν μέσω σωληνώσεων περνά στην βιομηχανική εγκατάσταση. Αυτό όμως που κάνει το νερό κατάλληλο για ψυκτικά συστήματα είναι οι φυσικοχημικές του ιδιότητες. Η μεγάλη θερμοχωρητικότητα του σε σχέση με άλλα ψυκτικά μέσα καθιστά το νερό κυρίαρχο στα ψυκτικά συστήματα των βιομηχανιών. Το νερό έχει την ιδιότητα να απορροφά μεγάλες ποσότητες θερμότητας κατά την εισαγωγή του στους θερμοεναλλάκτες των ψυκτικών συστημάτων, ψύχοντας έτσι θερμές διεργασίες.

Το πρόβλημα που δημιουργείται είναι η αποβολή/διάθεση του θερμού αυτού νερού στο περιβάλλον. Η διάθεση του μετά την ψύξη των συστημάτων σε ποτάμια, θάλασσες και λίμνες θα ήταν καταστροφική, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του. Επιπλέον η ανάγκη για νέες ποσότητες νερού στο σύστημα καθιστά αυτήν την λειτουργία οικονομικά ασύμφορη. Επίσης δεν δύναται να γίνει σε εγκαταστάσεις απομακρυσμένες από πηγές νερού. Εν κατακλείδι, η συνεχής παροχή ‘φρέσκου’ νερού δεν αποτελεί λύση για τις βιομηχανίες, αν κρίνει κάποιος την αυξανόμενη ζήτηση από τις συνεχόμενες ώρες λειτουργίας τους και τον αριθμό τους παγκοσμίως.

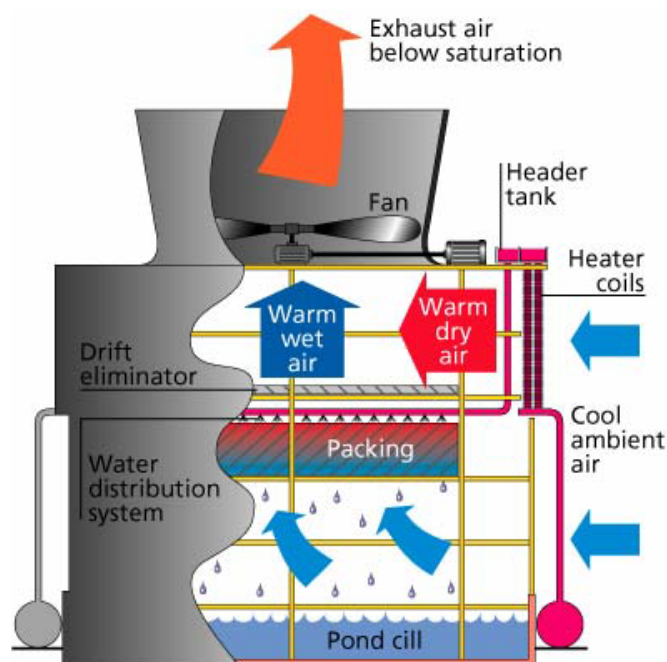
Τα συστήματα κλειστής ανακυκλοφορίας (closed recirculating systems) είναι μια ακόμη περίπτωση ψυκτικού συστήματος. Μια συγκεκριμένη ποσότητα νερού διοχετεύεται επ αορίστου στην εγκατάσταση και μέσω δύο θερμοεναλλάκτων το σύστημα ψύχει τα υπόλοιπα μέρη. Θεωρητικά τα συστήματα αυτά δεν έχουν απώλειες νερού, αλλά πρακτικά υπάρχουν μέρη όπως βαλβίδες, στεγανά και ντεπόζιτα όπου το νερό διαφεύγει προς το περιβάλλον. Υπολογίζεται πως οι απώλειες αυτών των συστημάτων σε νερό φτάνουν τα 0,1-0,5% ανά μέρα. Το σημαντικότερο πρόβλημα των συστημάτων αυτών είναι η μεταλλική διάβρωση, η οποία προκαλείται από την επαφή του νερού με τις σωληνώσεις. Επίσης συχνό φαινόμενο αποτελεί η εναπόθεση μικροοργανισμών, η οποία προκαλεί με την σειρά

της δυσλειτουργία στην ροή του νερού και κατά συνέπεια στην ψύξη του συστήματος.

Η φαινομενικά καλύτερη λύση ψυκτικού συστήματος είναι το ανοιχτό σύστημα ανακυκλοφορίας μέσω ψυκτικού πύργου (open recirculating systems). Αυτό το σύστημα βασίζεται στην ανακύκλωση επαναψυχόμενου νερού με μερική εξάτμισή του. Το ανοιχτό σύστημα ανακυκλοφορίας είναι το πιο διαδεδομένο στις βιομηχανίες και δεν παρουσιάζει συχνά προβλήματα αρκεί να υπάρχει συνεχής μηχανικός και χημικός έλεγχος για διάβρωση, σχηματισμό δυσδιαλύτων αλάτων και μικροβιακές εναποθέσεις.

1.2 Λειτουργία των Ψυκτικών Πύργων

Ο ψυκτικός πύργος λειτουργεί σαν εναλλάκτης θερμότητας φέρνοντας σε επαφή ένα ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα με το θερμό νερό της εγκατάστασης, το οποίο έχει αυξημένη θερμοκρασία λόγω της επαφής του με θερμά μέρη του συστήματος. Αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι ένα μέρος του ζεστού νερού να εξατμίζεται, δηλαδή να διοχετεύεται η θερμότητα του στο περιβάλλον ψύχοντας το υπόλοιπο νερό που επιστρέφει στον εξοπλισμό που απαιτεί συνεχή ψύξη.



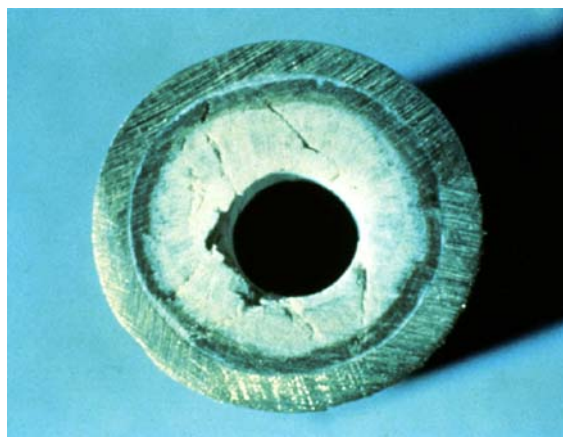
Εικόνα 1: Σχέδιο λειτουργίας ψυκτικού πύργου

Αναλυτικότερα, ένας ψυκτικός πύργος αποτελείται κυρίως από τα μέρη όπως φαίνονται στην εικόνα 1. 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.

Το ανοιχτό σύστημα ανακυκλοφορίας με ψυκτικό πύργο φαίνεται να είναι η πιο χρησιμοποιημένη μέθοδος των βιομηχανιών. Αυτό όμως δε σημαίνει ότι δεν υπάρχουν μειονεκτήματα και στο σύστημα αυτό [1].

1.3 Δυσλειτουργίες του ανοιχτού συστήματος ανακυκλοφορίας.

Όπως προαναφέρθηκε το νερό που διαφεύγει του συστήματος μέσω εξάτμισης αναπληρώνεται με καινούργια ποσότητα νερού. Η διαδικασία της ανακύκλωσης του νερού και η εισαγωγή νέων ποσοτήτων στο ψυκτικό σύστημα δημιουργεί υπερκορεσμό των υδάτων σε ιόντα. Αυτά με την σειρά τους δημιουργούν δυσδιάλυτα άλατα που επικάθονται στις επιφάνειες των σωληνώσεων και των εναλλακτών θερμότητας και παρεμποδίζουν την ομαλή λειτουργία του συστήματος. Τα πιο συνηθισμένα ιόντα είναι τα ιόντα του ασβεστίου Ca^{2+} , του μαγνησίου Mg^{2+} , των ανθρακικών CO_3^{2-} , φωσφορικών PO_4^{3-} , θειικών SO_4^{2-} και τέλος των πυριτικών SiO_4^{4-} . Τα ιόντα αυτά ενώνονται μεταξύ τους και δημιουργούν δυσδιάλυτα άλατα κυρίως CaCO_3 (εικόνα 2), CaSO_4 , MgSiO_3 , Mg(OH)_2 και τέλος άμορφο διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 , με το οποίο θα ασχοληθεί εκτενέστερα η εργασία αυτή [2].



Εικόνα 2: Τμήμα σωληνώσεως, στο οποίο έχει καταβυθιστεί ανθρακικό ασβέστιο.

Η δημιουργία αυτών των δυσδιάλυτων αλάτων επιφέρει μεγάλη δυσλειτουργικότητα στο σύστημα. Η εναπόθεση τους στις σωληνώσεις (scale) έχει σαν αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της λειτουργικής διαμέτρου αυτών και κατά συνέπεια την μείωση της ροής του νερού με ταυτόχρονη αύξηση του έργου που πρέπει να καταβληθεί από αυτές τις αντλίες. Προβλήματα δημιουργούνται και στην ανταλλαγή θερμότητας αφού η ιζηματογενέση λαμβάνει χώρα συνήθως στους εναλλάκτες θερμότητας λόγω υψηλών θερμοκρασιών. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την εναπόθεση των αλάτων είναι η αυξημένη συγκέντρωση ιόντων, η θερμοκρασία, το pH, τα αιωρούμενα στερεά και τέλος η ταχύτητα ροής του ανακυκλώσιμου νερού. Αργότερα θα αναλυθούν περαιτέρω οι παράγοντες αυτοί και το πως επιδρούν στο σύστημα με την αύξηση ή την μείωση τους.

Άλλο ένα πρόβλημα που παρατηρείται στα συστήματα αυτά είναι η διάβρωση. Χρονικά η διάβρωση έρχεται μετά την εναπόθεση των δυσδιάλυτων αλάτων. Είναι ο μηχανισμός κατά τον οποίο τα ιόντα επιστρέφουν στην οξειδωμένη κατάσταση τους μέσω ενός ηλεκτροχημικού κύκλου. Ως αποτέλεσμα είναι η καταστροφή των μεταλλικών επιφανειών και η δημιουργία διαρροών στο σύστημα. Οι έμμεσες συνέπειες αυτών είναι η ανάγκη καθαρισμού ή η αντικατάσταση των σωληνώσεων που προβλέπει την αναστολή των εργασιών της βιομηχανίας με τεράστιο οικονομικό κόστος. 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, και τέλος αύξηση των επικαθίσεων[25]. Άλλος ένας σημαντικός παράγοντας είναι 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 [27]. Αυτό που είναι αξιοσημείωτο είναι ότι σε όλα τα ψυκτικά συστήματα θα επέλθει κάποια στιγμή διάβρωση, όμως η σωστή ρύθμιση των παραγόντων και ο συχνός έλεγχος της εγκατάστασης μπορεί να επιβραδύνει πολύ την διαδικασία αυτή.

Ένα επιπρόσθετο πρόβλημα που δημιουργείται σε αυτά τα συστήματα είναι και η συσσώρευση αιωρούμενων σωματιδίων προερχόμενων από το περιβάλλον (fouling). Χαρακτηριστικά αιωρούμενα σωματίδια είναι οι κόκκοι της άμμου, σκόνες, μεταλλικά σωματίδια προερχόμενα από σωληνώσεις και προϊόντα από την διάβρωση. Τα σωματίδια αυτά έχουν την ιδιότητα να καθιζάνουν στα τοιχώματα των εναλλάκτων θερμότητας με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης τους. Οι επίδραση που έχουν στο σύστημα εξαρτάται τόσο από την ροή του ανακυκλωμένου νερού όσο από τη ποιότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε στην εγκατάσταση. Πολλά νερά έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά λόγω προέλευσης, παραδείγματος χάριν τα νερά που προήλθαν από αστική περιοχή είναι πλούσια σε μεταλλικά ιόντα και σκόνη.

Εξίσου σημαντικό πρόβλημα είναι η συσσώρευση μικροοργανισμών του νερού (biofouling). Η κυριότερη ανησυχία για αυτού του είδους την εναπόθεση είναι ο τρόπος αντιμετώπισης της. Χημικά και βιολογικά αποτελεί έναν εξαιρετικά δύσκολο και δυσνόητο μηχανισμό. Η εναπόθεσή τους στις σωληνώσεις (εικόνα 3) δημιουργεί ένα είδος λεπτού υμενίου (biofilm) που συσσωρεύει πάνω του από δυσδιάλυτα άλατα μέχρι και σκόνη. Αυτό έχει σαν συνέπεια να αυξάνει με την δημιουργία του τόσο την εναπόθεση των αλάτων όσο και την διάβρωση. Η πιο καλή μέθοδος για τον έλεγχο της βιολογικής εναπόθεσης μέχρι στιγμής είναι ο περιορισμός του νερού και καθαρισμός του από βακτήρια, ενώ μέτρο αντιμετώπισης είναι χημικά πρόσθετα που εξουδετερώνουν τα βακτήρια υπεύθυνα για την εναπόθεση, τα γνωστά ως μικροβιοκτόνα (biocides) [3].



Εικόνα 3: Σωληνώσεις που έχουν υποστεί μικροβιολογική εναπόθεση

Συμπερασματικά η εναπόθεση δυσδιάλυτων αλάτων, η διάβρωση και η συσσώρευση σωματιδίων και μικροβίων οδηγεί σε δυσλειτουργία των ψυκτικών μέσων. Για την αντιμετώπιση τους απαιτείται μηχανικός ή χημικός καθαρισμός, στις περισσότερες περιπτώσεις και αναστολή των εργασιών της εργοστασιακής μονάδας. Αυτό δημιουργεί τεράστια οικονομική ζημία. Για τον λόγο αυτό πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για την πρόληψη της εναπόθεσης ή την διαλυτοποίηση αυτών των αλάτων. Στην παρούσα εργασία γίνεται μια εκτενής μελέτη στην παρεμπόδιση της εναπόθεσης του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, ενός από τα πλέον δυσδιάλυτα και ελλειπώς κατανοητά ιζήματα/εναποθέσεις που εμφανίζονται στα ψυκτικά συστήματα.

2. Χημεία του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2)

Το πυρίτιο ή Silicon (Si) είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο μετά από το οξυγόνο στο στερεό φλοιό της γης. Στην φύση δεν απαντάται ελεύθερο αλλά ενώνεται συνήθως με άλλα στοιχεία. Στο περιβάλλον υπάρχει σε διάφορες μορφές και συναντάται στις λάσπες, στον πηλό, στο τσιμέντο, στην ατμόσφαιρα (ως πυριτική σκόνη), στον ανθρώπινο σκελετό, στους ιστούς και σε πολλά σωματικά υγρά διαφόρων ζώων. Η συνηθέστερη ένωση είναι με το οξυγόνο, όπου σχηματίζει οξείδια. Ο πυρόλιθος ή αλλιώς πυρίτης λίθος (πυρ=φωτιά) χρησιμοποιεί για την παραγωγή απλών εργαλείων της παλαιολιθικής εποχής αλλά και την παρασκευή μαχαιριών της νεολιθικής εποχής. Ο πυρόλιθος στα λατινικά λέγεται και *silex* και από την λέξη αυτή προήλθε το όνομα *silica* για το οξείδιο του πυριτίου, το οποίο τότε ήταν γνωστό ως χαλαζίας. Ο χαλαζίας (quartz) είναι κρυσταλλικό SiO_2 .

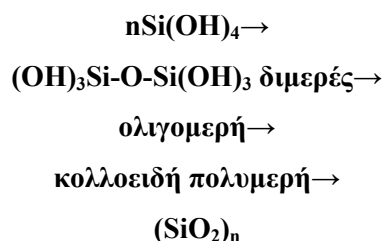
Ο χαλαζίας κατατάσσονταν στις γαίες μέχρι που ο Lavoisier το 1787 ανακάλυψε ότι πρόκειται για ένα οξείδιο αγνώστου μέχρι τότε στοιχείου. Ο Berzelius το 1823 κατάφερε εν μέρει να απομονώσει το στοιχείο αυτό και το 1831 ο Thomson το ονόμασε silicon και το οξείδιό του, silica [4].

Σήμερα έχουν γίνει πολλές μελέτες γύρω από το οξείδιο του πυριτίου και έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες μορφές από μια. Ο γενικός όρος SiO_2 συμπεριλαμβάνει την κρυσταλλική, την άμορφη, την ενυδατωμένη και την υδροξυλιώμενη μορφή του.

2.1 Πολυμερισμός των πυριτικών προς σχηματισμό αμόρφου SiO_2 .

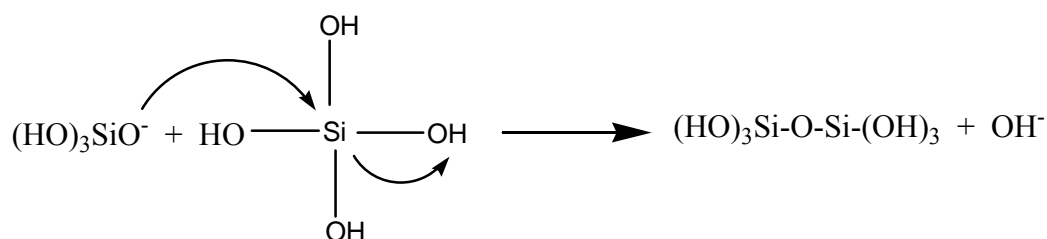
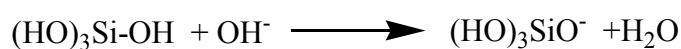
Ο πολυμερισμός των πυριτικών ανιόντων ουσιαστικά λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο και σημαντικότερο είναι ο πολυμερισμός του μονομερούς $\text{Si}(\text{OH})_4$ σε ολιγομερή. Το δεύτερο στάδιο είναι η ανάπτυξη των ολιγομερών σε πολυμερή και το τρίτο στάδιο είναι η ένωση αυτών σε αλυσίδες, διακλαδισμένες ή γραμμικές.

Το μονοπυριτικό οξύ ή ορθοπυριτικό ή μονομερές πυριτικό οξύ $\text{Si}(\text{OH})_4$ έχει τετραεδρική δομή με κεντρικό άτομο το Si και στις κορυφές υδροξύλια. Πρόκειται για ένα ασθενές οξύ με σταθερές ιονισμού pK_a 9.9, 11.8, 12. Το πυριτικό οξύ σε φυσιολογικές τιμές του pH είναι μη ιονισμένο, σε pH-8,5 το 10% είναι ιονισμένο, ενώ σε $\text{pH} > 10$ το 50% έχει ιονιστεί[6]. Υπάρχει σε αφθονία σε φυσικά νερά, όμως μπορεί να παραχθεί και εργαστηριακά μέσω όξυνσης του κρυσταλλικού πυριτικού νατρίου ή καλίου. Το $\text{Si}(\text{OH})_4$ συναντάται σε κανονικές συνθήκες διαλυτό σε νερό, εάν η συγκέντρωση του δεν ξεπερνά τα 100 ppm SiO_2 . Εάν ξεπεραστεί αυτή η συγκέντρωση και φτάσει τα 100-200 ppm, συνήθως σε υπερκορεσμένα νερά, τότε το μονοπυριτικό οξύ πολυμερίζεται σύμφωνα με τις αντίδρασεις[25]:



Το $(\text{SiO}_2)_n$ είναι το πιο σταθερό από τα προϊόντα σε κανονικές συνθήκες πολυμερισμού, όπου το n συμβολίζει τις κρυσταλλικές και άμορφες δομές του διοξειδίου του πυριτίου. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στον σχηματισμό ολιγομερών πυριτικών και μείωση της περίσσειας μονοπυριτικών [5].

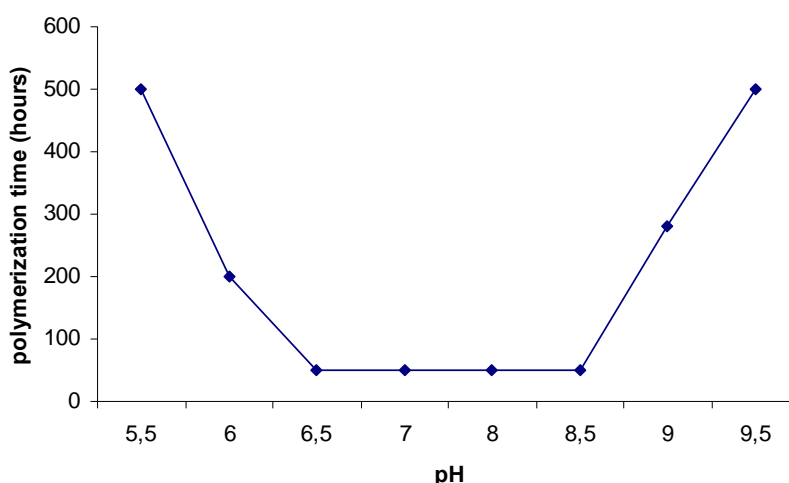
Ο μηχανισμός του πολυμερισμού είναι μια αντίδραση τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$ όπου σαν πυρινόφιλη ομάδα είναι μια αρνητικά φορτισμένη σιλανόλη ($-\text{Si}-\text{O}^-$). Αυτή προσβάλλει το κεντρικό άτομο του πυριτίου της μονομερούς μορφής του. Η αρνητικά φορτισμένη σιλανόλη είναι αποτέλεσμα του ιονισμού του μονομερούς από υδροξυλιόντα του νερού. Παρακάτω φαίνεται σχηματικά η αντίδραση:



Ο μηχανισμός αντίδρασης μετά τον σχηματισμό του διμερούς επιταχύνεται και σχηματίζονται σε σύντομο διάστημα ολιγομερή και κατ' επέκταση πολυμερή διακλαδισμένα, κυκλικά ή γραμμικά. Η επιτάχυνση οφείλεται στην μεγάλη σταθερά ιονισμού των ολιγομερών και πολυμερών έναντι της μικρής σταθεράς ιονισμού του μονομερούς. Σε κάθε περίπτωση οι δεσμοί $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ δημιουργούνται κατά τυχαίο τρόπο και στον μέγιστο δυνατό αριθμό. Έτσι στο διάλυμα μένουν ελάχιστα μονοπυριτικά ελεύθερα.

Τα ολιγομερή συμπυκνώνονται σχηματίζοντας εσωτερικούς δεσμούς και μια συμπαγή δομή. Στο εσωτερικό της διαθέτει υδροξυλιωμένα πυρίτια ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) σε μικρότερη ποσότητα από αυτά που βρίσκονται στο εξωτερικό της. Με περαιτέρω ιονισμό και σε pH μεγαλύτερο από 7 οι υδροξυλιωμένες ομάδες αποπρωτονιώνονται, φορτίζονται αρνητικά και μετατρέπονται εκ νέου σε σιλανόλες. Με το αρνητικό φορτίο που φέρουν απωθούνται μεταξύ τους και γίνονται πόλος έλξης για μονοπυριτικά οξέα. Με αυτόν τον τρόπο διακλαδίζονται ακόμη περισσότερο και συμπυκνώνονται σε νέα πολυμερή.

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αντίδραση πολυμερισμού είναι το pH[23]. Διατηρώντας το pH σε επίπεδα από 6 μέχρι και 9 τα πολυμερή φέρουν αρνητικό φορτίο και απωθούνται μεταξύ τους. Για τον λόγο αυτό δεν αντιδρούν μεταξύ τους, όμως συνεχίζεται η ανάπτυξη τους με μονοπυριτικά χωρίς συσσώρευση. Ο βαθμός ιονισμού τους εξαρτάται και από την παρουσία αλάτων (salinity), η οποία μειώνει την συγκέντρωση των πυριτικών στο διάλυμα και κατά συνέπεια την ταχύτητα σχηματισμού περισσότερων πολυμερών. Σε χαμηλό pH τα олиγομερή έχουν μικρό φορτίο και είναι δύσκολο να ξεκινήσει η αντίδραση ιονισμού. Αυτό συνεπάγεται ότι η αντίδραση σχηματισμού του διμερούς μπορεί να διαρκέσει περισσότερο χρόνο, σε σχέση με υψηλότερα pH όπου η αντίδραση είναι σχεδόν ακαριαία. Σε pH <3 ο πολυμερισμός γίνεται με ακόμη πιο αργούς ρυθμούς. Σε pH >9 ο πολυμερισμός μειώνεται αισθητά, γιατί σε αυτό το εύρος των τιμών το SiO₂ βρίσκεται στην πιο διαλυτή του μορφή[6].

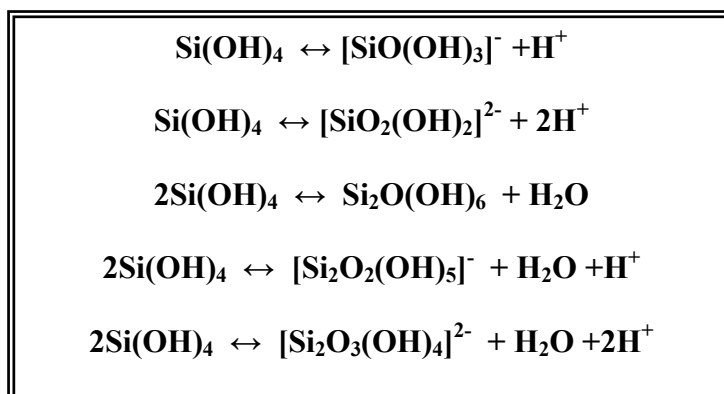


Διάγραμμα 1: Επίδραση του pH σε συνάρτηση με τον πολυμερισμό του SiO₂

2.2 Διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου.

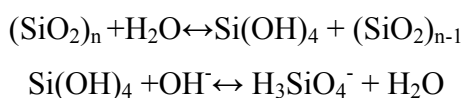
Το διοξείδιο του πυριτίου ανάλογα με την μορφή που έχει, εμφανίζει διαφορετική διαλυτότητα στο νερό. Πιο συγκεκριμένα το κρυσταλλικό SiO₂, όταν αυτό βρίσκεται στην μορφή του χαλαζία έχει χαμηλή διαλυτότητα της τάξεως των 6 ppm. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου από την άλλη παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαλυτότητα της τάξεως των 70-150 ppm SiO₂ σε κανονικές συνθήκες.

Η διαλυτότητα όλων των μορφών διοξειδίου του πυριτίου έχει έναν πολύπλοκο μηχανισμό, ο οποίος είναι δύσκολος να ερμηνευτεί. Έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες για τη διαλεύκανση του μηχανισμού, αλλά δεν υπάρχει καμία σαφή απάντηση, γιατί πρόκειται για ένα πολύ ασταθές σύστημα. Αυτό που υποθέτει κανείς είναι πως το πυριτικό οξύ ακολουθεί τις εξής ισορροπίες προκειμένου να φτάσει σε ένα προϊόν σταθερότητας [7].



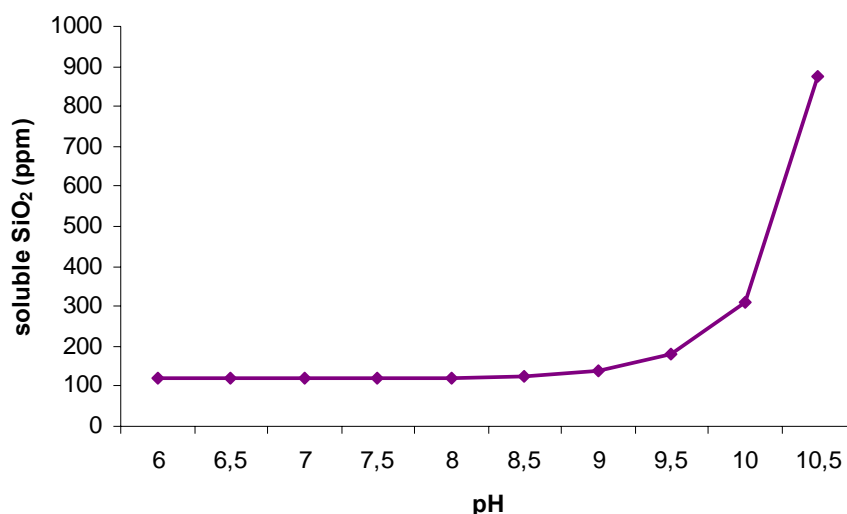
Από τα παραπάνω διαλυτά είδη το συνηθέστερο σε φυσικά νερά και σε pH κάτω από 9 είναι το μονοπυριτικό οξύ Si(OH)_4 . Το διμερές διοξείδιο του πυριτίου σχηματίζεται όχι σε μεγαλύτερο ποσοστό από το 5%.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα καθοριστικά είναι το pH και η θερμοκρασία. Συγκεκριμένα έγιναν μελέτες για το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου και διαπιστώθηκε πως διατήρηση του pH στην περιοχή των 6-8 έχει σαν αποτέλεσμα η διαλυτότητα του SiO_2 να διατηρείται σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα χαμηλά επίπεδα ιονισμού του μονοπυριτικού οξέος. Μετά το 8,5 η διαλυτότητα αυξάνεται γεωμετρικά όπου φτάνει την μέγιστη τιμή της μετά το pH=10. Για να γίνει περισσότερο κατανοητό στο διάλυμα υπάρχουν οι εξής ισορροπίες :



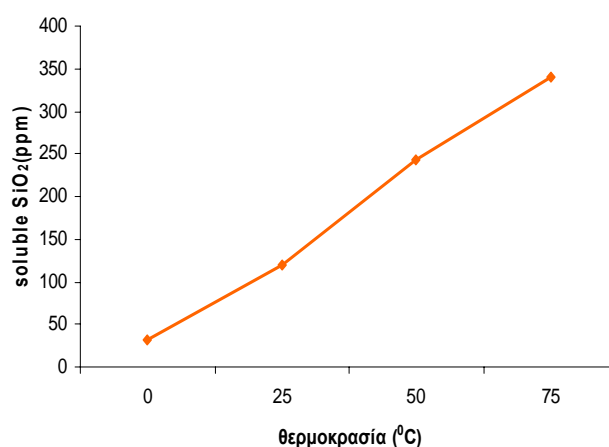
Όσο αυξάνεται το pH, αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού του μονοπυριτικού οξέος. Βάση των παραπάνω ισορροπιών σχηματίζονται νέα πυριτικά διαλυτά ιόντα. Στο τέλος προκύπτει μια ισορροπία με τα νεοσχηματισμένα πυριτικά ιόντα και το άμορφο

SiO₂, το οποίο βρίσκεται σε στερεή φάση. Όταν το pH ξεπεράσει τα 10,5 το μονοπυριτικό θα έχει ιονιστεί πλήρως και η στερεή κατάσταση θα μετατρέπεται σε διαλυτές μόνο μορφές στο διάλυμα [6].



Διάγραμμα 2: Επίδραση του pH στην διαλυτότητα του SiO₂

Η θερμοκρασία είναι ακόμη ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την διαλυτότητα του SiO₂(διάγραμμα 3) Το SiO₂ χαρακτηρίζεται ως στερεό κανονικής διαλυτότητας, δηλαδή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται η διαλυτότητα του. [16] Στα ψυκτικά συστήματα συνήθως τα άλατα που εναποτίθενται είναι άλατα αντιστρεπτής διαλυτότητας και μειώνουν την διαλυτότητα τους με αύξηση της θερμοκρασίας. Άλατα αντιστρεπτής διαλυτότητας χαρακτηρίζονται το ανθρακικό ασβέστιο και το πυριτικό μαγνήσιο που εναποτίθενται σε θερμά μέρη του συστήματος [6].



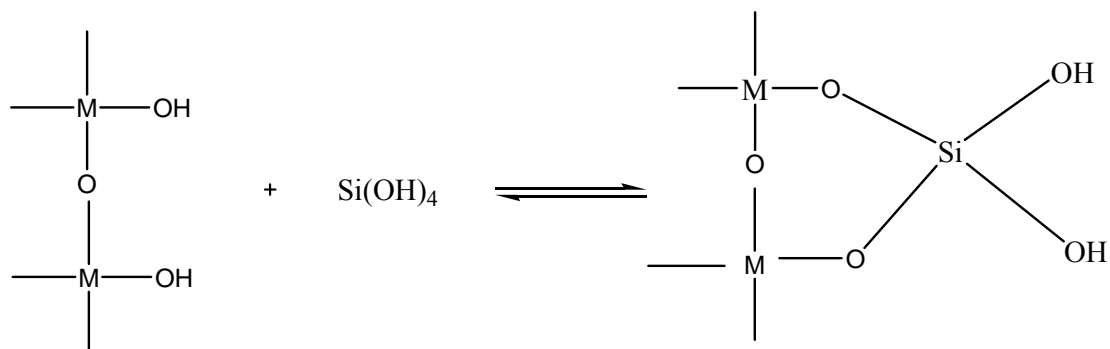
Διάγραμμα 3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην διαλυτότητα του SiO₂

Το μέγεθος των σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου παίζει και αυτό πρωταρχικό ρόλο στην διαλυτότητα. Έρευνες που έχουν διεξαχθεί φανερώνουν πως τόσο η επιφάνεια που καλύπτει ένα σωματίδιο άμορφου SiO_2 , όσο και η διάμετρος αυτών επηρεάζουν την διαλυτότητα. Αύξηση της διαλυτότητας προκύπτει όταν η διάμετρος των σωματιδίων είναι μικρή, άρα και τα σωματίδια είναι πιο ευάλωτα στην ρήξη των δεσμών από συμπαγή μεγάλα σωματίδια που περιέχουν σιλανόλες στο εσωτερικό τους [8].

2.3 Απόθεση του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου.

Η συχνή ανακυκλοφορία του νερού και η μετάβασή του από θερμές θερμοκρασίες σε ψυχρές, δημιουργεί υπερκορεσμό των υδάτων σε ανόργανα ιόντα. Η εργασία αυτή ασχολείται με το σχηματισμό άμορφου/κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, το οποίο υπό συνθήκες υπερκορεσμού εναποτίθεται στις σωληνώσεις τόσο των ψυκτικών συστημάτων όσο και των θερμοεναλλακτών σχηματίζοντας ένα ιδιαίτερα ανθεκτικό ίζημα. Το πρόβλημα εντείνεται όταν στο νερό υπάρχουν άλλου είδους ιόντα, όπως φωσφορικά, ανθρακικά και άλατα ασβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου τα οποία ευνοούν την περαιτέρω καθίζηση/εναπόθεση του SiO_2 . Σε συνδυασμό με τα παραπάνω και με τις διαφοροποιήσεις σε pH και θερμοκρασία, το διοξείδιο του πυριτίου αποτίθεται στις επιφάνειες με τρεις τρόπους [6].

- *Ετερογενής εναπόθεση (Deposition)*: γίνεται απόθεση του SiO_2 σε στερεές επιφάνειες, οι οποίες διαθέτουν ελεύθερες υδροξυλομάδες (κυρίως διαβρωμένες μεταλλικές επιφάνειες). Αν υποθέσει κανείς ότι M είναι το μέταλλο της επιφάνειας η αντίδραση συμπύκνωσης γίνεται κατά αυτόν τον τρόπο:



Όπως διακρίνεται και στο σχήμα η αντίδραση συμπύκνωσης θα συνεχιστεί αφού υπάρχουν ελεύθερες υδροξυλομάδες. Δηλαδή το μονοπυριτικό οξύ θα συνεχίσει την αντίδραση, χτίζοντας ένα φιλμ πάνω στη μεταλλική επιφάνεια.

- *Καταβύθιση στον όγκο του νερού (Bulk precipitation)*: η συσσωμάτωση ολιγομερών σωματιδίων του SiO_2 προς σχηματισμό πολυμερών τριών διαστάσεων δημιουργεί το κολλοειδές διοξείδιο του πυριτίου. Όσα περισσότερα ολιγομερή προστίθενται στο κολλοειδές, τόσο αυτό αυξάνει το βάρος του και καταβυθίζεται. Η προσθήκη καινούργιας ποσότητας νερού (make up water) έχει σαν αποτέλεσμα να εισαχθούν νέες ποσότητες πυριτικών ιόντων και αυξήσουν εκ νέου την συσσωμάτωση. Η ανάπτυξη του κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου ονομάζεται και μοριακή εναπόθεση ή ομογενής πυρήνωση.
- *Βιογενής εναπόθεση (Biogenic Deposition)*: είναι η απόθεση που διευκολύνεται από μικροοργανισμούς και βακτήρια που υπάρχουν μέσα στο νερό. Το φαινόμενο αυτό βασίζεται στην απομάκρυνση των πυριτικών από τους ζωντανούς οργανισμούς και την εναπόθεση της σε στερεή φάση χρησιμοποιώντας σαν υπόστρωμα τους ίδιους. Το αξιοθαύμαστο στην περίπτωση αυτή είναι η ακριβής και πολύπλοκη δομή που παρουσιάζει αυτό το 'υβρίδιο' που συγκρίνεται με την τελειότητα μίας μοριακής δομής. Οι ερευνητές προσπαθούν ακόμη να μελετήσουν το φαινόμενο αυτό, γνωστό και ως biosilicification, αλλά προς το παρόν δεν έχουν βρει τα ακριβή αίτια.

2.4 Αναζήτηση Προσεγγίσεων και Λύσεων στο πρόβλημα της απόθεσης άμορφου SiO_2

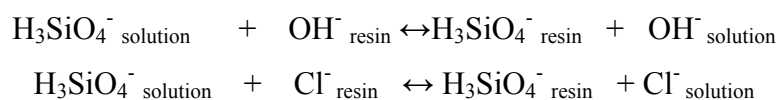
Μελετώντας διεξοδικά τα προβλήματα, που δημιουργούνται από την εναπόθεση του διοξειδίου του πυριτίου και τις αιτίες που οφείλεται αυτή, οι έρευνες για την αντιμετώπιση του προβλήματος επικεντρώθηκαν σε δύο στάδια, την πρόληψη και την άμεση επίλυση απευθείας στο σύστημα. Το πρώτο στάδιο είναι η προεπεξεργασία του νερού πριν εισαχθεί στο ψυκτικό σύστημα. Αυτό συνεπάγεται την μείωση των πυριτικών ιόντων καθώς και τον περιορισμό υπερκορεσμού των υδάτων. Το δεύτερο στάδιο επικεντρώθηκε στην μείωση της απόθεσης SiO_2

απευθείας στο ψυκτικό σύστημα χωρίς προεπεξεργασία νερού. Δηλαδή την προσθήκη διαφόρων ουσιών (chemical additives) που θα συμβάλλει στην παρεμπόδιση της απόθεσης ή στην διασπορά ή στην διαλυτοποίηση του άμορφου SiO₂.

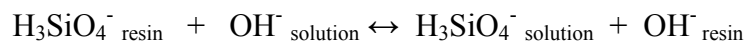
2.5 Πρόληψη απόθεσης άμορφου SiO₂ με προεπεξεργασία νερού.

Όπως έχει προαναφερθεί το νερό που εισάγεται στο ψυκτικό σύστημα έχει τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε πηγής. Ειδικότερα στα υφάλμυρα νερά η συγκέντρωση των πυριτικών φτάνει σε τιμές >15000 mg/lit έναντι των υδάτων που προέρχονται από ποτάμια και λίμνες που εμφανίζουν τιμές από 1000-15000 mgr / lt. Επιπλέον η σύσταση των υδάτων σε ανόργανα ιόντα και άλατα είναι διαφορετική. Για τους παραπάνω λόγους η πρωταρχική ιδέα ήταν ο καθαρισμός των υδάτων πριν εισαχθούν στο σύστημα. [2]

Ένας από τους τρόπους απομάκρυνσης των υψηλών συγκεντρώσεων του SiO₂ ήταν η χρησιμοποίηση ιονανταλλακτικών ρητινών [10]. Πρόκειται για υψιμοριακές πολυμερείς οργανικές ενώσεις, συνήθως είναι προϊόντα συμπολυμερισμού στυρολίου και διβινυλοβενζολίου, οι οποίες περιέχουν ιονίσιμες δραστικές ομάδες. Για την απομάκρυνση των πυριτικών χρησιμοποιήθηκαν ισχυρώς βασικές ρητίνες σε υδροξυλιώμενη μορφή και οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα είναι οι εξής:



Η ρητίνη μετά την χρησιμοποίηση της αναγεννάται με ισχυρό διάλυμα NaOH όπως δείχνει η παρακάτω αντίδραση:

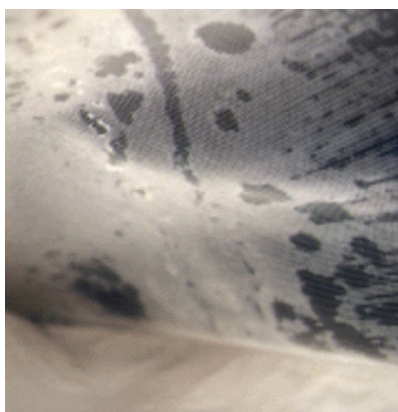


Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει μειωμένη απόδοση εξαιτίας των ανταγωνιστικών ιόντων που υπάρχουν στο νερό, ειδικά σε γεωθερμικά νερά.

Άλλη μια αποτελεσματική μέθοδος για την αποφυγή του υπερκορεσμού σε πυριτικά ιόντα είναι η εισαγωγή νέας ποσότητας νερού (make-up water). Η διαδικασία στηρίζεται στην περιορισμένη σε αριθμό ανακυκλοφορία του νερού στο ψυκτικό σύστημα και κατόπιν την εκροή του (blowdown) πριν υπερκορεστεί. Η

προσθήκη νέας ποσότητας νερού είναι ίση με αυτήν που φεύγει από το σύστημα. Αυτή η μέθοδος αποτελεί σχετικά πολύ καλή λύση, όμως έχει δυο βασικά μειονεκτήματα. Δεν μπορεί δυστυχώς να εφαρμοστεί σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις μακριά από πηγές νερού. Επίσης λόγω της αυξανόμενης ζήτησης σε νερό, το οικονομικό κόστος είναι πολύ μεγάλο. Για τον λόγο αυτό προτιμάται συνήθως από εργοστάσια με δική τους γεώτρηση, χωρίς όμως να εφαρμόζουν μόνο αυτήν την λύση.

Μια ακόμη μέθοδος για τον διαχωρισμό ιόντων είναι και η αντίστροφη όσμωση. Εφαρμόζεται προκειμένου να διαχωρίσει συνήθως υφάλμυρα από αστικά νερά και να μειώσει έτσι την αυξημένη συγκέντρωση των πρώτων σε πυριτικά ιόντα. Όμως κατά την διέλευση του νερού από την μεμβράνη προσκολλώνται σε αυτήν δυσδιάλυτα άλατα και φράζουν τους πόρους της. Το διοξείδιο του πυριτίου σε συνδυασμό με την αυξημένη συγκέντρωση πιθανόν ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου δημιουργεί ένα ανθεκτικό ίζημα γύρω από την μεμβράνη[12]. Άμεσο αποτέλεσμα έχει η κάλυψη των κελιών της μεμβράνης και περαιτέρω η μειωμένη απόδοση της. Το πρόβλημα του υπερκορεσμού μετατίθεται από το ψυκτικό σύστημα και τους θερμοεναλλάκτες όμως στην μεμβράνη, η οποία χρειάζεται αντικατάσταση.



Εικόνα 4: Μемβράνη αντιστροφής όσμωσης καλυμμένη με δυσδιάλυτα άλατα

2.6 Μέτρα αντιμετώπισης της απόθεσης του διοξειδίου του πυριτίου με απευθείας εισαγωγή στο ψυκτικό σύστημα

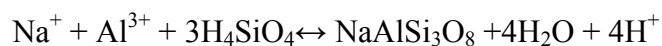
Όπως προαναφέρθηκε η προεπεξεργασία των υδάτων πριν την χρήση τους στα ψυκτικά συστήματα είναι σχετικά χρονοβόρα και δεν έχει τα αναμενόμενα αποτελέσματα χωρίς οικονομικό κόστος. Γι' αυτό οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην απευθείας επίλυση του προβλήματος μέσα στο υδατικό σύστημα. Με αυτήν την μέθοδο έγιναν προσπάθειες αποφυγής της απόθεσης μέσω προσθήκης ουσιών κατά του υπερκορεσμού των πυριτικών μέσα στο ψυκτικό σύστημα.

Μια σημαντική παράμετρος που βοηθά την απόθεση του διοξειδίου του πυριτίου είναι το pH. Προφανώς με έλεγχο του pH μπορεί να περιοριστεί η απόθεση του, αφού σε αύξηση του μεγαλύτερη από 10 λαμβάνει χώρα η διαλυτοποίηση του SiO_2 και με μείωση του μικρότερη από 5 εξαλείφεται η πιθανότητα ιζηματογένεσης των πυριτικών.

Η αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 10 διαλυτοποιεί πλήρως το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου και μετατρέπει το SiO_2 σε διαλυτά πυριτικά. Όμως σε αυτό το pH ευνοείται ο σχηματισμός ενός άλλου άλατος του πυριτικού μαγνησίου. Εάν το νερό που εισήχθη στο σύστημα περιέχει ιόντα Mg^{2+} , όπως άλλωστε συμβαίνει στα περισσότερα ύδατα (γεωθερμικά περισσότερο και υφάλμυρα σε μικρότερο ποσοστό) τότε δημιουργείται ένα εξίσου δυσδιάλυτο άλας. Μεταφέρεται έτσι το πρόβλημα στην αντιμετώπιση απόθεσης του πυριτικού μαγνησίου. Επίσης σε αυτές τις τιμές των pH ενισχύεται η απόθεση των φωσφορικών και του ασβεστίου, άλατα επίσης δυσδιάλυτα[28].

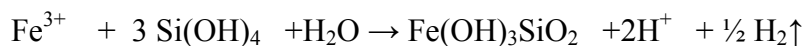
Η μείωση του pH αποτελεί μια ακόμη μέθοδο με ανεπαρκή όμως αποτελέσματα. Αυτό που συμβαίνει είναι η αποτροπή της απόθεσης του SiO_2 , αλλά η ενίσχυση του φαινομένου της διάβρωσης. Η χορήγηση ισχυρών οξέων στο σύστημα για την μείωση του pH δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών και τελικώς την καταστροφή τους.

Άλλη μια μέθοδος που χρησιμοποιείται εκτενώς είναι η προσθήκη ουσιών που προσροφούν το κolloειδές SiO_2 και στοχεύουν στην δημιουργία ιζημάτων ευδιάλυτων με εύκολη διαδικασία της απομάκρυνσης τους από το ψυκτικό σύστημα. Μια τέτοια μέθοδος είναι η προσθήκη αλάτων αργιλίου σε περίσσεια. Τα ιόντα αργιλίου έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν με τα πυριτικά ιόντα προς σχηματισμό ενώσεων αργιλίου-πυριτικών [24].

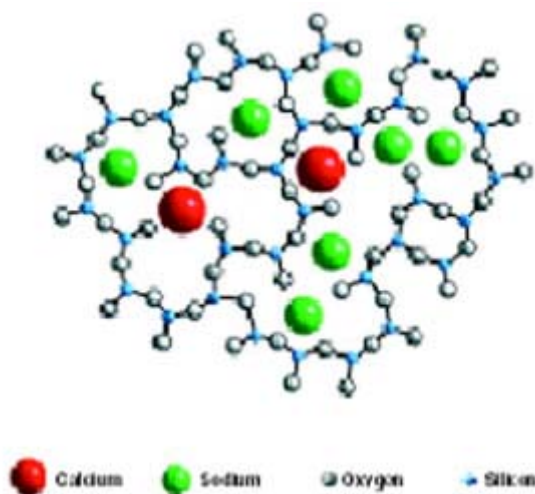


Βιβλιογραφικά έχει καταγραφεί πως 1 mole Al^{3+} μπορεί να προσροφήσει 40 mole κολλοειδές SiO_2 σε pH=4,1-4,7. [13] Όμως το pH αυτό δημιουργεί φαινόμενα διάβρωσης, καθιστώντας τη μέθοδο αυτή ανεπαρκή.

Με την προσθήκη ιόντων Fe^{3+} μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί η δέσμευση του κολλοειδούς SiO_2 . [21] Σε pH μεγαλύτερο από 7 το κολλοειδές SiO_2 έχει στην εξωτερική του επιφάνεια σιλανόλες, δηλαδή έχει φορτιστεί αρνητικά και δεσμεύεται από το ιόν του σιδήρου όπως δείχνει η παρακάτω αντίδραση:



Το ίδιο μπορεί να εφαρμοστεί και για άλλα πολυσθενή κατιόντα.



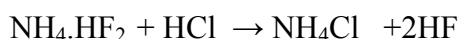
Εικόνα 5: Επίδραση lime στο SiO_2

Άλλη μια μέθοδος προσρόφησης του κολλοειδούς SiO_2 είναι η προσθήκη lime (οξείδιο του ασβεστίου). [5] Εφαρμόζεται ήδη σε πολλές εργοστασιακές μονάδες με καλά αποτελέσματα. Η προσθήκη lime έχει καλά αποτελέσματα μόνο όταν στο ψυκτικό σύστημα υπάρχουν ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, τα οποία λειτουργούν σαν καταλύτες της αντίδρασης, γεγονός που φανερώνεται από την απουσία τους στο ίζημα που σχηματίζεται. Αν και η απομάκρυνση του κολλοειδούς SiO_2 γίνεται με

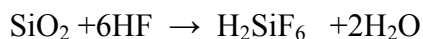
επιτυχία, η προσθήκη των παραπάνω ιόντων οδηγεί στην δημιουργία άλλων δυσδιάλυτων αλάτων, κυρίως ασβεστίου.

Στην επεξεργασία νερού συγκαταλέγονται και οι φυσικές μέθοδοι, παραδείγματος χάριν οι υπέρηχοι. Το μειονέκτημα τους είναι η έλλειψη επιστημονικής εξήγησης για τον μηχανισμό της απομάκρυνσης αλλά και τα αντικρουόμενα αποτελέσματα τους.

Οι μέθοδοι που παρουσιάστηκαν παραπάνω αφορούσαν κυρίως την αποτροπή της απόθεσης του διοξειδίου του πυριτίου. Για τις εργοστασιακές μονάδες είναι εξίσου σημαντικός ο καθαρισμός των σωληνώσεων από το ανθεκτικό ίζημα του διοξειδίου του πυριτίου χωρίς οικονομική ζημιά. Ο μηχανικός καθαρισμός είναι μια λύση ευρέως γνωστή και περιλαμβάνει την αμμοβολή ή το τρίψιμο των επιφανειών με λαστιχένιες βούρτσες. Ο μηχανικός καθαρισμός απαιτεί τη διακοπή των διεργασιών της εργοστασιακής εγκατάστασης και την επίπονη προσπάθεια του ανθρώπινου δυναμικού να καθαρίσει αυτό το ίζημα. Άμεση συνέπεια η χρονοβόρα διαδικασία και το υψηλό οικονομικό κόστος. Ένας διαφορετικός τρόπος απομάκρυνσης του ιζήματος είναι η διαλυτοποίηση του με χημικά πρόσθετα. Η λύση αυτή υπερέχει, αφού δεν προϋποθέτει το σταμάτημα των διεργασιών της εγκατάστασης. Το μοναδικό χημικό πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε ευρέως από την βιομηχανία προκειμένου να διαλυτοποιήσει το διοξείδιο του πυριτίου είναι το διφθοριούχο αμμώνιο με χημικό τύπο $\text{NH}_4.\text{HF}_2$. Η επιτυχής διαλυτοποίηση του SiO_2 στηρίζεται στην παραγωγή HF κατά την προσθήκη του $\text{NH}_4.\text{HF}_2$ σε υδροχλωρικό οξύ.



Ακολουθεί προσβολή του HF στο SiO_2 και παραγωγή του διαλυτού φθοροπυριτικού οξέως.



Για να λειτουργήσει ως καλός διαλυτοποιήτης το διφθοριούχο αμμώνιο πρέπει να επικρατούν όξινες συνθήκες. [14] Επομένως σε αυτές τις περιπτώσεις κυριαρχούν τα φαινόμενα διάβρωσης παράλληλα με την απομάκρυνση του ιζήματος. Επίσης, η χρήση HF αποτελεί κίνδυνο για το ανθρώπινο δυναμικό. Επιπλέον έρευνες έχουν γίνει προκειμένου να αντικατασταθεί αυτό το χημικό πρόσθετο, με ‘πράσινες’ ενώσεις, φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η χρήση της L-ιστιδίνης, της

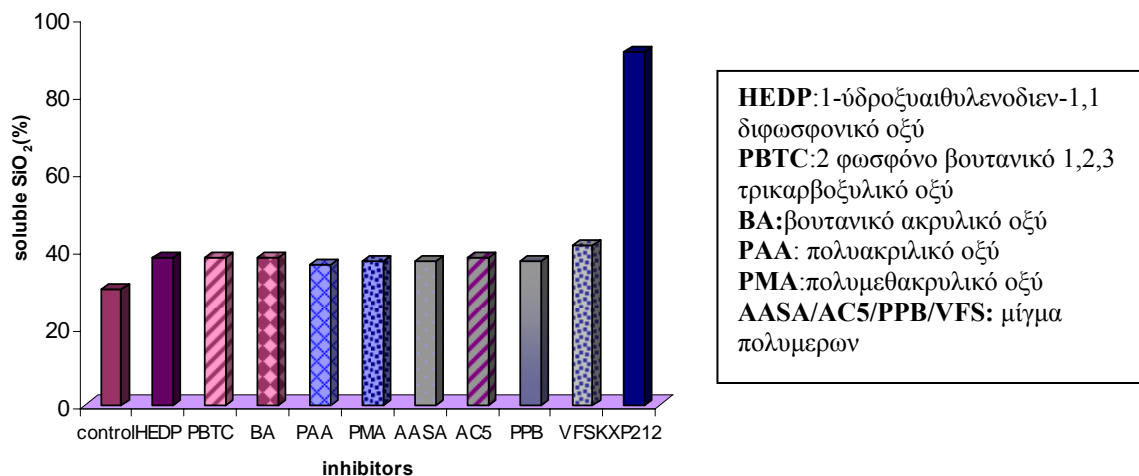
L- φαινυλαλανίνης και ασκορβικού οξέος για την διαλυτοποίηση του SiO_2 έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό βιοαποικοδομίσιμες ενώσεις να αντικαταστούν με επιτυχία τοξικές και βλαβερές για την υγεία ουσίες[29,30,31]

2.7 Πρόληψη απόθεσης άμορφου SiO_2 χωρίς προεπεξεργασία νερού

Μετά την αναζήτηση μέτρων κατά της απόθεσης του SiO_2 , τόσο οι βιομηχανίες όσο και τα ερευνητικά κέντρα κατέληξαν στην ανάγκη ευρέσεως αποτελεσματικών, μη χρονοβόρων και οικονομικών λύσεων. Δηλαδή μέθοδοι που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν απευθείας στο ψυκτικό σύστημα και να προλαμβάνουν την δημιουργία ιζήματος διοξειδίου του πυριτίου. Οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν αφορούσαν ουσίες που προστέθηκαν και είχαν σαν στόχο την παρεμπόδιση του σχηματισμού άμορφου SiO_2 και πιθανώς την διασπορά των σωματιδίων του προκειμένου να εμποδίσουν την περαιτέρω εναπόθεση του.

Η παρεμπόδιση είναι η μέθοδος κατά την οποία προστίθενται στο σύστημα κατάλληλες ενώσεις προκειμένου να σταματήσουν (ιδανικά) ή να επιβραδύνουν την αντίδραση πολυμερισμού του SiO_2 , δηλαδή 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 επέμβει πριν δημιουργηθούν διμερή πυριτικού οξέος, γιατί όπως έχει προαναφερθεί μετά τον διμερισμό δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες για γρήγορο πολυμερισμό και καταβύθιση. Συνήθως τα χημικά πρόσθετα 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_2 .

Στην βιομηχανία έχουν μελετηθεί και προστατεύει με διπλώματα ευρεσιτεχνίας πολλοί παρεμποδιστές του κolloειδούς SiO_2 και άλλων ανόργανων αλάτων. Παραδείγματος χάριν το Goodrite K_XP212 είναι ένα μείγμα πολυμερών που μελετήθηκε σε συστήματα ψυκτικών πύργων και έφερε ικανοποιητικά αποτελέσματα[15].



Διάγραμμα 4: Σύγκριση παρεμποδιστών με το Goodrite KXP212 ως προς την δράση τους απέναντι στο SiO₂

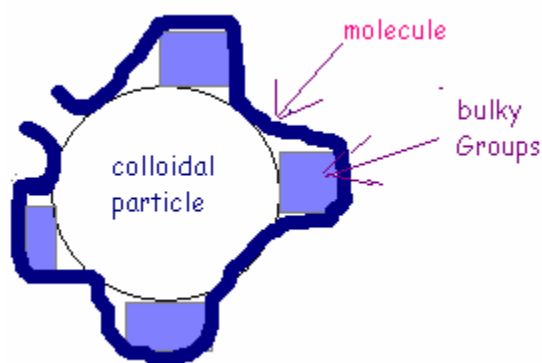
Δοκιμάστηκε σε πειράματα με αρχική συγκέντρωση άμορφου SiO₂ 600 ppm και παρουσία ιόντων Ca²⁺ και Mg²⁺ και σε pH=7. Η παρεμποδιστική ικανότητα του έφτασε το 90% έναντι των υπολοίπων παρεμποδιστών, πολυμερών ή μη, που δεν ξεπέρασαν τα 42% του διαλυτού SiO₂. Οι χημικές ενώσεις των HEDP (1-υδροξυαιθυλενοδιεν-1,1 διφωσφονικό οξύ), PBTC (2 φωσφόνο βουτανικό 1,2,3 τρικαρβοξυλικό οξύ), BA και PMA (πολυμεθακρυλικό οξύ) έχουν μελετηθεί εκτενώς για απόθεση κρυσταλλικού SiO₂ με καλά αποτελέσματα, όμως δεν εμφανίζουν τα ίδια αποτελέσματα για το άμορφο SiO₂ που έχει έναν εντελώς διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης. Στο διάγραμμα 4 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής. Στο ίδιο μήκος κύματος είναι και μίγματα πολυμερών με μεθοξυ-πυριτικά ιόντα (copolymers) που στο διάλυμα φορτίζονται αρνητικά και ενώνονται με πυριτικά και πολυπυριτικά σταματώντας την περαιτέρω αντίδραση πολυμερισμού τους[32].

Ερευνητικά έχουν μελετηθεί ενώσεις όπως το βορικό οξύ, όπου εμφανίζει μεγάλη παρεμποδιστική ικανότητα. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη τοξικότητα του βορικού οξέος αν αυτό αποβληθεί στο περιβάλλον. Επίσης η εκτεταμένη παραγωγή βορικού οξέος είναι πολύ δαπανηρή και κάνει την μέθοδο οικονομικά ασύμφορη [20].

Η χρήση οξέων για πτώση του pH στο ψυκτικό σύστημα είναι μια ακόμη μέθοδος. Συχνή είναι η χρήση του θειώδους οξέος που αναστέλλει με επιτυχία την απόθεση διοξειδίου του πυριτίου. Το H₂SO₃ έχει την ικανότητα να μειώσει τα

υδροξυλιόντα στο διάλυμα και να περιορίσει την αντίδραση πολυμερισμού. Επίσης μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα με τα πυριτικά ιόντα, τα οποία είναι διαλυτά.

Η διασπορά (dispersion) είναι ακόμη ένα ακόμη μέτρο που εφαρμόζεται για πρόληψη της απόθεσης του SiO_2 . Η διασπορά είναι αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής και στερεοχημικής (steric) άπωσης και επιτυγχάνεται συνήθως με προσθήκη πολυμερών. Τα πολυμερή αυτά συνήθως φέρουν αρνητικό φορτίο και προσκολλώνται πάνω στο κολλοειδές SiO_2 . Όταν το πολυμερές καταφέρει να προσκολληθεί σε σωματίδιο του κολλοειδούς SiO_2 του προσδίδει αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα να απωθεί τα υπόλοιπα σωματίδια να προσκολληθούν[18]. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει ηλεκτροστατική άπωση. Από την άλλη μεριά η στερεοχημική παρεμπόδιση σχετίζεται επίσης με την θέση του πολυμερούς στο σωματίδιο του SiO_2 .



Εικόνα 6: Πολυμερές προσκολλημένο σε σωματίδιο SiO_2 (στερεοχημική άπωση)

Το πολυμερές αλληλεπιδρά με ένα τμήμα του με το σωματίδιο SiO_2 με αποτέλεσμα να παρεμποδίζει την συσσωμάτωση νέων πυριτικών εξαιτίας της μείωσης του ελεύθερου χώρου.[22] Ο μηχανισμός προσρόφησης απαρτίζεται από δύο στάδια, την φυσιόροφηση και την χημειόροφηση. Στην φυσιόροφηση το πολυμερές χάνει μόρια νερού και αυξάνει την υδροφοβικότητα του. Η αυξημένη υδροφοβικότητα αυξάνει την πιθανότητα προσκόλλησης σε οποιαδήποτε επιφάνεια, η οποία εμφανίζει μεγαλύτερη εντροπία και επομένως σταθερότητα. Στην χημειόροφηση το πολυμερές αναπτύσσει δεσμούς με το σωματίδιο.

Το μειονέκτημα της προσθήκης πολυμερών είναι η πιθανότητα ισχυρής προσκόλλησης τους πάνω στα σωματίδια SiO_2 με αποτέλεσμα να καθιζάνουν επιδεινώνοντας την απόθεση. Για τον λόγο αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται πολυμερή με διάφορες λειτουργικές ομάδες που περιορίζουν την υδροφοβικότητα

τους και αλληλεπιδρούν με το σωματίδια SiO_2 άλλοτε με ισχυρούς δεσμούς και άλλοτε με ασθενείς ή κανέναν δεσμό. Μεγάλο ρόλο στην περαιτέρω καθίζηση λαμβάνει και το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Μελέτες διασποράς φανερώνουν πως το αυξημένο μοριακό βάρος του πολυμερούς δημιουργεί αντίθετα αποτελέσματα από το επιθυμητό.

Η χρήση του πολυακρυλαμίδιου, του πολυμηλικού και του πολυακρυλικού είναι κάποιες από τις μέθοδους διασποράς. Βιομηχανικά χρησιμοποιείται μόνο το πολυακρυλαμίδιο.[33] Επίσης έχουν γίνει αναφορές μίγματα πολυμερών, τα οποία περιείχαν φωσφονικές ομάδες και ακρυλικό οξύ και έφεραν εξίσου καλά αποτελέσματα. Η χρήση δένδριμερών σε συνδυασμό με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες βοήθησαν την διασπορά ανάλογα με την αναλογία τους στο διάλυμα. [19]

3.0 Σκοπός της ερευνητικής εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η αναζήτηση νέων παρεμποδιστών που αποτρέπουν τον σχηματισμό του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Γνώμονας σε αυτήν την έρευνα είναι η χρησιμοποίηση νέων πρόσθετων, οι οποίοι είναι οικονομικοί, έχουν άμεσα αποτελέσματα και παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα.

Η έρευνα επικεντρώθηκε σε πολυμερή μεσαίου μοριακού βάρους και διαφορετικών λειτουργικών ομάδων. Είναι εν μέρει ή ολικώς κατιοντικά σε $\text{pH}=7$ που έλαβαν χώρα τα πειράματα. Προτιμήθηκαν τα κατιοντικά πολυμερή γιατί οι προγενέστερες έρευνες στο εργαστήριό μας έδειξαν ότι ένα πρόσθετο είναι αποτελεσματικό ως προς την παρεμπόδιση πολυμερισμού των πυριτικών εάν περιέχει κάποιο θετικό φορτίο. Παρόλα αυτά «μικρά» κατιοντικά μόρια (π.χ. NH_4^+ , Et_4N^+) δεν ήταν καλοί παρεμποδιστές. Επιπλέον ένα πολυμερές με αυξημένο κατιοντικό φορτίο έχει μειωμένη παρεμποδιστική ικανότητα, γιατί καταλήγει να εγκλωβιστεί στο εσωτερικό του άμορφου SiO_2 , που είναι αρνητικά φορτισμένο. Γι' αυτό επιλέχθηκαν πολυμερή που μετριάζουν την πυκνότητα του θετικού φορτίου τους.

Η παρούσα εργασία χωρίζεται σε τρία κεφάλαια με βάση τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν τα πολυμερή. Στο πρώτο κεφάλαιο μελετώνται κατιοντικά πολυμερή με αμινομάδες, κάθε ένα όμως με διαφορετικής πυκνότητας φορτίο. Σε περαιτέρω πειράματα προστίθενται αρνητικά φορτισμένοι πολυηλεκτρολύτες, δηλαδή

ανιοντικά πολυμερή, τα οποία μερικώς εξουδετερώνουν το θετικό φορτίο των κατιοντικών πολυμερικών προσθέτων. Στο δεύτερο κεφάλαιο μελετώνται πολυμερή με αρνητικό και θετικό φορτίο στις ίδιες ή διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Τα πολυμερή αυτά ονομάζονται zwitter ions και η πυκνότητα φορτίου τους αλλάζει ανάλογα το pH του διαλύματος. Στο τρίτο κεφάλαιο μελετώνται ένας πολυμερικός zwitterionic παρεμποδιστής στο εύρος των τιμών του pH και σε συγκεκριμένη δόση.

Τα περισσότερα πολυμερή είναι εμπορικά διαθέσιμα (για άλλες όμως εφαρμογές), ενώ υπάρχουν και μερικά που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά σε συνεργασία με το Τμήμα Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης, το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών και το Ινστιτούτο Περιβαλλοντικής Διαχείρισης και Τεχνολογίας της Ιαπωνίας. Πληροφορίες για την τοξικότητα των πολυμερών ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία. Τα τελευταία χρόνια έγινε επιτακτική η ανάγκη για χρήση πράσινων προσθέτων, τα οποία δεν βλάπτουν τον ανθρώπινο οργανισμό και την φύση. Η εργασία αυτή φιλοδοξεί να αποτελεί συνεισφορά της «Πράσινης Χημείας» στην τεχνολογία του νερού.

3.1 Ορισμός και αρχές της Πράσινης Χημείας

Με τον όρο Πράσινη Χημεία εννοούμε την εφαρμογή συγκεκριμένων αρχών, οι οποίες μειώνουν ή εξαλείφουν την χρήση επικίνδυνων ουσιών στον σχεδιασμό, στην παρασκευή και χρήση των χημικών προϊόντων.

Η πράσινη χημεία είναι μια επαναστατική φιλοσοφία που θα έπρεπε να ακολουθήσουν οι κυβερνήσεις σε συνεργασία με τους ακαδημαϊκούς και τις βιομηχανίες προκειμένου να δώσουν έμφαση στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από το πρώτο στάδιο των καινοτομιών και εφευρέσεων. Αυτή η προσέγγιση προϋποθέτει τον ανοιχτό σε καινούργιες ιδέες σχεδιασμό των υλικών, εφαρμόζοντας αρχές που δεν δημιουργούν εξ αρχής απόβλητα, παρά την δημιουργία αυτών και επεξεργασία τους αργότερα. Η χρήση πράσινων χημικών προσθέτων σε τεχνολογίες επεξεργασίας νερού μόνο θετικές επιπτώσεις μπορεί να έχει στο περιβάλλον.

Πρόσφατα ανακαλύφθηκαν πολλά φιλικά προς το περιβάλλον πρόσθετα τα οποία είχαν τις ίδιες ιδιότητες και ήταν πιο οικονομικά από τα τοξικά χημικά πρόσθετα. Αυτό ήταν απόρροια των πράσινων υλικών, τα οποία σαν αρχική τιμή ήταν ακριβότερα από τα τοξικά, αλλά τα έξοδα αντισταθμίζονταν από τις αυξημένες

σε τιμή παροχές των υπαλλήλων που ήταν υπεύθυνοι για την φύλαξη, την μεταφορά και την διάθεση τους στο περιβάλλον.

Για να χαρακτηριστεί ένα χημικό προϊόν «πράσινο» θα πρέπει να ακολουθεί τις παρακάτω αρχές:

1. Πρόληψη: Είναι προτιμότερο να προλαμβάνουμε τα απόβλητα από το να κατεργαζόμαστε ή να καθαρίζουμε τα απόβλητα αφού σχηματιστούν.
2. Οικονομία Ατόμων: Οι μέθοδοι σύνθεσης πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όλα τα άτομα των προϊόντων ή όσον το δυνατόν περισσότερα να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν
3. Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις: Σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων ώστε να χρησιμοποιούν κα να δημιουργούν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων ώστε να χρησιμοποιούν κα να δημιουργούν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα στον άνθρωπο και το περιβάλλον.
4. Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων: Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά για τον σκοπό που σχεδιάστηκαν με ελαχιστοποίηση της τοξικότητάς τους.
5. Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα: Η χρήση διαλυτών να αποφεύγεται ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι αβλαβείς.
6. Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα: Μείωση της απαιτούμενης ενέργειας στις διάφορες χημικές διεργασίες και όπου είναι δυνατόν να γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.
7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών: Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες
8. Μείωση ενδιαμέσων παραγώγων: Μη απαραίτητα παράγωγα όπως προστατευτικές ομάδες, προστασία/αποπροστασία, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και/ή χημικών διεργασιών πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται διότι τα στάδια αυτά απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.
9. Κατάλυση: Καταλυτικά αντιδραστήρια, κατά το δυνατόν εκλεκτικά, υπερέχουν των αντιδραστηρίων που επιβάλλει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.

10. Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων: Προϊόντα που αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά προϊόντα και δεν διατηρούνται ανέπαφα για μεγάλο χρονικό διάστημα.
11. Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης: Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης πραγματικού χρόνου που θα επιτρέπουν τον έλεγχο των διεργασιών όσον αφορά το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών
12. Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων: Οι χρησιμοποιούμενες και παραγόμενες ουσίες σε μία χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να υπάρχει ελάχιστη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, εκρήξεων και ανάφλεξης

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όργανα

Οι μετρήσεις των διαλυτών πυριτικών πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο HACH DR/890 (πρόγραμμα 89). Η λειτουργία του μηχανήματος στηρίζεται στην μέτρηση απορρόφησης των διαλυτών πυριτικών με την μέθοδο των μολυβδοπυριτικών.

Σε αυτήν την μέθοδο προστίθενται στα δείγματα τρία αντιδραστήρια με συγκεκριμένη σειρά, τα οποία χρωματίζουν το δείγμα με κίτρινο χρώμα. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη με την ποσότητα των διαλυτών πυριτικών που υπάρχει στο δείγμα. Αρχικά προστίθεται μολυβδαινικό αμμώνιο και υδροχλώριο, ώστε να γίνει η αντίδραση των MoO_4^- με τα πυριτικά. Το δείγμα χρωματίζεται με κίτρινο χρώμα. Μετά την πάροδο 10 λεπτών προστίθεται οξαλικό οξύ, για να διασπάσει τυχόν μολυβδοφωσφορικά σύμπλοκα, τα οποία έχουν και αυτά κίτρινο χρώμα. Με αυτόν τον τρόπο περιορίζεται η παρεμβολή στο κίτρινο χρώμα από φωσφορικά που μπορεί να υπάρχουν στα δείγματα. Μετά την πάροδο δύο λεπτών λαμβάνει χώρα η φασματοφωτομετρική μέτρηση της έντασης του χρώματος σε μήκος κύματος 452 nm.

Γίνεται σαφές πως το χρώμα οφείλεται μόνο σε μονομερή, διμερή μόρια του SiO_2 , αφού μόνο αυτά έχουν την ικανότητα να αντιδράσουν με τα ιόντα MoO_4^- και να παράγουν σύμπλοκα. Σε αυτήν την αντίδραση δεν συμμετέχει το κολλοειδές SiO_2 , το οποίο χαρακτηρίζεται ως μη ενεργό.

Διαλύματα/Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν προβάλλονται αναλυτικά στον πίνακα 1.

Τα διαλύματα αναφοράς των παρεμποδιστών (stock) των παρεμποδιστών και του διαλύματος πυριτικών 500 ppm (εκφρασμένο ως SiO_2) προετοιμάζονται και χρησιμοποιούνται για περίπου ένα μήνα από την παρασκευή τους. Το ίδιο ισχύει και για τα διαλύματα του test των μολυβδοπυριτικών.

Οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις για την ποσοτικοποίηση των διαλυτών πυριτικών γίνονται μετά από 24-48-72 ώρες (long term) ή κάθε μία ώρα για τις 8 πρώτες ώρες (short term).

Πίνακας 1: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιηθήκαν κατά την διάρκεια της ερευνητικής εργασίας

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	ΕΤΑΙΡΙΑ
Πυριτικό άλας νατρίου	EM Science
Μολυβδαινικό αμμώνιο	EM Science
Οξαλικό Οξύ	EM Science
Υδροξείδιο του νατρίου	EM Science
Υδροχλωρικό Οξύ(37% w/w)	Riedel de Haan
Polyethyleneimine (PEI)	Polyscience
poly-allylamine hydrochloride (PALAM)	Aldrich
poly(acrylamide-co- diallyldimethylammonium chloride) (PAMALAM)	Aldrich
MAD-co-MEO	Πολυμερή παρασκευασμένα από το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
DMAEMA _x THPMA _y	Πολυμερή παρασκευασμένα από το Τμήμα Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης
Phosphonated Polyethyleneimine(PPEI)	Πολυμερή παρασκευασμένα από το Πανεπιστήμιο των Φιλιππίνων
Copojef 2	Rhodia

Stock Πυριτικών

Σε πλαστικό δοχείο των 2,5 λίτρων διαλύονται 4,4 gr NaSiO₃×H₂O σε 2,5 λίτρα απιονισμένο νερό. Το μίγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση για 15 περίπου λεπτά μέχρι την πλήρη ομογενοποίηση του.

Stock παρεμποδιστών

Παρασκευάζεται ένα stock του παρεμποδιστή σε συγκέντρωση 10000 ppm. Εάν πρόκειται για στερεή ουσία χρησιμοποιείται 0,1 gr σε 100 ml απιονισμένου νερού, ενώ για υγρό διάλυμα υπολογίζεται η συγκέντρωση βάση του βαθμού ενεργότητας της ουσίας.

Διαλύματα για το αναλυτικό test Hach

Για το αναλυτικό test προσδιορισμού της συγκέντρωσης του διαλυτού SiO_2 παρασκευάστηκαν τα εξής διαλύματα:

1. Διάλυμα ammonium molybdate: 10 gr $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε 100 ml νερού. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται περίπου στο 7-8 προκειμένου να αποφευχθεί οι καταβύθιση κρυστάλλων σε χαμηλότερα pH.
2. Διάλυμα HCl (1+1): Αναμιγνύονται ίσες ποσότητες νερού και HCl 37% w/v
3. Διάλυμα $(\text{COOH})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$: 8,75 gr οξαλικού οξέος διαλυθήκαν σε 100 ml νερού.

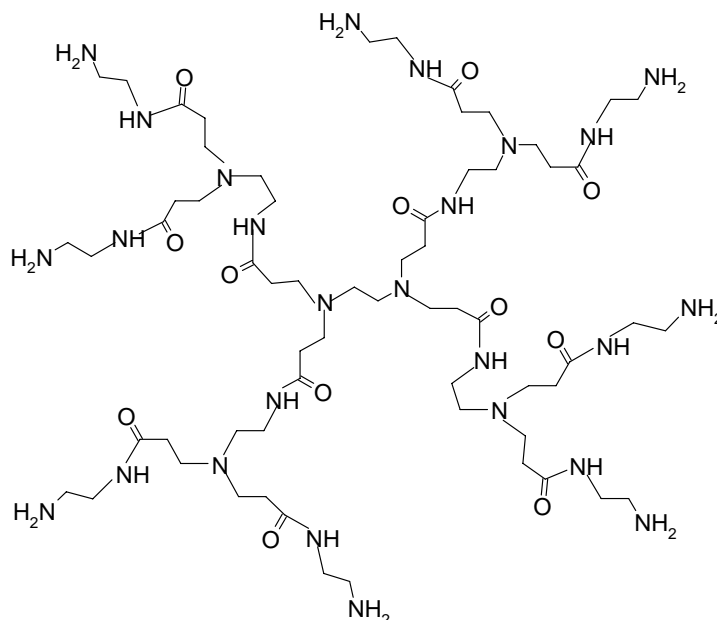
Διαλύματα προς ανάλυση

- Διάλυμα αναφοράς (control): Σε πλαστικό δοχείο τοποθετείται 100 ml από το διάλυμα 500 ppm SiO_2 . Προσαρμόζεται το pH γύρω στο 7 με την προσθήκη αραιών διαλυμάτων HCl 10% v/v και NaOH 10% w/v. Η μετάβολη του όγκου σε σχέση με το τελικό διάλυμα είναι μικρή περίπου στο 3%. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία.
- Διαλύματα με παρεμποδιστές: Σε πλαστικά δοχεία τοποθετούνται 100 ml από το stock. Το pH του διαλύματος προσαρμόζεται με την χρήση αραιών διαλυμάτων HCl 10% v/v και NaOH 10% w/v, γύρω στο 8 και έπειτα προστίθεται σε αυτό γνωστές ποσότητες του stock του παρεμποδιστή. Οι συγκεντρώσεις των παρεμποδιστών συνήθως κυμαίνονται από 20,40,60,80 ppm και αναλογικά προστίθενται στο διάλυμα 200,400,600,800 μl . Κατόπιν σταθεροποιείται το pH γύρω στο 7 με την χρήση των αραιών διαλυμάτων HCl και NaOH. Τα διαλύματα αφήνονται σε ηρεμία και κλείνονται αεροστεγώς μέχρι να γίνουν οι δειγματοληψίες και οι μετρήσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Κατιοντικά Μακρομόρια που Περιέχουν Αμίνες

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν κατιοντικά πολυμερή, τα οποία θα παρεμπόδιζαν με επιτυχία την δημιουργία κολλοειδούς SiO_2 . Σε προηγούμενη έρευνα στο εργαστήριό μας δοκιμάστηκαν πρόσθετα δένδριμερους πολυαμινοαμιδικής δομής (Εικόνα 7) με μεγάλη παρεμποδιστική ικανότητα, αλλά συγχρόνως μεγάλο κόστος. Στόχος αυτήν την φορά ήταν η εύρεση πολυμερών φιλικών προς το περιβάλλον και ταυτόχρονα οικονομικών.

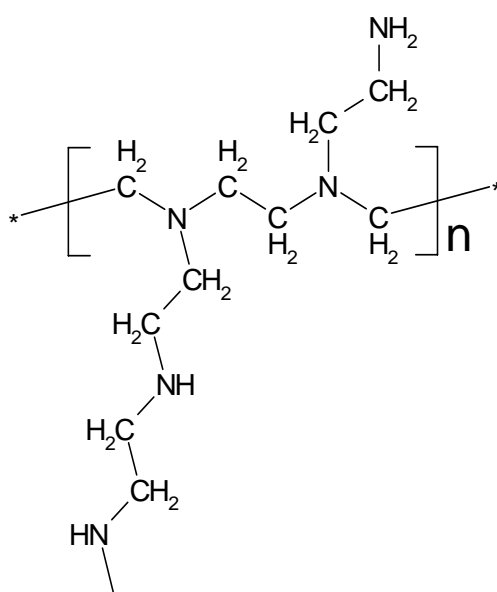


Εικόνα 7: PAMAM 0.5

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τρία πολυμερή. Αυτά είναι το polyethyleneimine (PEI), το polyallylamine hydrochloride (PALAM) και τέλος το poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PAMALAM). Το PEI διαθέτει το θετικό του φορτίο μοιρασμένο σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες. Το PALAM έχει το θετικό του φορτίο αποκλειστικά σε πρωτοταγείς αμίνες, ενώ το PAMALAM διαθέτει το θετικό φορτίο του μόνο στο αλκυλοαμμωνιακό μέρος του, το οποίο καλύπτει το 45% του μορίου σε αντίθεση με το 55% που είναι ουδέτερο ακρυλαμιδικό και δεν συμμετέχει στην αντίδραση. Θα αναλυθούν πειράματα μετρήσεων κάθε 24, 48, 72 h, πειράματα οκτάωρης μέτρησης (πρώτες 8 h), καθώς και αντιδράσεις συνέργειας με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες.

1.1 Polyethyleneimine(PEI)

Το PEI έχει μοριακό βάρος 70 KDa και διατίθεται στο εμπόριο σε γραμμική δομή ή διακλαδισμένη από την εταιρία Polysciences Inc. και κοστίζει 40,90 € τα 100 gr διακλαδισμένης δομής PEI. Η δομή που επιλέχθηκε για τα παρακάτω πειράματα είναι η διακλαδισμένη. Πρόκειται για ένα παχύρευστο υγρό με την μορφή μελιού με πυκνότητα ~1.038 και καθαρότητας περίπου 99 %. Διαθέτει ~25% πρωτοταγείς αμίνες, ~50% δευτεροταγείς αμίνες και ~25% τεταρτοταγείς αμίνες(Εικόνα 8).



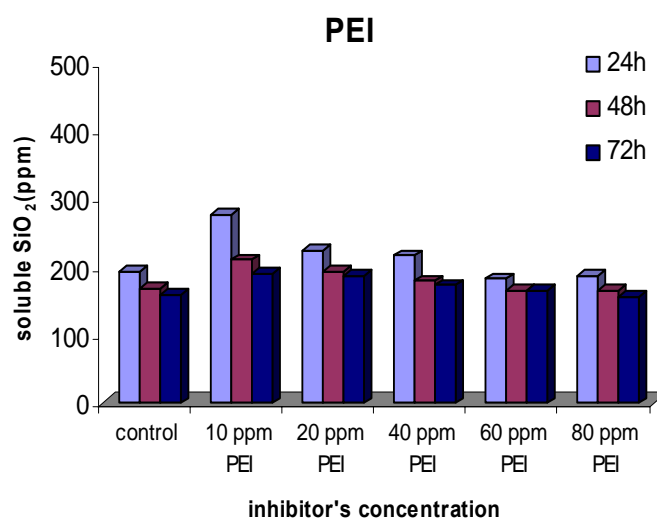
Εικόνα 8: Polyethyleneimine

Εξαιτίας του υψηλού αριθμού των αμινομάδων το PEI έχει ισχυρό θετικό φορτίο στο pH 7 που του επιτρέπει να αλληλεπιδρά με ανιοντικά πολυμερή λόγω ιοντικών αλληλεπιδράσεων. Στην βιβλιογραφία είναι γνωστή η χρήση του PEI για την δημιουργία συμπλόκων με DNA και την περαιτέρω χρησιμοποίηση του για in vivo και in vitro γενετικές αντιδράσεις με ευκαρυωτικά κύτταρα.[35] Το PEI έχει επιφανειακές -NH₂ ομάδες, οι οποίες σε pH=7 που έγιναν τα πειράματα είναι πρωτονιωμένες. Συνεπώς στα παρακάτω πειράματα αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις ανάμεσα στο PEI και στα πυριτικά είδη. Κατά αυτόν τον τρόπο δεσμεύονται τα ελεύθερα πυριτικά και δεν μπορούν να συνεχίσουν τον πολυμερισμό.

Αρχικά δοκιμάστηκαν δόσεις (dosages) 10, 20, 40, 60, 80 ppm PEI, όπου και διαπιστώθηκε η παρεμποδιστική του ικανότητα από το πρώτο 24ωρο (Πίνακας 2). Ενώ στο διάλυμα αναφοράς παρατηρείται πτώση μέχρι και τα 160 ppm, η προσθήκη σε αυτό 10 ppm PEI αυξάνει το διαλυτό SiO_2 έως και 55%.

Πίνακας 2: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων PEI

	control	10 ppm PEI	20 ppm PEI	40 ppm PEI	60 ppm PEI	80 ppm PEI
24h	193	275	224	216	182	186
48h	169	210	193	179	164	164
72h	160	190	186	173	165	157



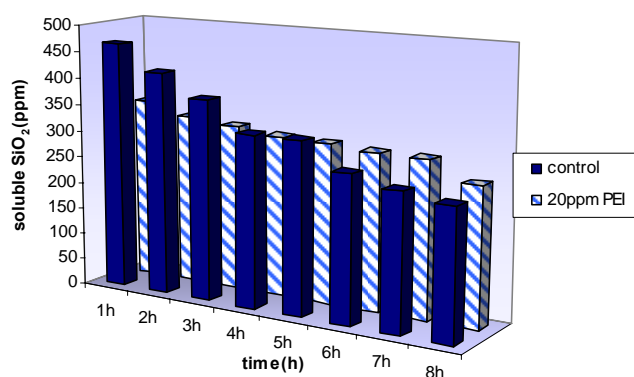
Διάγραμμα B1: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία PEI

Αντίστοιχα μετά την προσθήκη 20 ppm PEI τα διαλυτά πυριτικά φτάνουν τα 224 ppm, ποσοστό που αντιστοιχεί στο 44,8 %. Αύξηση της δόσης του PEI στα 60 και 80 ppm οδηγεί σε απώλεια της παρεμποδιστικής ικανότητας στα επίπεδα του control. Η δράση του PEI ως παρεμποδιστή μειώνεται αισθητά με την πάροδο των 48 h εξαιτίας της συνέχισης της αντίδρασης του πολυμερισμού.

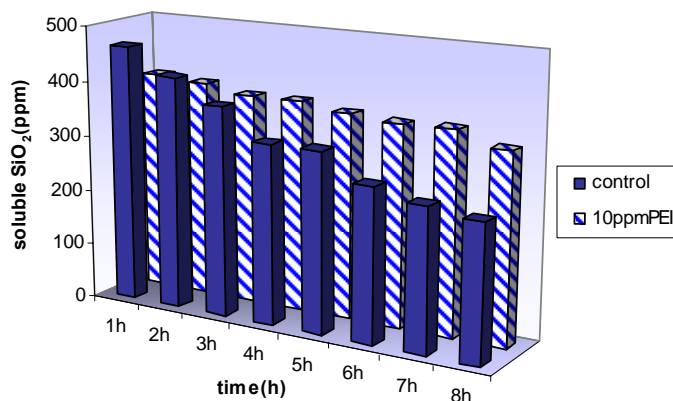
Στην συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά του παρεμποδιστή στις καλύτερες δόσεις του τις οκτώ πρώτες ώρες της αντίδρασης.

Πίνακας 3: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη διαφόρων δόσεων PEI τις πρώτες οκτώ ώρες.

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	10 ppm PEI	20 ppm PEI
1h	466	400	344
2h	419	392	323
3h	377	380	314
4h	323	380	303
5h	323	369	301
6h	275	362	294
7h	257	363	294
8h	243	340	259



Διάγραμμα B2: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία 20 ppm PEI κατά τις πρώτες 8 ώρες.



Διάγραμμα B3: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 παρουσία 10 ppm PEI κατά τις πρώτες 8 ώρες.

Ενώ διαπιστώνεται ότι τα επίπεδα των διαλυτών πυριτικών του διαλύματος αναφοράς (control) μειώνονταν σταδιακά με την πάροδο των οκτώ ωρών, όταν προστίθενται σε αυτό τα 10 ppm του παρεμποδιστή το διαλυτό SiO_2 παραμένει σε υψηλή περιεκτικότητα. Πιο αναλυτικά τις πρώτες οκτώ ώρες το διαλυτό SiO_2 βρίσκεται μέχρι και σε ποσοστό 76% του αρχικού, ενώ το διάλυμα αναφοράς την ίδια στιγμή φτάνει μόλις 64,6% (διάγραμμα B2). Σταδιακή μείωση παρουσιάζει και στην δόση των 20 ppm του PEI με ποσοστό ανάκτησης 58,8% έναντι του διαλύματος αναφοράς με ποσοστό 51,4% (διάγραμμα B3).

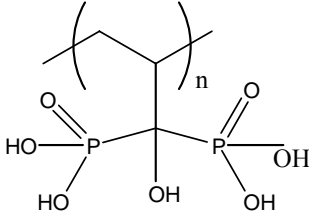
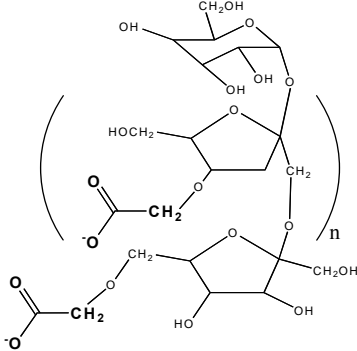
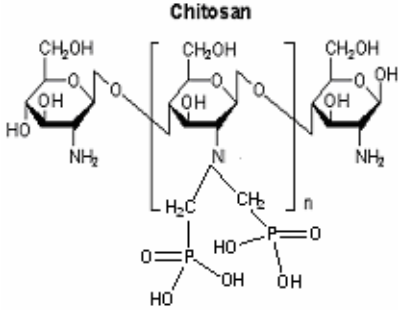
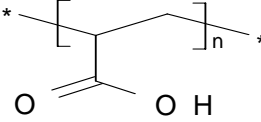
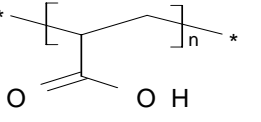
1.1.1. Συνέργεια PEI με αρνητικά φορτισμένα μακρομόρια σε πειράματα μακράς διάρκειας

Η δημιουργία ιζήματος του PEI σε διαλύματα πολυμερισμού πυριτικών είναι απόρροια των ισχυρών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυκατιοντικού PEI και των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων SiO_2 . Η αντίδραση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την προσκόλληση του παρεμποδιστή στο σύνθετο ίζημα και τέλος την αναστολή της επίδρασης του. Η προσκόλληση του παρεμποδιστή στα σωματίδια SiO_2 συνεπάγεται μικρότερη διαθέσιμη ποσότητά του στο διάλυμα και συνεπώς μειωμένη παρεμποδιστική ικανότητα[34]. Προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση θετικού φορτίου και να περιοριστεί το παραπάνω φαινόμενο προστίθεται στο διάλυμα μαζί με τον παρεμποδιστή και ένας αρνητικός πολυηλεκτρολύτης σε διάφορες αναλογίες, ώστε να περιορίσει την πυκνότητα του θετικού φορτίου του PEI.

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν οι καλύτερες δόσεις των διαλυμάτων με το PEI (10 ppm και 20 ppm αντίστοιχα) και διαφορετικοί αρνητικά φορτισμένοι συμπαρεμποδιστές. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται επιγραμματικά τα χαρακτηριστικά των συμπαρεμποδιστών, καθώς και η δομική τους μονάδα.

Στην συνέχεια ακολουθεί μελέτη των επιδράσεων μειγμάτων PEI και ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών στον πολυμερισμό των πυριτικών, σε υπερκορεσμένα διαλύματά τους.

Πίνακας 4: Συμπαραμποδιστές και χαρακτηριστικά τους

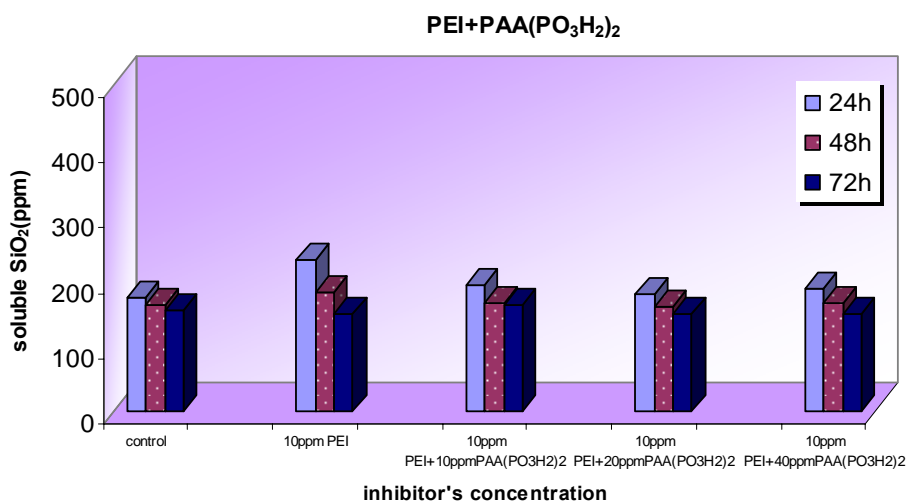
ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΔΟΜΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ
PAA(PO ₃ H ₂) ₂		Βιολογικά δόση των 100ppm είναι αρκετή για συνδεθεί με την DNA-πολυμεράση του ιού του έρπη και να παρεμποδίσει την περαιτέρω ανάπτυξη του. Το PAA(PO ₃ H ₂) ₂ δεν επιφέρει τοξικότητα στο κύτταρο που εισβάλλει.[36]
Carboxymethylinulin (CMI)		Παράγεται από την χημική αντίδραση ενός βιοπολυμερούς και επιλεγμένα συστατικά. Το βιοπολυμερές inulin προέρχεται από τις ρίζες του ραδικιού και στην νότια Αμερική χρησιμοποιείται ως αρωματικό για τον καφέ και σε ορισμένες χώρες ως υποκατάστατο.
Phosphonated chitosan (PCH)		Χρησιμοποιείται ευρέως στις γεωργικές καλλιέργειες, γιατί δεσμεύεται πάνω σε βακτηριοκτόνες ουσίες και στην συνέχεια αποικοδομείται σταδιακά, αφήνοντας την ουσία να δράσει σε βάθος χρόνου.
Poly(acrylic acid) (PAA)(Mw=2KD)		Έχει μοριακό βάρος 2KD. Σε υδατικά συστήματα το PAA αντιδρά με τα φωσφορικά άλατα προκειμένου να μειωθεί η επιφανειακή τάση των υδάτων
Poly(acrylic acid) (PAA)(Mw=450KD)		Έχει Mw=450KD. Η παρουσία του είναι συνυφασμένη με την επεξεργασία στερεών αποβλήτων ως προσροφητικό υλικό για στερεά απόβλητα.

Poly(acrylamide-co-acrylic acid) (PAM-co-AA)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})\text{Na}}{\text{CH}} \right)_y$	Έχει Mw~200KD.Περιέχει 20% ακρυλαμίδιο. Παράγεται εύκολα από ακριλονιτρίλιο παρουσία H ₂ O και H ₂ SO ₄ . Το κόστος αυξάνεται γιατί η διαδικασία απομόνωσης του τελικού προϊόντος είναι πολύ χρονοβόρα σε σχέση με την όλη αντίδραση
-------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Τα διαλύματα που περιείχαν 10 ppm PEI δεν είχαν την αναμενόμενη παρεμπόδιση αναμιγνύοντας με διάφορες δόσεις του συμπαραεμποδιστή. Πιο αναλυτικά όταν προστίθεται στο διάλυμα των 10 ppm PEI το χημικό πρόσθετο PAA(PO₃H₂)₂ η ποσότητα του διαλυτού SiO₂ (περίπου 193 ppm το πρώτο εικοσιτετράωρο) δεν ξεπερνά την ποσότητα του διαλύματος με 10 ppm PEI (232 ppm) και κατάφερνει μόλις να ξεπεράσει το διάλυμα αναφοράς (175 ppm).

Πίνακας 5: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαραεμποδιστή PAA(PO₃H₂)₂.

	control	10 ppm PEI	10 ppm PEI+ 10 ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂	10 ppm PEI+ 20 ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂	10 ppm PEI+ 40 ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂
24h	175	232	193	180	187
48h	162	183	166	161	165
72h	154	149	162	149	149

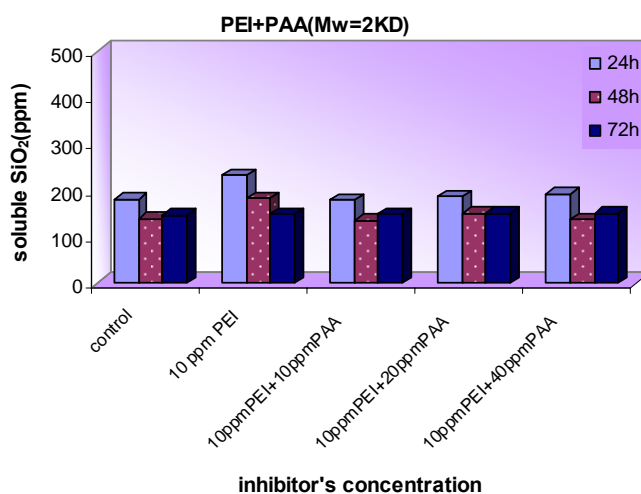


Διάγραμμα B4: Συνεργιστική δράση του PEI με το PAA(PO₃H₂)₂

Ανάλογες περιπτώσεις διαπιστώθηκαν και στην χρήση των συμπαρεμποδιστών PAA (Mw=2KD), PAA (Mw=450KD) και τέλος PAM-co-AA.

Πίνακας 6: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαρεμποδιστή PAA (2KD).

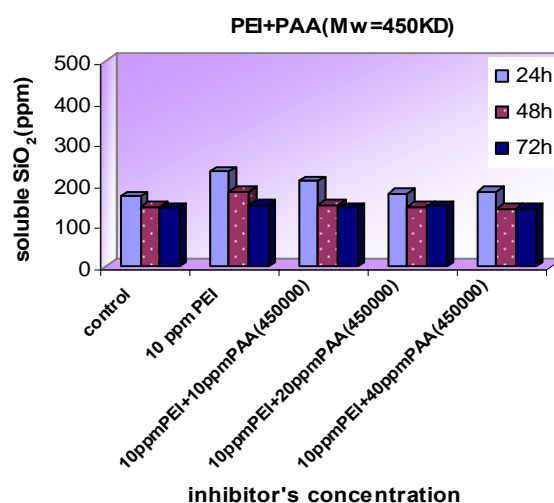
	control	10 ppm PEI	10 ppm PEI+ 10 ppm PAA(2 KDa)	10 ppm PEI+ 20 ppm PAA (2 KDa)	10 ppm PEI+ 40 ppm PAA (2 KDa)
24h	182	232	180	188	183
48h	139	183	136	150	138
72h	147	149	149	151	151



Διάγραμμα B5: Συνεργιστική δράση του PEI με τον συμπαρεμποδιστή PAA (450 KDa)

Πίνακας 7: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαρεμποδιστή PAA(450 KD).

	control	10 ppm PEI	10 ppm PEI+ 10ppm PAA(450KD)	10 ppm PEI+ 20ppm PAA(450KD)	10 ppm PEI+ 40ppm PAA(450KD)
24h	171	232	208	179	182
48h	146	183	149	146	140
72h	144	149	143	147	140

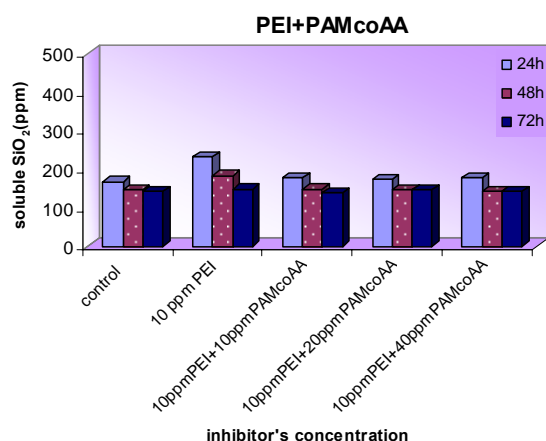


Διάγραμμα B6: Συνεργιστική δράση του PEI με τον συμπαρεμποδιστή PAA (450 KDa)

Στα πειράματα αυτά προστέθηκαν δόσεις του συμπαρεμποδιστή από 0 ppm μέχρι και τετραπλάσια δόση από αυτήν του παρεμποδιστή. Όπως αναμενόταν αυξάνοντας την δόση του συμπαρεμποδιστή μειωνόταν το ποσοστό του διαλυτού SiO₂, εξαιτίας του αυξανόμενου αρνητικού φορτίου στο διάλυμα. Επιπλέον η προσθήκη αυτών των συμπαρεμποδιστών δεν απέτρεψε την δημιουργία ιζήματος του παρεμποδιστή με τα πυριτικά.

Πίνακας 8: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαρεμποδιστή PAMcoAA

	control	10 ppm PEI	10ppmPEI+ 10ppmPAAcoAA	10ppmPEI+ 20ppmPAAcoAA	10ppmPEI+ 40ppmPAAcoAA
24h	169	232	177	173	179
48h	146	183	149	147	144
72h	143	149	140	147	144

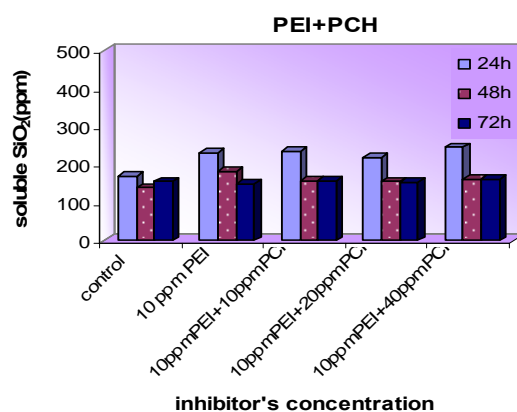


Διάγραμμα 7: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI με το PAMcoAA

Μεγαλύτερη παρεμποδιστική ικανότητα παρουσιάζουν τα 40 ppm PCH σε συνδυασμό με τα 10 ppm PEI σε ποσοστό που φτάνει τα 49,2%. Αυτό όμως που εμμένει σαν πρόβλημα είναι η δημιουργία ιζήματος του παρεμποδιστή με το κολλοειδές SiO₂. Όπως διαπιστώνεται και οπτικά το ίζημα είναι δυσανάλογο της ποσότητας του συμπαρεμποδιστή.

Πίνακας 9: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαρεμποδιστή PCH

	control	10 ppm PEI	10ppmPEI+ 10ppmPCH	10ppmPEI+ 20ppmPCH	10ppmPEI+ 40ppmPCH
24h	169	232	177	173	179
48h	146	183	149	147	144
72h	143	149	140	147	144

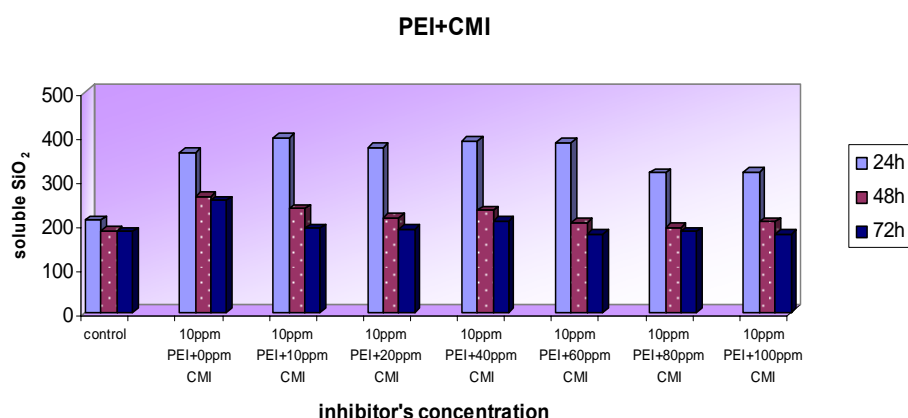


Διάγραμμα B8: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI με το PCH

Αισθητή διαφορά παρουσίασαν το χημικό πρόσθετο carboxylmethylinulin (CMI) με ποσοστά ανάκτησης που φτάνουν μέχρι και 79,2% στην δόση 10 ppm CMI, ενώ το control περιέχει μόλις 262 ppm. Εξίσου καλά αποτελέσματα είχαν και οι δόσεις των 20,40,60 ppm με μέσο όρο ποσοστού ανάκτησης τα 385 ppm.

Πίνακας 10: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαραεμποδιστή CMI.

	control	10ppmPEI+ 0ppm CMI	10ppmPEI+ 10ppm CMI	10ppmPEI+ 20ppm CMI	10ppmPEI+ 40ppm CMI	10ppmPEI+ 60ppm CMI	10ppmPEI+ 80ppm CMI	10ppmPEI+ 100ppm CMI
24h	209	362	396	376	389	384	316	318
48h	186	264	235	216	231	205	193	207
72h	184	254	191	188	208	177	183	179

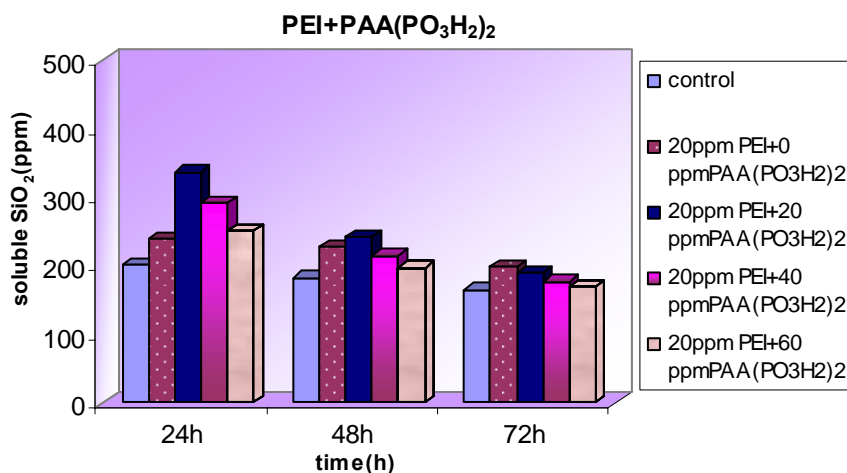


Διάγραμμα B9: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI με διάφορες συγκεντρώσεις του CMI

Η κατάσταση αντιστρέφεται όταν χρησιμοποιείται στα διαλύματα δόση 20 ppm PEI και αυξανόμενες δόσεις των συμπαραεμποδιστών. Αναλυτικότερα για τον συμπαραεμποδιστή PAA(PO₃H₂)₂ η απόδοση του φτάνει στα 337 ppm διαλυτού SiO₂ με συγκέντρωση του συμπαραεμποδιστή 20 ppm PAA(PO₃H₂)₂, ενώ την ίδια στιγμή το διάλυμα με μοναδικό παρεμποδιστή τα 20 ppm PEI δεν ξεπερνά τα 239 ppm διαλυτού SiO₂. Το διάλυμα αναφοράς στο πείραμα αυτό φτάνει μόλις τα 202 ppm διαλυτού SiO₂.

Πίνακας 11: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαραεμποδιστή PAA(PO₃H₂)₂.

	control	20ppm PEI+ 0ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂	20ppm PEI+ 20ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂	20ppm PEI+ 40ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂	20ppm PEI+ 60ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂
24h	202	239	337	292	252
48h	183	228	243	215	198
72h	165	199	191	177	169



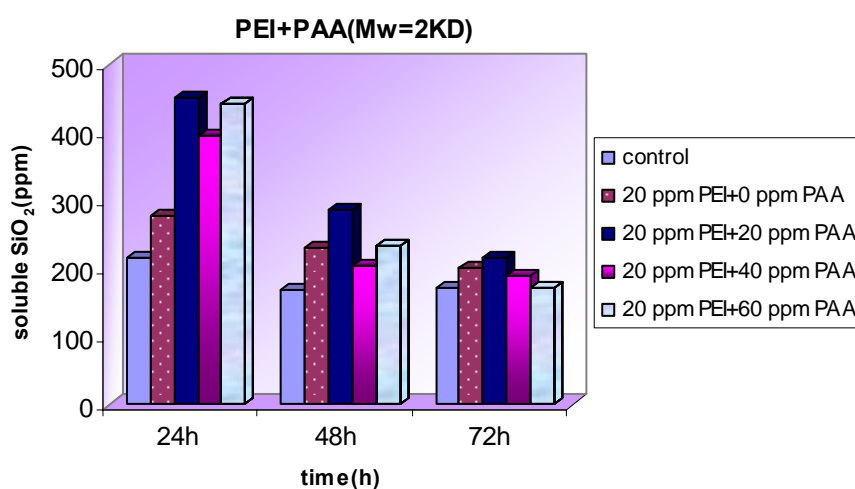
Διάγραμμα B10: Συνεργιστική δράση των 20 ppm PEI με διάφορες συγκεντρώσεις του PAA(PO₃H₂)₂

Τα ίδια ικανοποιητικά αποτελέσματα φέρνει και ο συμπαραεμποδιστής PAA με μοριακό βάρος 2000 Daltons, ο οποίος στο πρώτο εικοσιτετράωρο καταφέρνει να παρεμποδίσει την καταβύθιση του SiO₂ και να παραμείνει διαλυτό ποσοστό μέχρι και 90,4%. Ο παρεμποδιστής αυτός, σε σχέση με τους υπόλοιπους, έχει την ικανότητα να διατηρήσει υψηλά ποσοστά διαλυτού SiO₂ κατά την διάρκεια και των τριών ημερών του πειράματος.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το ποσοστό ανάκτησης του διαλυτού SiO₂ την τρίτη μέρα της μέτρησης που αγγίζει τα 88,6%.

Πίνακας 12: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαρεμποδιστή PAA(2KD).

	control	20 ppm PEI+ 0 ppm PAA(2KD)	20ppmPEI+ 20ppm PAA(2KD)	20 ppm PEI+ 40 ppm PAA(2KD)	20 ppm PEI+ 60 ppm PAA(2KD)
24h	217	278	452	395	443
48h	168	230	286	205	234
72h	173	201	216	190	172

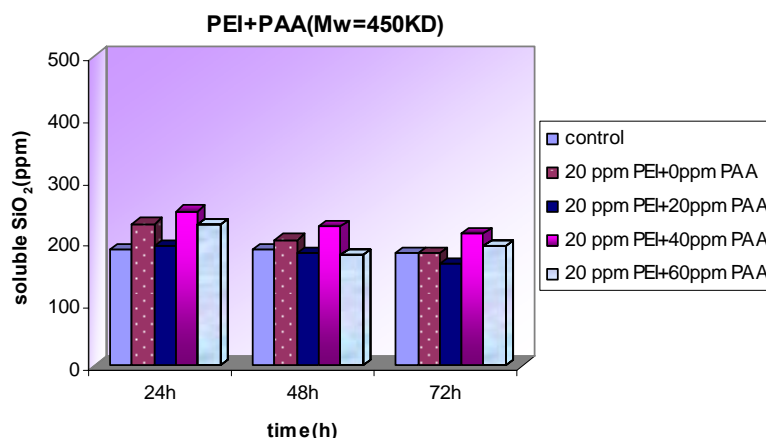


Διάγραμμα B11: Συνεργιστική δράση των 20 ppm PEI με διάφορες συγκεντρώσεις του PAA(2KD)

Σε αντίθεση με τα καλά αποτελέσματα του PAA (Mw=2 KDa) έρχονται τα αποτελέσματα του PAA με μοριακό βάρος 450000 KDa. Λόγω της αυξημένης μοριακής μάζας και συνεπώς του αυξανόμενου αρνητικού φορτίου στο διάλυμα το διαλυτό SiO₂ παραμένει στα κατώτερα επίπεδα, ενώ η μεγαλύτερη διαλυτότητα φτάνει τα 250 ppm διαλυτού SiO₂, ποσοστό που δεν ξεπέρνα το 50%.

Πίνακας 13: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 ppm PEI και διάφορες δόσεις του συμπαρεμποδιστή PAA(450KD).

	control	20 ppm PEI+ 0ppm PAA(450KD)	20 ppm PEI+ 20ppm PAA(450KD)	20 ppm PEI+ 40ppm PAA(450KD)	20 ppm PEI+ 60ppm PAA(450KD)
24h	187	230	193	250	228
48h	188	204	183	226	179
72h	182	183	165	215	194

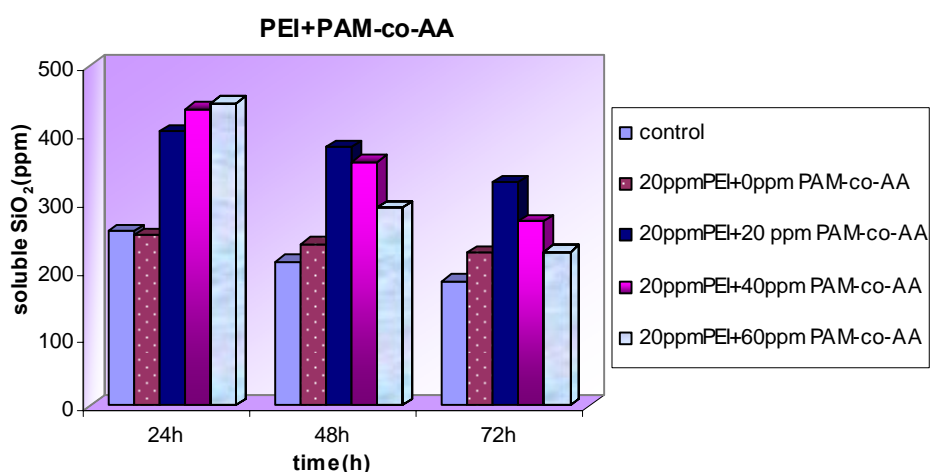


Διάγραμμα B12: Συνεργιστική δράση των 20 ppm PEI με διάφορες συγκεντρώσεις του PAA(450KD)

Το συμπολυμερές PAMcoAA απαρτίζεται από μια ουδέτερη ομάδα ακρυλαμιδίου και μία αρνητικά φορτισμένη ομάδα ακρυλικού οξέος.

Πίνακας 14: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 ppm PEI και διάφορες συγκεντρώσεις του συμπαρεμποδιστή PAMcoAA.

	control	20 ppm PEI+ 0ppm PAMcoAA	20 ppm PEI+ 20ppm PAMcoAA	20 ppm PEI+ 40ppm PAMcoAA	20 ppm PEI+ 60ppm PAMcoAA
24h	247	250	404	437	446
48h	213	239	381	360	292
72h	184	226	329	272	227



Διάγραμμα B13: Συνεργιστική δράση των 20 ppm PEI με διάφορες συγκεντρώσεις του PAAcoAA

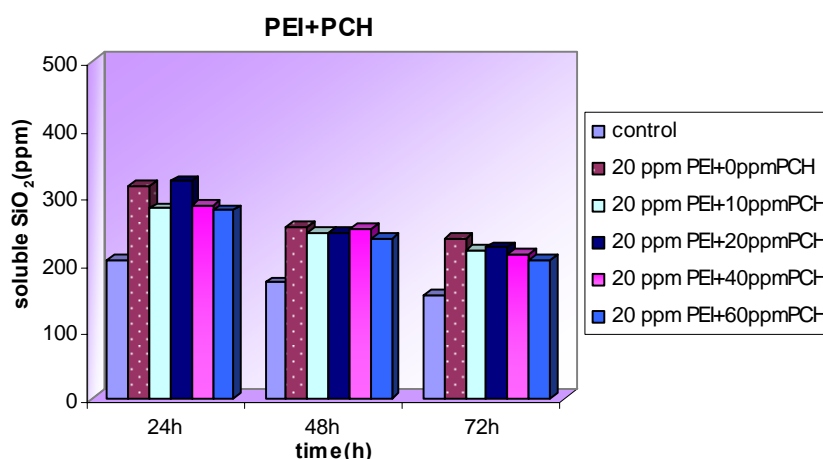
Ο συνδυασμός αρνητικού και θετικού φορτίου στο ίδιο το μακρομόριο φαίνεται να βοηθά τη παρεμπόδιση του SiO_2 αφού στις πρώτες εικοσιτέσσερις ώρες καταφέρνει να ξεπεράσει το 50% του διαλυτού SiO_2 στο διάλυμα του παρεμποδιστή και να ανακτήσει το διαλυτό SiO_2 έως και 89,2%.

Το phosphonated chitosan (PCH) σε συνδυασμό με το PEI έχει λίγο καλύτερα αποτελέσματα από το PEI μόνο του. Το ποσοστό ανάκτησης του διαλυτού SiO_2 φτάνει τα 64,4% παρουσία PCH, ενώ μόνο με τον παρεμποδιστή αγγίζει μόλις τα 63%.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι κατά την πάροδο των 72 ωρών το SiO_2 παραμένει διαλυτό σε ποσοστό κατά μέσο όρο ~72% για το διάλυμα 20 ppm PEI και 40 ppm PCH έναντι του διαλύματος του control, το οποίο μετά από 24h η απόδοση του πέφτει έως και 24% από την αρχική του σύνθεση.

Πίνακας 15: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 20 ppm PEI και διάφορες συγκεντρώσεις του συμπαρεμποδιστή PCH.

	control	20 ppm PEI+ 0ppm PCH	20 ppm PEI+ 10ppmPCH	20 ppm PEI+ 20ppm PCH	20 ppm PEI+ 40ppm PCH	20 ppm PEI+ 60ppmPCH
24h	206	315	282	322	285	279
48h	172	254	245	246	252	238
72h	154	238	219	224	213	206

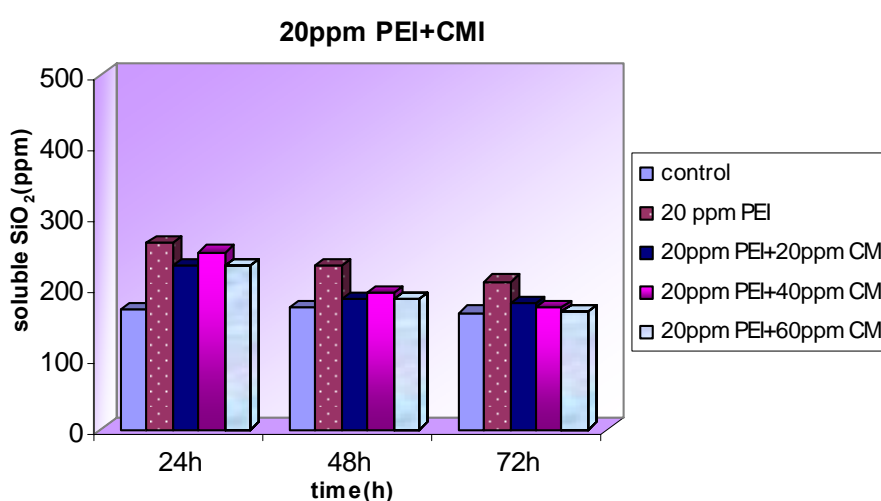


Διάγραμμα B14: Συνεργιστική δράση των 20 ppm PEI με διάφορες συγκεντρώσεις του PCH

Τέλος, δοκιμάστηκαν και συνδυασμοί 20 ppm PEI με δόσεις 20, 40 και 60 ppm CMI.

Πίνακας 16: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 20 ppm PEI και διάφορες συγκεντρώσεις του συμπαρεμποδιστή CMI

	control	20 ppm PEI+ 0ppm CMI	20 ppm PEI+ 20ppmCMI	20 ppm PEI+ 40ppm CMI	20 ppm PEI+ 60ppmCMI
24h	168	264	231	250	232
48h	173	231	184	193	183
72h	165	209	177	173	166



Διάγραμμα B15: Συνεργιστική δράση των 20 ppm PEI με διάφορες συγκεντρώσεις του CMI

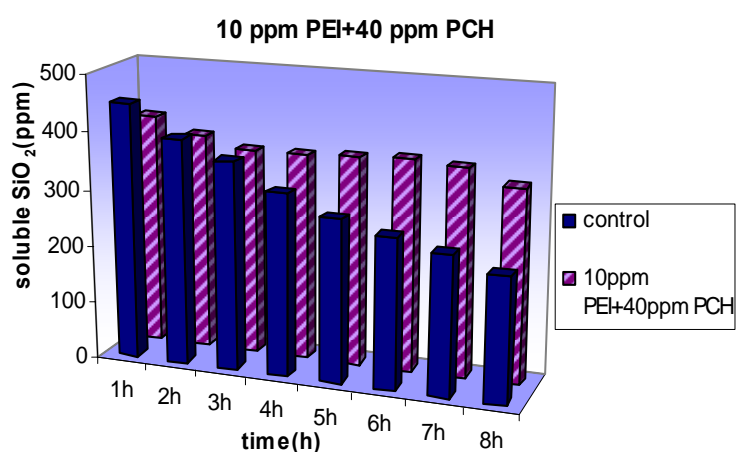
Σε σχέση με την συνέργεια των 10 ppm PEI και του CMI τα αποτελέσματα στην διπλάσια ποσότητα του παρεμποδιστή δεν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Το πόσο της διαλύτης silica φτάνει τα 264 ppm χωρίς την προσθήκη του CMI, ενώ μετά την πρόσθεση 40 ppm CMI αγγίζει μόλις τα 250 ppm διαλυτού SiO_2 .

1.1.2. Συνέργεια του PEI με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες: Πειράματα βραχείας διάρκειας (8-ωρο).

Στην συνέχεια έγιναν μετρήσεις διαλυτού SiO_2 τις πρώτες οκτώ ώρες ώστε να μελετηθεί η κινητική της αντίδρασης των παρεμποδιστών σε συνδυασμό με τους συμπαρεμποδιστές σε αυτό το διάστημα. Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω αναφέρονται στις καλύτερες δόσεις των παρεμποδιστών σε συνέργεια με τους ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες, βάση των αποτελεσμάτων στις μετρήσεις των 24-48-72 ωρών.

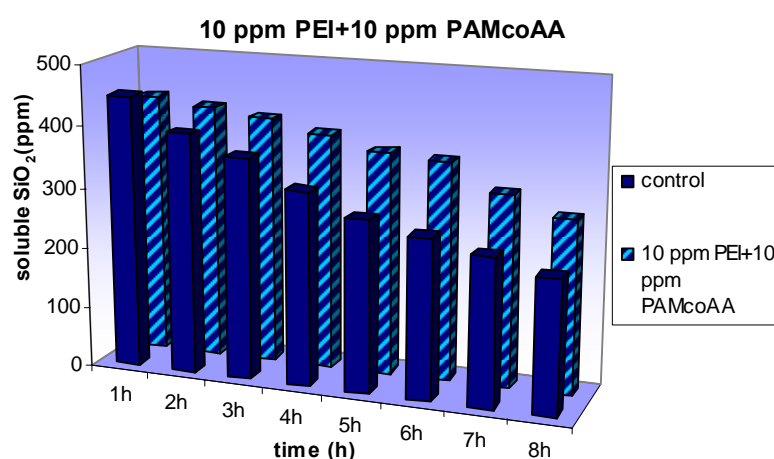
Πίνακας 17: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 10 ppm PEI και διάφορες συγκεντρώσεις των συμπαρεμποδιστών PCH και PAMcoAA.

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	10 ppm PEI+ 40 ppm PCH	10 ppm PEI+ 40 ppm PAMcoAA
1h	448	408	430
2h	395	381	418
3h	363	363	407
4h	318	362	388
5h	283	366	366
6h	263	369	360
7h	243	363	315
8h	219	337	285



Διάγραμμα B16: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI παρουσία PCH

Κατά τις πρώτες οχτώ ώρες του πειράματος με παρεμποδιστή το PEI και συμπαρεμποδιστή το PCH παρατηρείται μια σταθερότητα στην συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂. Η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ στο διάλυμα του control πέφτει αισθητά μετά την πάροδο της πέμπτης ώρας και καταλήγει στα 219 ppm σε αντίθεση με το διάλυμα της συνέργειας που διατηρεί υψηλή συγκέντρωση στα 337 ppm την 8^η ώρα. Χαρακτηριστικό του συστήματος είναι η απουσία ιζήματος μέχρι και την 5^η ώρα και αργότερα η δημιουργία έντονου θολώματος.

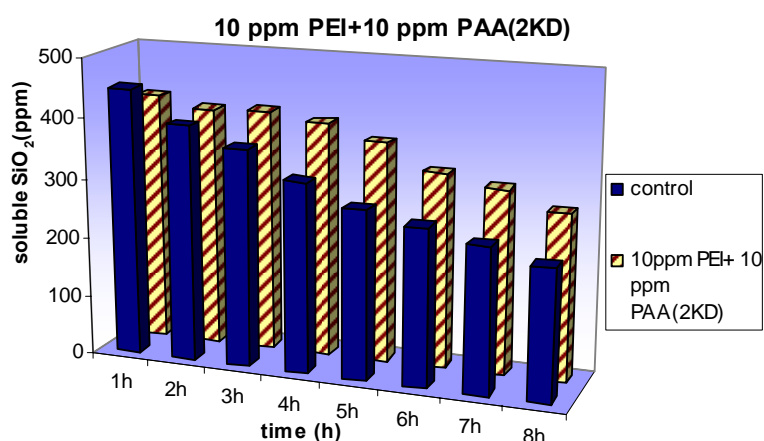


Διάγραμμα B17: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI παρουσία PAMcoAA.

Σε υψηλά ποσοστά διατηρήθηκε η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ όταν χρησιμοποιήθηκε PEI σε συνδυασμό με PAMcoAA. Με την πάροδο και τις 8^η ώρας το ποσοστό αυτό μειώνεται στα 285 ppm, συγκέντρωση εμφανώς μεγαλύτερη από αυτήν του control.

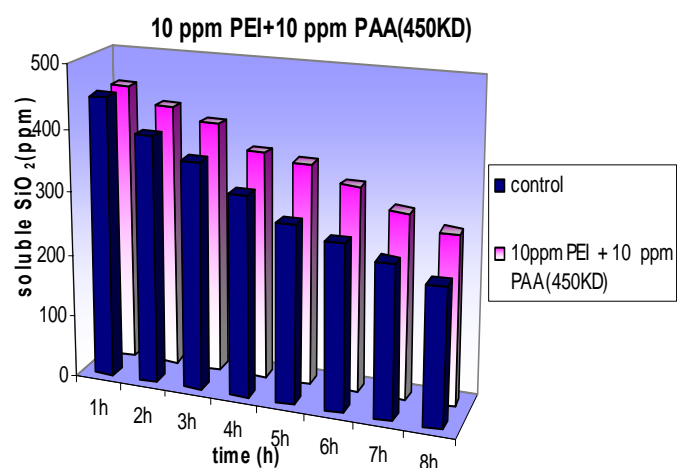
Πίνακας 18: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI παρουσία 10 ppm PAA(2 KDa) και 10 ppm PAA(450 KDa).

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	10 ppm PEI+ 10 ppm PAA(2KD)	10 ppm PEI+ 10 ppm PAA(450KD)
1h	448	419	448
2h	395	402	422
3h	363	406	403
4h	318	393	364
5h	283	369	353
6h	263	327	327
7h	243	308	294
8h	219	278	271



Διάγραμμα B18: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI παρουσία PAA(2KD)

Η συνεργιστική δράση του PAA(2 KDa) με το PEI κρατάει ένα σταθερό ρυθμό τις πέντε πρώτες ώρες ενώ μειώνεται σχετικά απότομα τις επόμενες τρεις. Μια από τις λογικές εξηγήσεις που υπάρχουν είναι η δημιουργία ιζήματος κατά την διάρκεια των πέντε πρώτων ωρών, το οποίο συνεπάγεται την μείωση της συγκεντρώσεως του παρεμποδιστή και του συμπαρεμποδιστή και την δημιουργία συσσωματώματος SiO₂ με τα προαναφερόμενα.

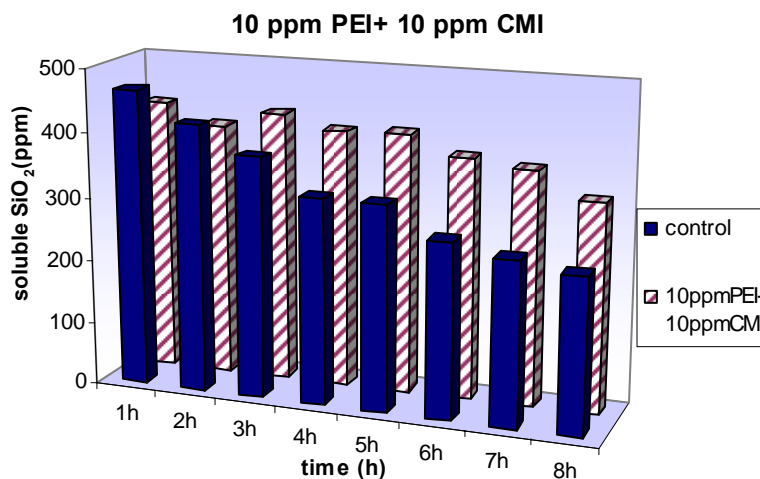


Διάγραμμα B19: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI παρουσία PAA (450 KDa)

Οι τιμές του control κυμαίνονται από 448 μέχρι και τα 219 ppm. Στο διάλυμα με την συνεργιστική δράση PEI+PAA(450KD) τα ποσοστά διαλυτού SiO₂ παραμένουν σε υψηλότερα επίπεδα από το control αλλά υπάρχει μία καθοδική τάση η οποία φτάνει κατά την 8^η ώρα στα 271 ppm διαλυτού SiO₂.

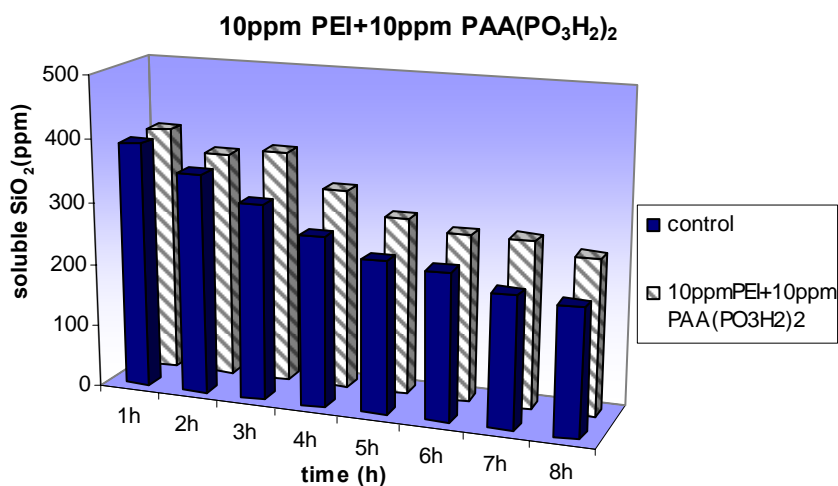
Πίνακας 19: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PEI παρουσία 10 ppm CMI και 10 ppm PAA(PO₃H₂)₂.

Διακύμανση διαλυτότητας/h	Control 1	10 ppm PEI+ 10 ppm CMI	Control 2	10 ppm PEI+ 10 ppm PAA(PO ₃ H ₂) ₂
1h	466	429	392	395
2h	419	399	352	362
3h	377	424	312	373
4h	323	404	270	319
5h	323	407	243	285
6h	275	378	235	267
7h	257	366	210	268
8h	243	327	202	249



Διάγραμμα B20: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI παρουσία CMI

Σε αντίθεση με την σταδιακή μείωση του control το διάλυμα με το PEI και CMI βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα και φτάνει ποσοστό διαλυτοποίησης έως και 81,4% σε σχέση με το control που δεν ξεπερνά το 64,6% κατά την 6^η ώρα. Το CMI σε συνδυασμό με το PEI δημιουργεί μια θολότητα στο διάλυμα αλλά δεν ιζηματοποιεί γι' αυτό και κρατά σε υψηλά επίπεδα την παρεμπόδιση της καταβύθισης του SiO_2 .



Διάγραμμα B21: Συνεργιστική δράση των 10 ppm PEI παρουσία PAA(PO_3H_2)₂

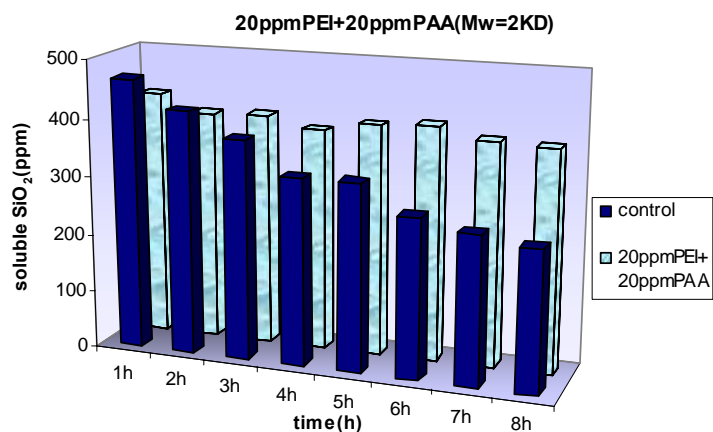
Το ίδιο δεν φαίνεται να συμβαίνει στο PEI και το PAA(PO_3H_2)₂. Ενώ κατά τις τρεις πρώτες ώρες το διαλυτό SiO_2 ήταν σε αυξημένα επίπεδα μετά την πάροδο τις τέταρτης ώρας η εμφάνιση ιζήματος σε συνδυασμό με την μείωση του διαλυτού SiO_2 μείωσαν την απόδοση στα 249 ppm έναντι των 202 ppm του control.

Εντυπωσιακά είναι τα αποτελέσματα της αντίδρασης 20 ppm του παρεμποδιστή PEI και των συμπαραεμποδιστών PAA(Mw=2KD), PAMcoAA και τέλος το CMI.

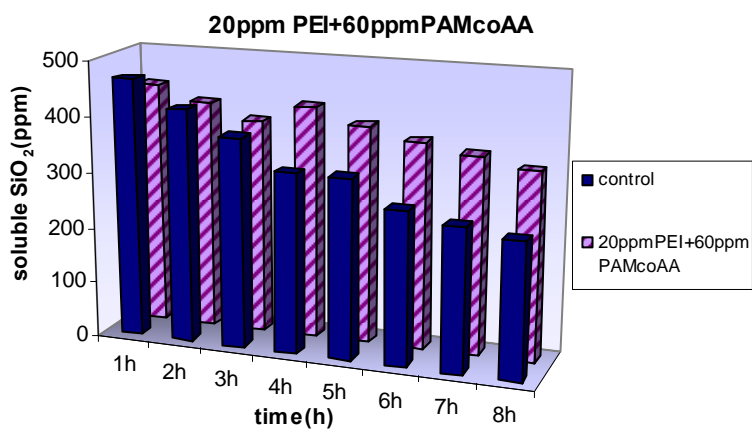
Πίνακας 20: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη PEI παρουσία PAA(2KD), PAAcoAA και CMI

Διακύμανση διαλυτότητας/h	Control 1	20 ppm PEI+ 20 ppm PAA(2KD)	20 ppm PEI+ 60 ppm PAMcoAA	Control 2	20 ppm PEI+ 20 ppm CMI
1h	466	424	439	448	418
2h	419	395	414	395	406
3h	377	400	386	363	381
4h	323	381	418	318	384
5h	323	397	392	283	360
6h	275	402	371	263	366
7h	257	385	355	243	366
8h	243	382	337	219	351

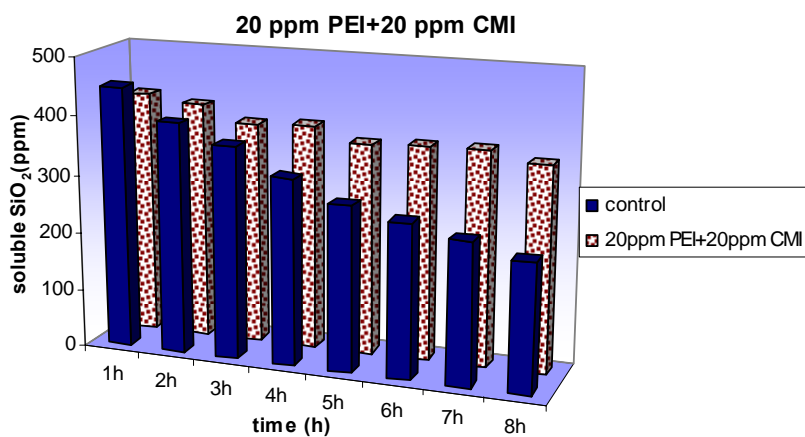
Αναλυτικότερα το SiO₂ παρέμεινε διαλυτό σε ποσοστό 76,4% στο διάλυμα με το PEI και το PAA έναντι του διαλύματος του control που την όγδοη ώρα έφτασε μόλις το 48,6%. Το PEI σε συνδυασμό με το PAAcoAA είχε εξίσου καλή παρεμπόδιση, αφού το διάλυμα που περιείχε και τα δύο κατά την διάρκεια της έκτης ώρας είχε διαλυτό SiO₂ 371 ppm έναντι των 275 ppm του διαλύματος του control. Η παρεμπόδιση της καταβύθισης του SiO₂ συνεχίστηκε και τις επόμενες ώρες, αλλά με μειωτικές τάσεις. Αυτό οφείλεται στην δημιουργία ιζήματος μεταξύ των παρεμποδιστών και του SiO₂ όποτε αυτόματα μειώνεται και η ποσότητα των παρεμποδιστών στο διάλυμα. Το ίδιο δεν φαίνεται να ισχύει στην περίπτωση του ‘πρασίνου’ χημικού πρόσθετου CMI. Η διαφορά του διαλυτού SiO₂ ανάμεσα στα διαλύματα με και χωρίς παρεμποδιστές παραμένει μεγάλη και στο τέλος των μετρήσεων, δηλαδή την όγδοη ώρα το διαλυτό SiO₂ αγγίζει την τιμή των 351 ppm έναντι του 219 ppm του διαλύματος του control.



Διάγραμμα B22:Αύξηση διαλυτού SiO₂ παρουσία 20 ppm PEI και 20 ppm PAA(2KD)

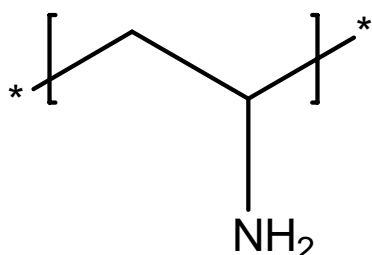


Διάγραμμα B23:Αύξηση διαλυτού SiO₂ παρουσία 20 ppm PEI και 60 ppm PAAcoAA



Διάγραμμα B24:Αύξηση διαλυτού SiO₂ παρουσία 20 ppm PEI και 20 ppm CMI

1.2 Polyallylamine hydrochloride (PALAM)



Εικόνα 9: PALAM

Το PALAM (Εικόνα 9) παρασκευάζεται από την εταιρία Sigma-Aldrich και διατίθεται στο εμπόριο σε γραμμική διευθέτηση. Το PALAM βρίσκεται σε στερεή μορφή και το μοριακό του βάρος φτάνει περίπου τα 15 KD. Το θετικό του

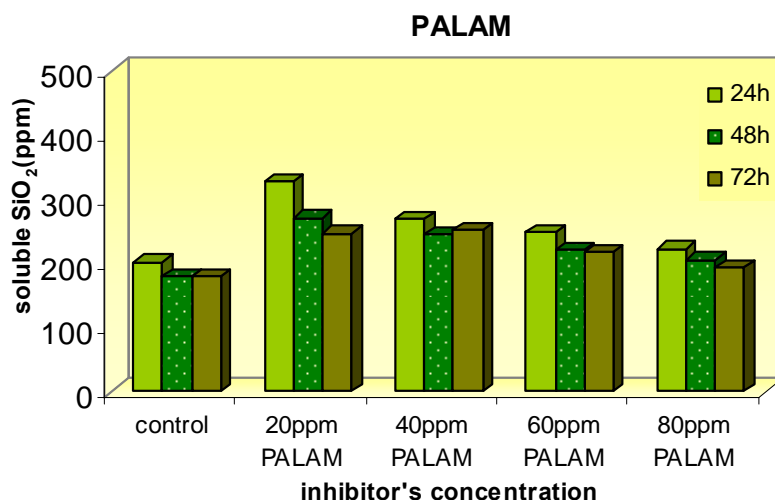
φορτίο σε αντίθεση με το PEI βρίσκεται μόνο σε πρωτοταγείς αμίνες, γεγονός που το κατατάσσει στην μέτρια πυκνότητα φορτίου και οι δεσμοί που χωρίζουν τις αμινομάδες είναι 4.

Το PALAM χρησιμοποιείται στην βιοχημεία σε συνδυασμό με άλλα πολυμερή γιατί εμφανίζει δυνατότητα αφομοίωσης τους και μετέπειτα ελεγχόμενη από pH ένταξη τους στα κύτταρα. [35] Αλλή μια χρήση του PALAM είναι η ιδιότητα του σαν gel να αλληλεπιδρά με διάφορα άλατα και να σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα. Η αλληλεπίδραση είναι πιο ισχυρή με τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, εξαιτίας των αμινομάδων που υπάρχουν στο πολυμερές.

Αρχικά δοκιμάστηκε ο παρεμποδιστής σε πειράματα μακράς διάρκειας 24, 48, 72 h. Από τις πρώτες 24 h φάνηκε πως το PALAM ήταν ικανός να παρεμποδίσει την καταβύθιση του κolloειδούς SiO₂. Το διάλυμα του control μετά την πρώτη μέτρηση φτάνει τα 202 ppm διαλυτού SiO₂ ενώ όταν στο διάλυμα προστίθενται 20 ppm PALAM το διαλυτό SiO₂ φτάνει τα 327 ppm. Η παρεμποδιστική του ικανότητα μειώνεται καθώς η ποσότητα του PALAM αυξάνει, όμως συνεχίζει να βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα σε σχέση με το διάλυμα του control. Στην δεύτερη μέτρηση στο διάλυμα με τα 20 ppm PALAM το ποσοστό του διαλυτού SiO₂ μειώνεται στο 54% για να καταλήξει το τρίτο 24h στο 49,2% του διαλυτού SiO₂.

Πίνακας 21: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20,40, 60, 80 ppm PALAM

	control	20 ppm PALAM	40 ppm PALAM	60 ppm PALAM	80 ppm PALAM
24h	202	327	268	248	223
48h	179	270	245	221	206
72h	179	246	252	217	193

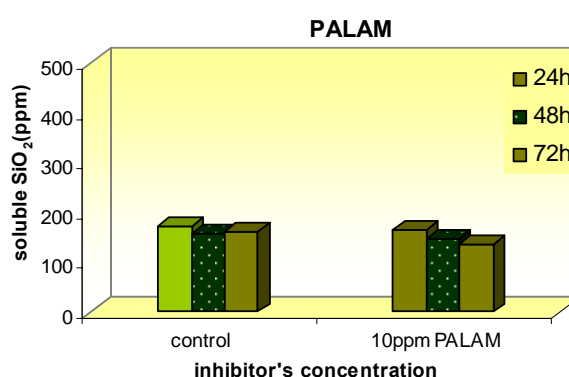


Διάγραμμα B25: Παρεμποδιστική δράση του PALAM σε 24-48-72 h

Στην συνέχεια δοκιμάστηκε μικρότερη ποσότητα PALAM για να διαπιστωθεί εάν η παρεμποδιστική του ικανότητα είναι πιο μεγάλη, γεγονός που φανερώθηκε στα προηγούμενα πειράματα με το PEI. Ο στόχος ήταν η μείωση της ποσότητας του παρεμποδιστή με παράλληλη αύξηση της παρεμποδιστικής του ικανότητας και κατά συνέπεια η εξοικονόμηση του χημικού πρόσθετου. Όμως τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν πως αυτό δεν ήταν εφικτό και το ποσοστό του διαλυτού SiO₂ δεν ξεπέρασε ούτε το διαλυτό SiO₂ του διαλύματος της αναφοράς.

Πίνακας 22: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 10 ppm PALAM

	control	10 ppm PALAM
24h	173	165
48h	158	146
72h	161	136

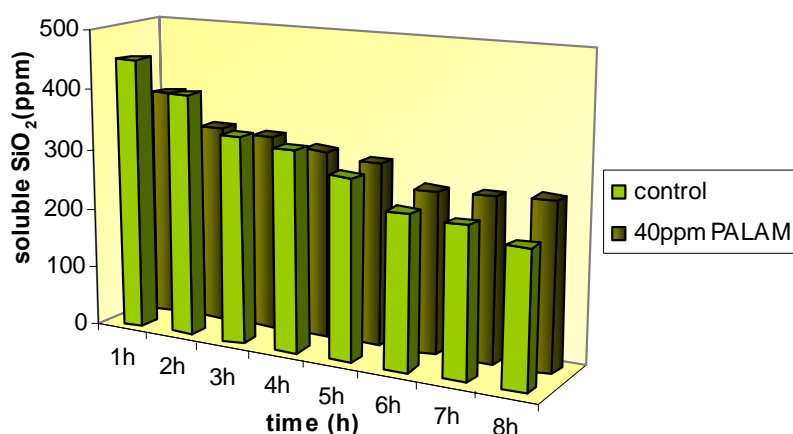
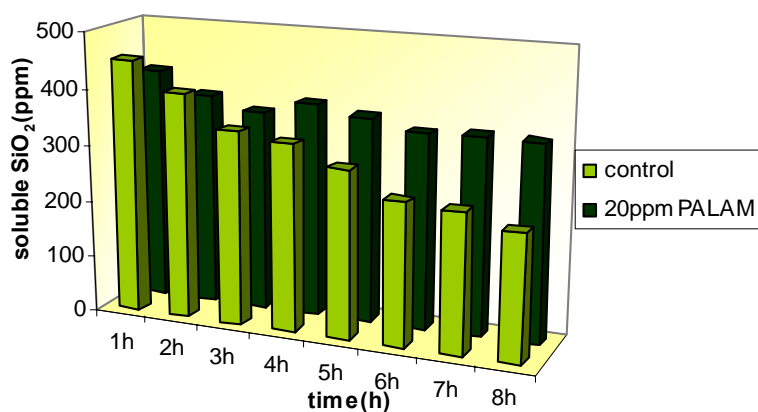


Διάγραμμα B26: Παρεμποδιστική δράση των 10 ppm PALAM σε 24-48-72 h

Κατόπιν εξετάστηκε η παρεμπόδιση των πρώτων οχτώ ωρών στις καλύτερες δόσεις του παρεμποδιστή.

Πίνακας 23: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 20 και 40 ppm PALAM κατά τις πρώτες 8h

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	20 ppm PALAM	40 ppm PALAM
1h	450	413	381
2h	400	378	330
3h	342	355	326
4h	330	378	311
5h	297	363	301
6h	252	345	267
7h	246	349	270
8h	224	347	275



Διαγράμματα B27&B28: Αύξηση της παρεμποδιστικής δράσης των 10 ppm PALAM, σε αντίθεση με τα 40 ppm που παρατηρείται μείωση της

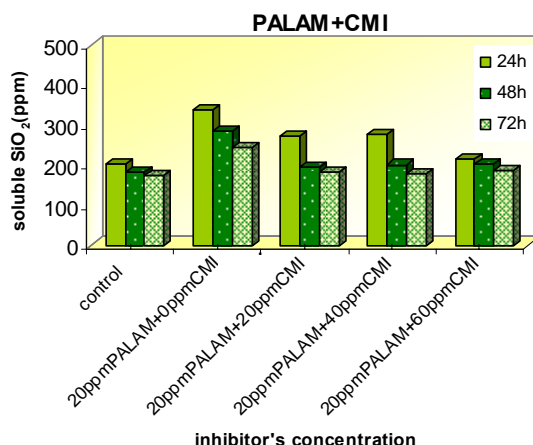
Όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα 27&28 το διάλυμα του control έχει μια καθοδική τάση η οποία φτάνει την 8^η ώρα στα 224 ppm διαλυτού SiO₂. Σε αντίθεση, το διάλυμα που περιέχει 20 ppm PALAM εμφανίζει σταθερότητα με αποτέλεσμα τα διαλυτά πυριτικά να παραμένουν στα 347 ppm μετά την πάροδο και της όγδοης ώρας. Τότε παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης του διαλυτού SiO₂ περί τα 69,4% έναντι του διαλύματος του control με ποσοστό 44,8%. Αύξηση της δόσης του PALAM στα 40 ppm, δεν επιφέρει καμία σταθεροποίηση των διαλυτών πυριτικών σε σχέση με το control.

1.2.1 Συνέργεια του PALAM με αρνητικά φορτισμένα μακρομόρια σε πειράματα μακράς διάρκειας.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα παρεμπόδισης με το PALAM ήταν ικανοποιητικά όμως η παρουσία ιζήματος SiO₂ κατά την διάρκεια των πειραμάτων οδήγησε στην αναζήτηση συνεργειών με ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες, προκειμένου να εξουδετερωθεί μερικώς το κατιοντικό φορτίο του PALAM. Στην συνέργεια αυτή προστέθηκαν οι καλύτεροι συμπαρεμποδιστές βάση την απόδοση τους από τα πειράματα συνέργειας με το PEI. Στα παρακάτω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ανιοντικών πολυμερών (από 20 ppm μέχρι και 60 ppm), που ήταν το CMI (παράγωγο της φρουκτόζης), το πολυακρυλικό οξύ (PAA) με μοριακό βάρος ~2 KDa, το PCH και τέλος το PAMcoAA.

Πίνακας 24: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 PALAM και διαφορετικές δόσεις συμπαρεμποδιστή CMI

	control	20 ppm PALAM+ 0ppm CMI	20 ppm PALAM+ 20ppmCMI	20 ppm PALAM+ 40ppm CMI	20 ppm PALAM+ 60ppmCMI
24h	204	336	274	276	216
48h	182	286	195	201	202
72h	175	243	184	177	188



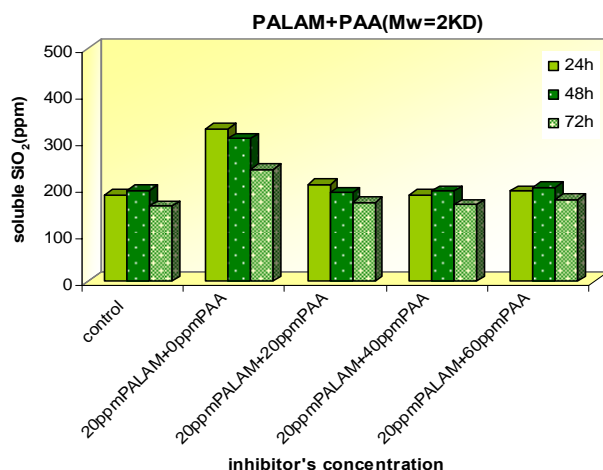
Διάγραμμα B29:Μείωση της παρεμποδιστικής δράσης των 20 ppm PALAM παρουσία CMI

Το PALAM σε συνδυασμό με το CMI δεν έχει τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Το διαλυτό SiO_2 δεν ξεπερνά την τιμές των 276 ppm σε σχέση με τα 336 ppm του παρεμποδιστή χωρίς παρουσία συνέργειας. Το θετικό σε αυτήν την περίπτωση είναι η έντονη θολότητα του διαλύματος παρουσία CMI, χωρίς όμως την καταβύθιση ιζήματος.

Τα αποτελέσματα δεν είναι επίσης θετικά στην περίπτωση του PALAM σε συνδυασμό με το PAA ($M_w = 2 \text{ KDa}$). Το ποσοστό ανάκτησης του διαλυτού SiO_2 δεν ξεπερνά τα 41,6% σε σχέση με το παρεμποδιστή μόνο του που φτάνει τα 65,4%.

Πίνακας 25: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 20 PALAM και διαφορετικές δόσεις συμπαρεμποδιστή PAA

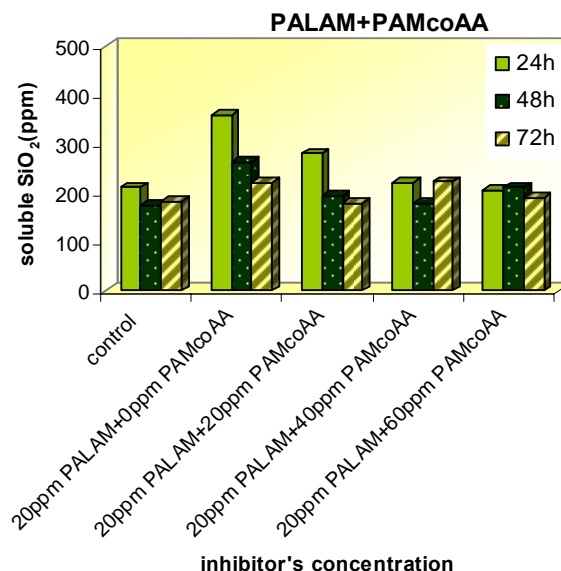
	control	20 ppm PALAM+0ppm PAA	20 ppm PALAM+20ppm PAA	20 ppm PALAM+40ppm PAA	20 ppm PALAM+60ppm PAA
24h	186	327	208	186	193
48h	195	307	190	194	202
72h	161	241	169	164	175



Διάγραμμα B29:Μείωση της παρεμποδιστικής δράσης των 20 ppm PALAM παρουσία PAA

Πίνακας 26: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 PALAM και διαφορετικές δόσεις συμπαρεμποδιστή PAMcoAA

	control	20 ppm PALAM+ 0ppm PAMcoAA	20 ppm PALAM+ 20ppm PAMcoAA	20 ppm PALAM+ 40ppm PAMcoAA	20 ppm PALAM+ 60ppm PAMcoAA
24h	212	360	281	221	206
48h	175	264	193	179	212
72h	183	221	179	223	191



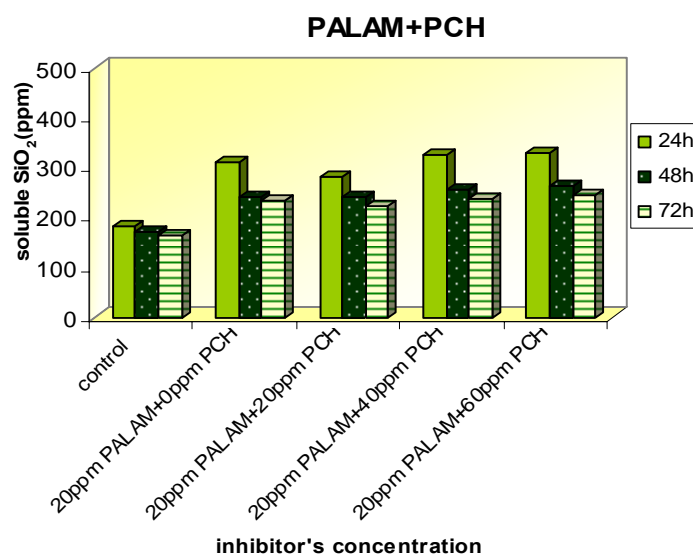
Διάγραμμα B30:Μείωση της παρεμποδιστικής δράσης των 20 ppm PALAM παρουσία PAMcoAA

Η προσθήκη 20 ppm PALAM μαζί με 20 ppm PAMcoAA διατηρεί 281 ppm διαλυτού SiO₂ μετά από 24h. Το διαλυτό SiO₂ μειώνεται σταδιακά στα 221 και 206 ppm μετά την πάροδο 48 h και 72 h αντίστοιχως. Είναι φανερό ότι το μακρομόριο του PAMcoAA εμποδίζει την δράση του PALAM και μειώνει την απόδοση του κατά 16%. Επίσης η παρουσία ιζήματος μετά την ρύθμιση του pH φανερώνει πως η συνέργεια αυτή δεν εκτέλεσε τον στόχο της.

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το PCH σε συνέργεια με το PALAM. Όταν προστέθηκαν στο διάλυμα των 20 ppm PALAM τα 20 ppm CMI το ποσοστό ανάκτησης δεν ξεπέρασε την ποσότητα του διαλυτού SiO₂ στο διάλυμα με το παρεμποδιστή. Όμως όταν αυξήθηκε η δόση του PCH στα 40 και 60 ppm το διαλυτό SiO₂ διατηρήθηκε στα 326 και 327 ppm αντίστοιχα, δηλαδή 144 ppm περισσότερα από το διάλυμα του control.

Πίνακας 27: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 20 PALAM και διαφορετικές δόσεις συμπαρεμποδιστή PCH

	control	20 ppm PALAM+ 0ppm PCH	20 ppm PALAM+ 20ppm PCH	20 ppm PALAM+ 40ppm PCH	20 ppm PALAM+ 60ppm PCH
24h	183	309	282	326	327
48h	170	241	241	254	263
72h	165	232	224	238	243



Διάγραμμα B31: Αύξηση της παρεμποδιστικής δράσης των 20 ppm PALAM παρουσία 40, 60 ppm PCH

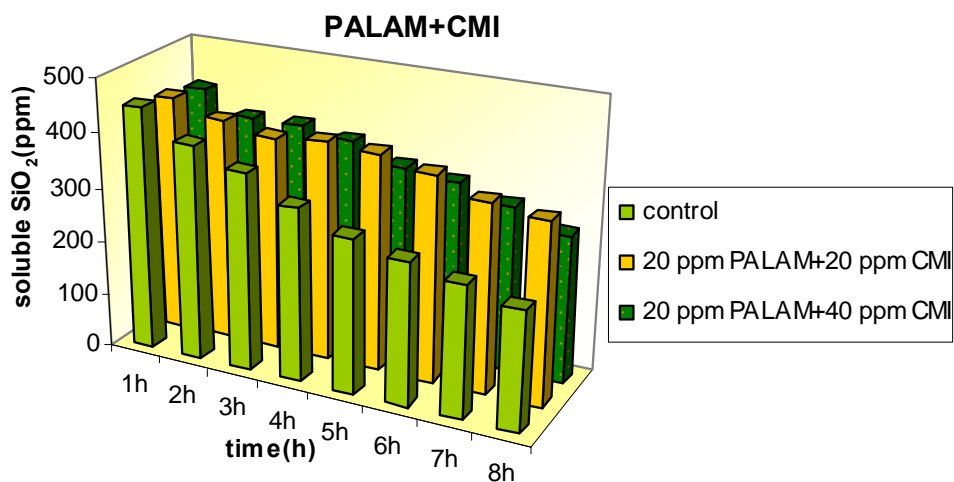
1.2.2 Συνέργεια του PALAM με τους ανιοντικούς πολυηλεκτρολύτες σε πειράματα βραχείας διάρκειας.

Επειδή το συμπολυμερές του CMI σε συνδυασμό με το PALAM παρεμπόδιζε το σχηματισμό ιζήματος και αύξησε τα επίπεδα του διαλυτού SiO_2 , μελετήθηκε η συνεργιστική δράση του τις πρώτες οχτώ ώρες της αντίδρασης. Οι ποσότητες του παρεμποδιστή έμειναν σταθερές στα 20 ppm ενώ προστέθηκαν σε αυτόν 20 και 40 ppm CMI. Μέχρι και την τέταρτη ώρα το διαλυτό SiO_2 παραμένει σε υψηλά επίπεδα, όμως μετά την πάροδο και της πέμπτης ώρας τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται. Το διάλυμα με τα 20 ppm PALAM και τα 20 ppm CMI σταθεροποιεί το διαλυτό

SiO₂ σε ποσοστό μέχρι και 22,8% πάνω από το διαλυτό SiO₂ του διαλύματος του control, ενώ το διάλυμα με τα 40 ppm CMI μειώνει σταδιακά την απόδοση του.

Πίνακας 28: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 PALAM και 20, 40 ppm CMI

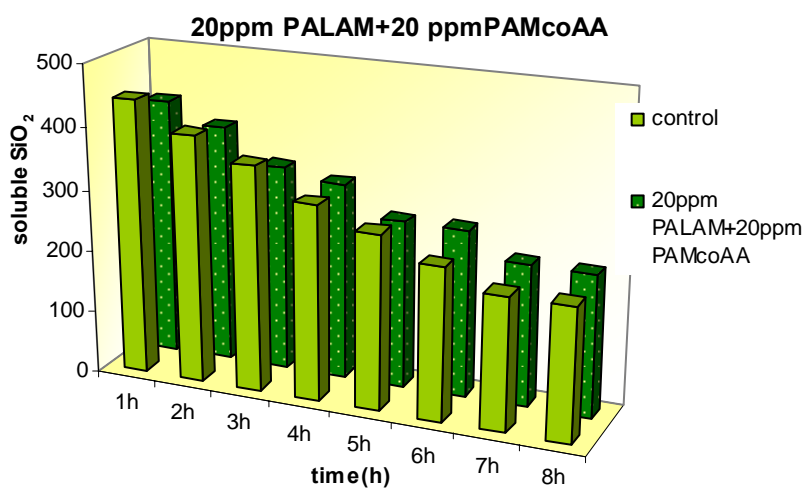
Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	20 ppm PALAM	20 ppm PALAM+ 20 ppm CMI	20 ppm PALAM+ 40ppm CMI
1h	448	381	435	424
2h	395	330	410	385
3h	363	326	393	386
4h	318	311	403	373
5h	283	301	397	341
6h	263	267	378	329
7h	243	270	347	304
8h	219	275	333	270



Διάγραμμα B32: Μείωση της παρεμποδιστικής δράσης των 20 ppm PALAM παρουσία 40 ppm CMI, σε αντίθεση με την αύξηση που επιφέρουν τα 20 ppm CMI

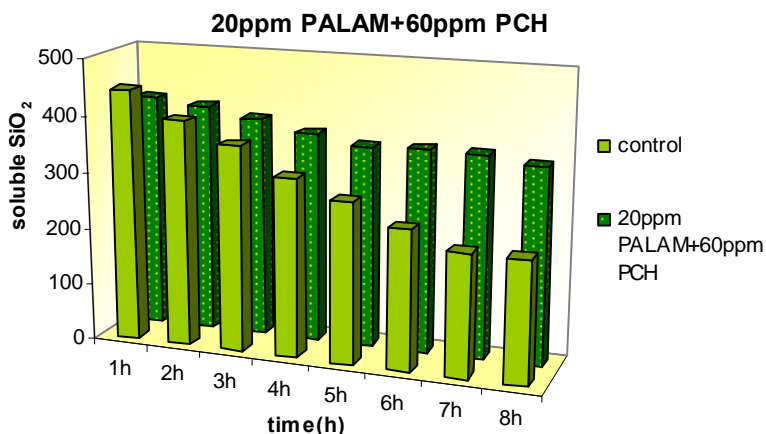
Πίνακας 29: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη 20 ppm PALAM και 20 ppm PAAcoAA, 60 ppm PCH κατά τις πρώτες 8h.

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	20 ppm PALAM+20ppm PAAcoAA	20 ppm PALAM+ 60 ppm PCH
1h	444	417	413
2h	399	386	404
3h	363	333	388
4h	315	318	370
5h	283	271	355
6h	246	270	358
7h	216	230	356
8h	216	228	345



Διάγραμμα B33:Παρεμποδιστική δράση του PALAM παρουσία PAMcoAA

Όπως ήταν αναμενόμενο και από τα long term πειράματα(διάγραμμα B30) η παρεμποδιστική δράση του PALAM με συμπαραμποδιστή το PAMcoAA μειώνεται σταδιακά και μετά το πέρασμα της 8^{ης} ώρας φτάνει στα ίδια επίπεδα διαλυτού SiO₂ με το διάλυμα αναφοράς.

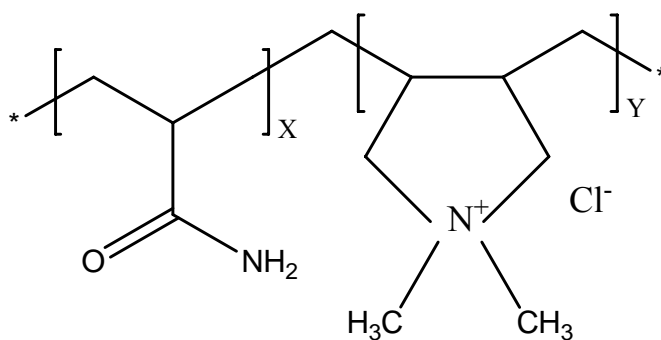


Διάγραμμα B34:Παρεμποδιστική δράση του PALAM παρουσία PCH

Σε αντίθεση με το παραπάνω πείραμα(PAMcoAA) η συνεργιστική δράση του PALAM με το PCH αυξάνει την παρεμποδιστική δράση του και καταφέρνει να διατηρήσει το διαλυτό SiO₂ στα 345 ppm μετά την πάροδο της 8^{ης} ώρας έναντι των 216 ppm διαλυτό SiO₂ του διαλύματος αναφοράς.

1.3Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PAMALAM)

Το PAMALAM(Εικόνα 9) αποτελείται από ουδέτερες αμιδικές ομάδες και τεταρτοταγείς αμίνες (ammonium) σε διαλλυλδιμεθυλικούς δεσμούς. Ανάμεσα στις αμίνες που φορτίζονται θετικά μεσολαβούν κατά μέσο όρο 9 δεσμοί, γεγονός που το κάνουν να έχει μικρή πυκνότητα φορτίου. Έχει μοριακό βάρος 50 KD και αποτελείται από 45% wt diallyldimethylammonium chloride και 55% ακρυλαμίδιο. Το PAMALAM προμηθεύτηκε από την εταιρία Sigma-Aldrich.

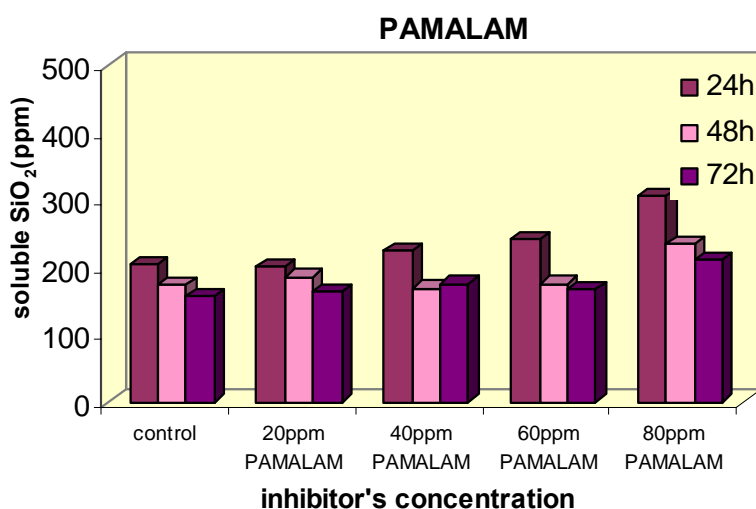


Εικόνα 10:PAMALAM

Το PAMALAM προστέθηκε σε πειράματα long term, δηλαδή έγιναν μετρήσεις τα τρία πρώτα εικοσιτετράωρα και short term, δηλαδή έγιναν μετρήσεις κατά τις 8 πρώτες ώρες. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ήταν αναλογικές με τα προηγούμενα πειράματα και περιορίστηκαν στα 20, 40, 60, και 80 ppm PAMALAM. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο πίνακα 30 και στο διάγραμμα 35.

Πίνακας 30: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 20,40, 60, 80 ppm PAMALAM

	control	20 ppm PAMALAM	40 ppm PAMALAM	60 ppm PAMALAM	80 ppm PAMALAM
24h	205	201	224	241	307
48h	175	186	169	176	235
72h	158	165	176	166	210



Διάγραμμα B35: Αύξηση του διαλυτού SiO_2 αυξανόμενης της δόσης του PAMALAM

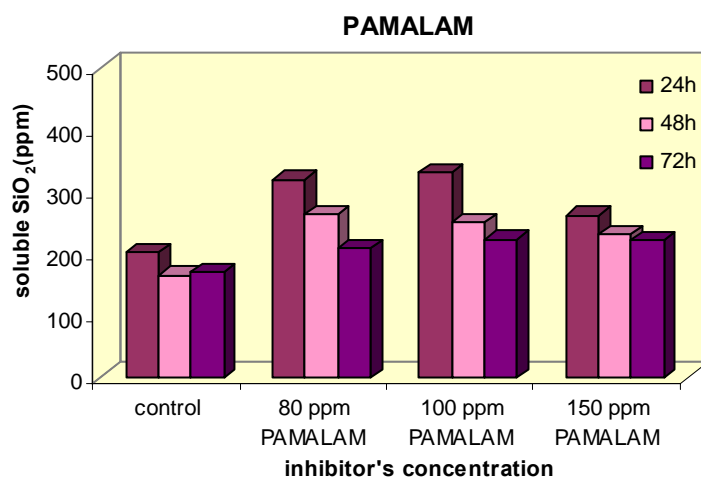
Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα(B35) διαπιστώνεται πως όσο η δόση του παρεμποδιστή αυξάνεται τόσο μεγαλώνει και η παρεμποδιστική του δράση. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην μειωμένη πυκνότητα φορτίου του και την ανάγκη του παρεμποδιστή για περισσότερα θετικά φορτία μέσα στο διάλυμα SiO_2 . Συνεπώς μια αύξηση στην συγκέντρωση του παρεμποδιστή μπορεί να διατηρήσει τα ποσοστά του διαλυτού SiO_2 σε υψηλά επίπεδα. Τα παραπάνω επιβεβαιώνει το διάλυμα με τα 80 ppm PAMALAM όπου διατηρεί στα 307 ppm το διαλυτό SiO_2 σε σχέση το διάλυμα του control που το διαλυτό SiO_2 δεν ξεπερνά τα 205 ppm και των υπολοίπων

διαλυμάτων με 20, 40, 60 ppm PAMALAM που φτάνουν στα 201, 224, 241 ppm αντίστοιχα τις πρώτες 24h.

Για τον λόγο αυτό έγιναν πειράματα με αυξημένη την συγκέντρωση του παρεμποδιστή στο διάλυμα. Αυτήν την φορά χρησιμοποιήθηκαν 80, 100 και 150 ppm PAMALAM και έγιναν μετρήσεις στις 24, 48, 72 h.

Πίνακας 31: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 80, 100, 150 ppm PAMALAM

	control	80 ppm PAMALAM	100 ppm PAMALAM	150 ppm PAMALAM
24h	201	319	330	261
48h	165	264	249	231
72h	169	208	223	221



Διάγραμμα B36: Αύξηση του διαλυτού SiO_2 αυξανόμενης της δόσης του PAMALAM και μείωση του παρουςία 150 ppm PAMALAM

Τα αποτελέσματα(διάγραμμα B36) φάνηκαν να επιβεβαιώνουν την παραπάνω συλλογιστική. Το διάλυμα με την προσθήκη 100 ppm PAMALAM διατήρησε το διαλυτό SiO_2 στα 330 ppm, σε αντίθεση με το διάλυμα του control, το οποίο έφτασε τα 201 ppm διαλυτού SiO_2 . Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα διαλύματα ήταν διαυγή κατά το πρώτο εικοσιτετράωρο ενώ μετά τις 48 h υπήρχε ένα θόλωμα αυξανόμενο με την αύξηση της δόσης.

Όταν προστέθηκαν 150 ppm PAMALAM στο διάλυμα η απόδοση του παρεμποδιστή μειώθηκε σε σχέση με τις υπόλοιπες δόσεις αλλά ήταν και πάλι αυξημένο σε σχέση με το διαλυτό SiO_2 στο διάλυμα του control.

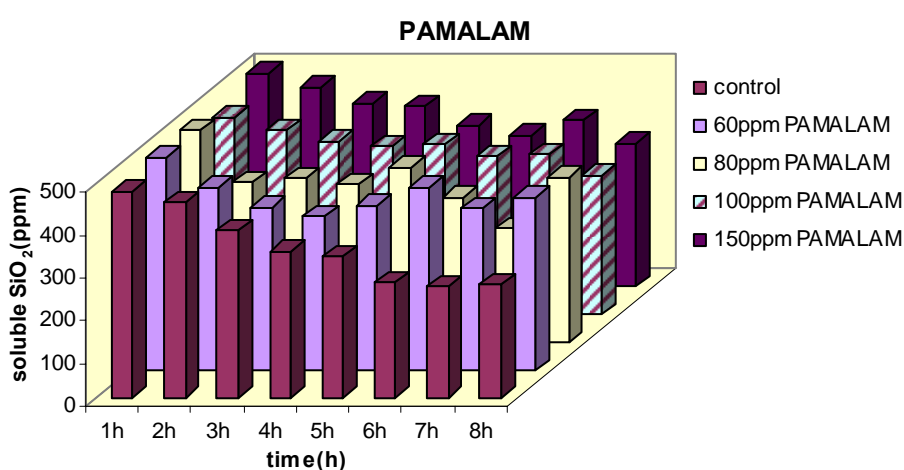
Η δυσκολία του πειράματος αυτού ήταν η επίπονη διαδικασία του φιλτραρίσματος του δείγματος για να γίνει η μέτρηση. Αυτό προφανώς οφείλεται στο σχηματισμό σωματιδίων SiO_2 διαμέτρου μεγαλύτερης από την διάμετρο του φίλτρου, δηλαδή μεγαλύτερη από 0,45 μm .

1.3.1 Παρεμποδιστική δράση του PAMALAM σε πειράματα βραχείας διάρκειας.

Όπως προαναφέρθηκε έγιναν και πειράματα short term, δηλαδή τις 8 πρώτες ώρες. Οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 60, 80, 100 και 150 ppm PAMALAM. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω πίνακα B30.

Πίνακας 32: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 60, 80, 100, 150 ppm PAMALAM κατά τις πρώτες 8 ώρες του πειράματος

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	60ppm PAMALAM	80ppm PAMALAM	100ppm PAMALAM	150ppm PAMALAM
1h	483	498	496	462	500
2h	457	428	374	430	467
3h	391	381	384	404	429
4h	342	360	370	393	421
5h	330	384	408	397	378
6h	270	426	338	370	353
7h	261	378	267	375	389
8h	265	403	385	325	336



Διάγραμμα B37: Παρεμποδιστική δράση του PAMALAM τις πρώτες οχτώ ώρες.

Κατά την διάρκεια των οχτώ ωρών στο διάλυμα του control μειώνεται σταδιακά το διαλυτό SiO_2 . Όλα τα διαλύματα ξεκινούν την πρώτη ώρα με ποσοστό διαλυτού SiO_2 περίπου στα 490 ppm, ενώ με την πάροδο του χρόνου μειώνεται. Το διάλυμα με τα 60 ppm PAMALAM φαίνεται να σταθεροποιεί το διαλυτό SiO_2 σε υψηλά ποσοστά καθώς επίσης και το διάλυμα με τα 80 ppm. Ενώ όμως το short term πείραμα δείχνει ότι τα παραπάνω διαλύματα έχουν την πιο παρεμποδιστική δράση, το διάλυμα με τα 100 ppm PAMALAM είναι αυτό που καταφέρνει να σταθεροποιήσει και να διατηρήσει το διαλυτό SiO_2 στα 325 ppm και μετά την πάροδο των 24 h. Σημαντικό πλεονέκτημα του παρεμποδιστή θεωρήθηκε επίσης η διαύγεια των διαλυμάτων που τον περιείχαν.

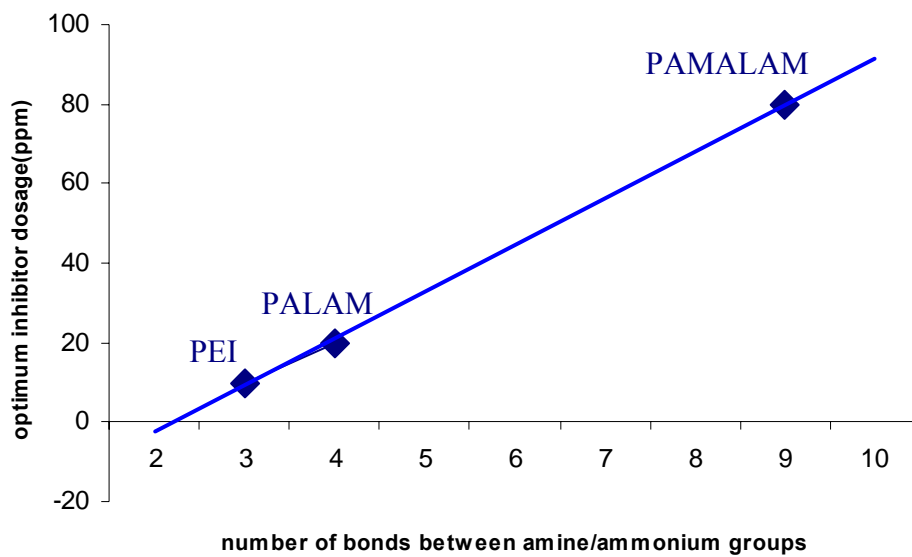
Η ύπαρξη πολλών σωματιδίων και έντονου θολώματος επέδρασαν αρνητικά στην συνέχεια των πειραμάτων, αφού το αναγκαίο φιλτράρισμα ήταν μια επίπονη διαδικασία. Τα πειράματα απαιτούσαν συγκεκριμένο χρόνο εφαρμογής ώστε να εξασφαλιστεί σε ελάχιστο ποσοστό το ανθρώπινο σφάλμα. Με την διαδικασία αυτή ο απαιτούμενος χρόνος ξεπέρναγε κατά πολύ τα όρια των σφαλμάτων με αποτέλεσμα να υπάρχουν αποκλίσεις από τις μετρήσεις. Εκτός του χρόνου ως μειονέκτημα θεωρήθηκε και η χρήση πολλών φίλτρων για το καθάρισμα των δειγμάτων και συνεπώς την αύξηση του κόστους του πειράματος. Για τους παραπάνω λόγους δεν συνεχίστηκε η χρήση του παρεμποδιστή.

Συμπεράσματα 1^{ου} Κεφαλαίου

Με την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου των πειραμάτων βγήκαν κάποια σημαντικά συμπεράσματα, τα οποία βοήθησαν να κατανοηθεί παραπάνω ο μηχανισμός της παρεμπόδισης. Επιγραμματικά αναφέρονται τα παρακάτω:

1. Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φιλικές προς το περιβάλλον και ταυτοχρόνως αρκετά οικονομικές, εάν συγκριθούν με άλλα περιβαλλοντικά πρόσθετα όπως τα PAMAM. Τα δενδριμερή PAMAM είχαν εξαιρετικά αποτελέσματα, όμως το οικονομικό τους κόστος ήταν αρκετά μεγάλο για να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά στην βιομηχανία.
2. Αυτό που παρατηρείται είναι η μείωση του διαλυτού SiO_2 , ακόμα και αν στην αντίδραση πολυμερισμού έχει επέμβει ένας παρεμποδιστής. Δηλαδή η ιδιότητα του είναι να καθυστερήσει την αντίδραση αυτή. Η χρήση των PEI, PALAM και PAMALAM κατάφερε να διατηρήσει σε υψηλό ποσοστό το διαλυτό SiO_2 από το πρώτο κιόλας 24ωρο.
3. 10 ppm PEI ήταν αρκετά να παρεμποδίσουν σε ποσοστό 55% αφήνοντας 275 ppm διαλυτού SiO_2 στο διάλυμα. Τα 20 ppm PALAM εμφάνισε μεγαλύτερη παρεμπόδιση στον πολυμερισμό του διοξειδίου του πυριτίου σε ποσοστό 65%, διατηρώντας 327 ppm διαλυτού SiO_2 . Το PAMALAM σε χαμηλές δόσεις (20,40,60) δεν έχει καλή παρεμποδιστική ικανότητα όμως με την αύξηση της δόσης του στα 80 ppm το διαλυτό SiO_2 συντηρείται σε ποσοστό 55%.
4. Η υψηλή παρεμπόδιση συνήθως συνοδεύεται από σχηματισμό σωματιδίων που άλλοτε παρέμεναν διεσπαρμένα και άλλοτε σχημάτιζαν ίζημα. Μετά από προσθήκη ανιοντικών πολυηλεκτρολυτών και μείωση ή εξάλειψη αυτού του ιζήματος, μπορεί να καταλήξει κανείς στο συμπέρασμα ότι η 'υπερφόρτωση' θετικού φορτίου δρα αρνητικά στην παρεμπόδιση και οδηγεί στην καταβύθιση νέων ιζημάτων, πιθανών συμπλόκων παρεμποδιστή-πυριτικών.
5. Η πυκνότητα φορτίου παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση. Το PEI έχει την μεγαλύτερη θετική πυκνότητα φορτίου, για αυτό και είναι αρκετή η δόση των 10 ppm να παρεμποδίσει σε υψηλό ποσοστό την αντίδραση πολυμερισμού. Το PALAM έχει μικρότερη πυκνότητα φορτίου από το PEI και χρειάζεται μεγαλύτερη δόση για να παρεμποδίσει με

επιτυχία την αντίδραση πολυμερισμού. Το PAMALAM έχει την μικρότερη πυκνότητα φορτίου από τους υπόλοιπους δύο παρεμποδιστές και απαιτεί για την παρεμπόδιση της αντίδρασης πολυμερισμού ακόμη μεγαλύτερη δόση, που αγγίζει τα 80 ppm. Εάν συσχετιστεί η πυκνότητα φορτίου με τους δεσμούς που υπάρχουν ανάμεσα στις θετικά φορτισμένες ομάδες αμίνης/αμμωνίου, προκύπτει μια γραμμική εξίσωση που συνδεεί την πυκνότητα φορτίου και την ιδανική δόση για την παρεμπόδιση. Σχηματικά φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Διάγραμμα B38:Εξάρτηση της ιδανικής δόσης του παρεμποδιστή από δομή των πολυμερών παρεμποδιστών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. Χρήση διπολικών μακρομορίων για την παρεμπόδιση καταβύθισης του SiO₂

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε αναφορά στην χρησιμοποίηση των πολυαμιδικών κατιοντικών μακρομορίων για την παρεμπόδιση της καταβύθισης του SiO₂. Το μειονέκτημα των πειραμάτων αυτών ήταν η δημιουργία ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κατιοντικών πολυμερών και του ανιοντικού SiO₂. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ιζημάτων που εμπεριείχαν τον παρεμποδιστή. Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού ήταν η χρήση ανιοντικών πολυμερών, ώστε το αρνητικό τους φορτίο να εξουδετερώσει μερικώς το θετικό φορτίο των παρεμποδιστών και κατά συνέπεια να «ανακουφίσει» την τάση δημιουργίας του ιζήματος μεταξύ κατιοντικών μακρομορίων - SiO₂.

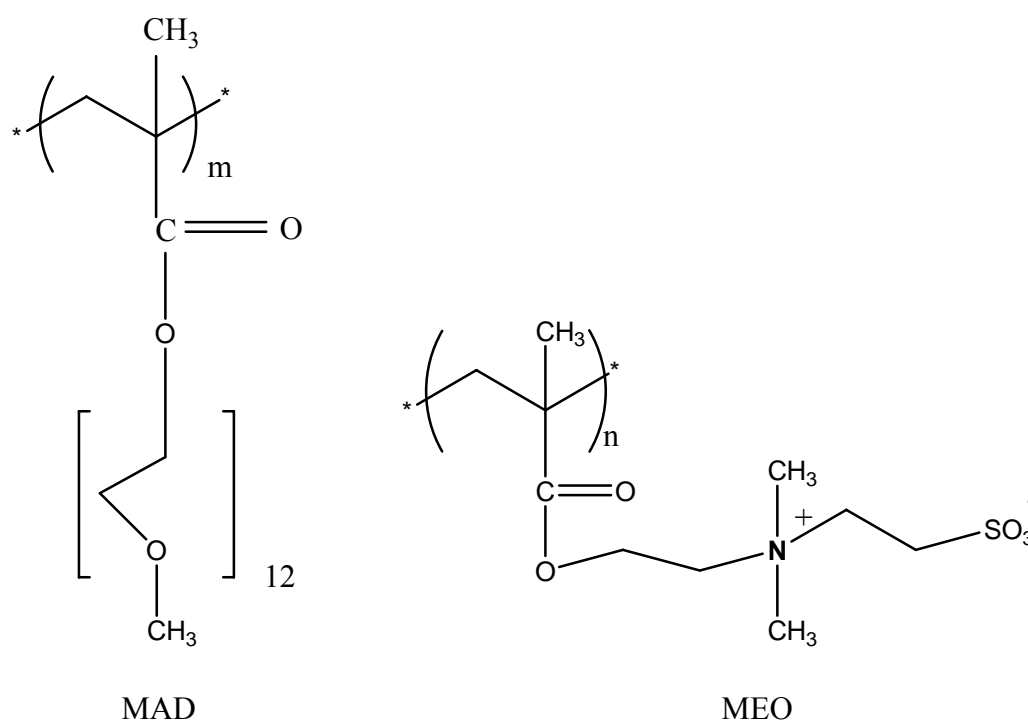
Ακολουθώντας το σκεπτικό αυτό στα παρακάτω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή τα οποία είχαν στην ίδια ή διαφορετική δομική μονάδα τους αρνητικά και θετικά ιόντα. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η χρήση δύο διαφορετικών προσθέτων στο διάλυμα και μειώνεται έτσι το κόστος παραγωγής. Τα πολυμερή αυτά λέγονται zwitter ions και περιέχουν διαφορετικό ποσοστό αρνητικών ή θετικών φορτίων στην ίδια ή διαφορετική δομική μονάδα. Αυτά παρασκευάστηκαν σε εργαστήρια του Πανεπιστημίου Κρήτης σε συνεργασία με το τμήμα Τεχνολογίας Υλικών και ορισμένα από αυτά προήλθαν από το Ινστιτούτο Περιβαλλοντικής Διαχείρισης και Τεχνολογίας της Ιαπωνίας σε συνεργασία με το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου των Φιλιππίνων.

Ειδικότερα μελετήθηκαν τα πολυμερή:

- ✚ MAD-co-MEO, το οποίο περιέχει ένα θετικό φορτίο και ένα αρνητικό στην ίδια δομική ομάδα.
- ✚ DMAEMA_X-THPMA_Y, το οποίο περιέχει σε διαφορετικές δομικές μονάδες τα αρνητικά και θετικά φορτία. Τα μακρομόρια αυτά διαφέρουν επίσης στην μορφολογία τους.
- ✚ PPEI, το οποίο είναι το πολυμερές polyethyleneimine εμπλουτισμένο με φωσφονικές ομάδες

2.1 MADcoMEO

Τα πρώτα διπολικά μακρομόρια(Εικόνα 11) παρασκευάστηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών υπό την εποπτεία του Δρ. Στέργιου Πίσπα. Τα πολυμερή αυτά περιέχουν διαφορετικές αναλογίες από τις παρακάτω δομικές μονάδες.



Εικόνα 11:Mad/Meo

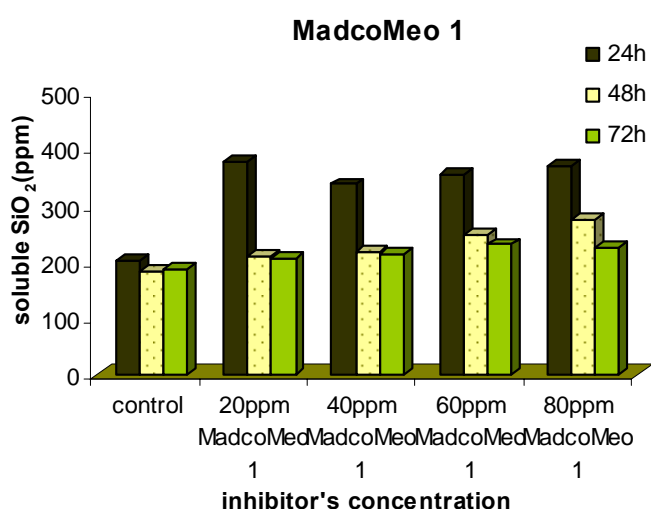
Το MADcoMEO 1 βρίσκεται σε αναλογία MAD:MEO 63%:37% και το μοριακό του βάρος είναι περίπου 124.463 D, όπως αυτό έχει υπολογιστεί με την μέθοδο NMR στο Ε.Ι.Ε. Το MADcoMEO 2 έχει μικρή διαφορά στην αναλογία με το MADcoMEO 1 , η οποία είναι MAD:MEO =0,66:0,34. Το μοριακό του βάρος είναι 103.249 D. Το MADcoMEO 3 έχει αναλογία MAD:MEO=0,48:0,52 και το μοριακό του βάρος είναι 95096D. Όπως διακρίνεται τα μακρομόρια μεταξύ τους δεν έχουν ουσιαστικές διαφορές όμως όταν η αναλογία MEO αλλάζει συνεπάγεται την αύξηση του διπολικού φορτίου μέσα στο διάλυμα συνεπώς αναμένουμε το MADcoMEO 3 να είναι πιο καλός παρεμποδιστής από τους υπόλοιπους δύο.

Προς έκπληξη διαπιστώνεται από τα παρακάτω διαγράμματα πως ο MadcoMeo3 δεν καταφέρνει να συντηρεί το διαλυτό SiO₂ σε υψηλά ποσοστά σε

αντίθεση με τα MadcoMeo 1 και MadcoMeo 2 που φαίνονται να είναι καλύτεροι παρεμποδιστές της καταβύθισης του SiO₂.

Πίνακας 33: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη διαφορετικών δόσεων MadcoMeo1.

	control	20 ppm MadcoMeo1	40 ppm MadcoMeo1	60 ppm MadcoMeo1	80 ppm MadcoMeo1
24h	203	377	338	355	369
48h	183	210	217	249	275
72h	187	206	213	231	225

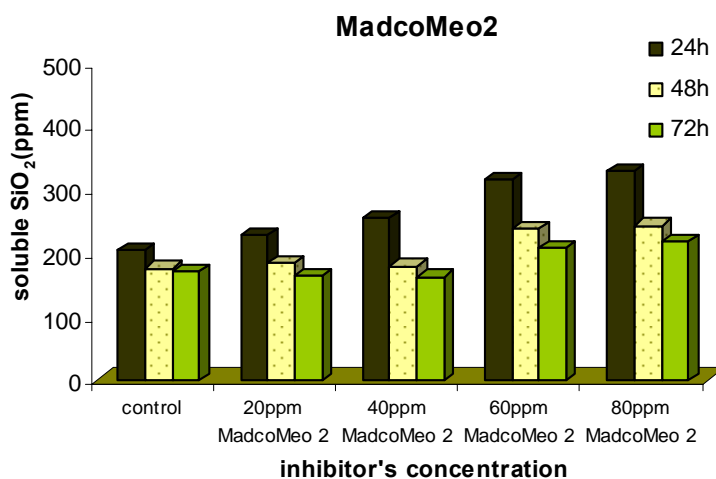


Διάγραμμα B39: Παρεμποδιστική δράση του MadcoMeo 1 σε long term πειράματα

Συγκεκριμένα στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ότι το διάλυμα με τα 20 ppm MadcoMeo 1 διατηρεί το διαλυτό SiO₂ σε ένα ποσοστό της τάξης του 75,4% σε αντίθεση με το διάλυμα του control που δεν ξεπερνά τα 40,6%. Στα ίδια επίπεδα κυμαίνονται και τα διαλύματα με τα 60 και 80 ppm MadcoMeo 1 που διατηρούν το διαλυτό SiO₂ στα 355 και 369 ppm αντίστοιχα στις πρώτες 24 ώρες. Όλα τα διαλύματα είχαν ίζημα αυξανόμενο με την δόση του παρεμποδιστή.

Πίνακας 34: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη διαφορετικών δόσεων MadcoMeo2.

	control	20 ppm MadcoMeo2	40 ppm MadcoMeo2	60 ppm MadcoMeo2	80 ppm MadcoMeo2
24h	204	228	254	316	328
48h	176	184	179	239	243
72h	172	165	163	208	217



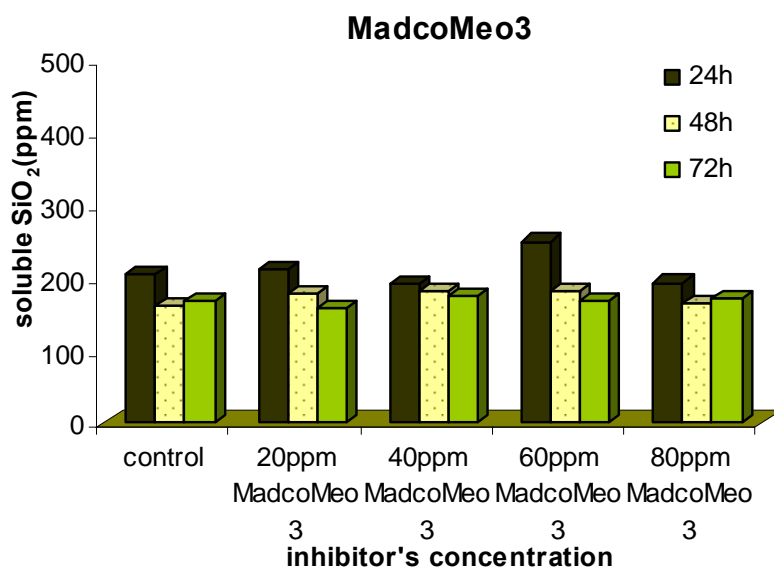
Διάγραμμα B40: Παρεμποδιστική δράση του MadcoMeo 2 σε long term πειράματα

Σε αντίθεση με το MadcoMeo 1 το διάλυμα που περιείχε το MadcoMeo 2 κράτησε σταθερά υψηλά την συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ και κυρίως η δόση των 80 ppm όπου έφτασε την τιμή των 328 ppm. Χαρακτηριστικό της απόδοσης φαίνεται να είναι η απουσία ή παρουσία του ιζήματος. Κατά συνέπεια τα διαλύματα που κατάφεραν να διατηρήσουν σε υψηλά επίπεδα το διαλυτό SiO₂ είχαν έντονο θόλωμα και μετά από 24 h ίζημα, ενώ τα διαλύματα που δεν είχαν αυξημένα ποσοστά ανάκτησης του SiO₂ ήταν διαυγή.

Αυτό το συμπέρασμα βγήκε και από τα διαλύματα με 20, 40, 60 και 80 ppm MadcoMeo 3, στα όποια η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ ήταν ελάχιστα πιο μεγάλη από την συγκέντρωση του στο διάλυμα του control. Συγκεκριμένα τα διαλύματα με τα 20 και 60 ppm MadcoMeo 3 περιείχαν 210 και 250 ppm διαλυτό SiO₂ ενώ τα διαλύματα με τα 40 και 80 ppm είχαν μικρότερη συγκέντρωση από την συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ του control. Όλα τα διαλύματα ήταν διαυγή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.

Πίνακας 35: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη διαφορετικών δόσεων MadcoMeo3.

	control	20 ppm MadcoMeo3	40 ppm MadcoMeo3	60 ppm MadcoMeo3	80 ppm MadcoMeo3
24h	205	210	190	250	193
48h	162	177	180	180	166
72h	169	158	176	169	171



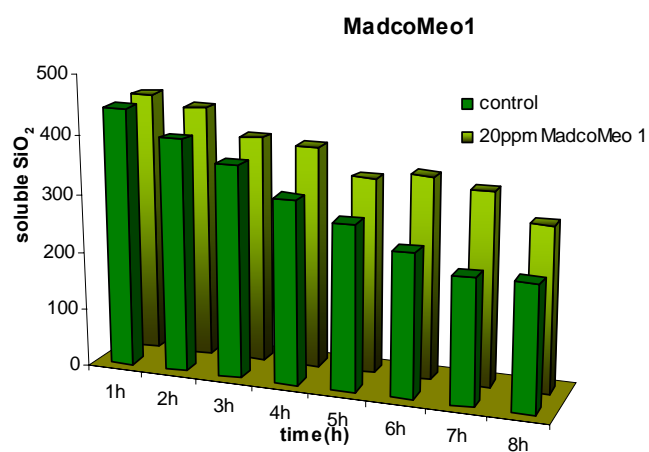
Διάγραμμα B41: Παρεμποδιστική δράση του MadcoMeo 3 σε αυξανόμενες δόσεις.

2.1.1 Παρεμπόδιση πολυμερισμού του SiO₂ με MadcoMeo σε πειράματα βραχείας διάρκειας.

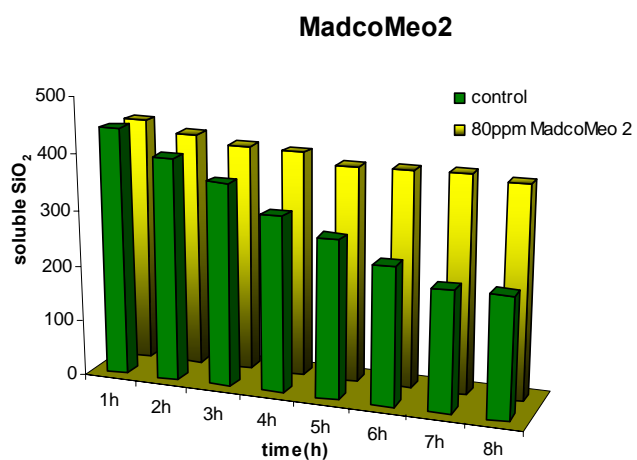
Το MadcoMeo 1 φαίνεται να μειώνει σταδιακά την παρεμποδιστική του δράση, χωρίς όμως να έρχεται στα ίδια επίπεδα με το διάλυμα αναφοράς. Μετά το πέρασμα της 8^{ης} ώρας το διαλυτο SiO₂ παίρνει την τιμή των 283 ppm, ενώ στο διάλυμα αναφοράς υπάρχουν μόνο 216 ppm SiO₂

Πίνακας 36: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 μετά την προσθήκη 20ppm MadcoMeo1 και 80 ppm MadcoMeo2 .

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	20ppm MadcoMeo 1	80ppm MadcoMeo 2
1h	444	450	440
2h	399	433	421
3h	363	389	407
4h	315	381	403
5h	283	336	386
6h	246	347	386
7h	216	331	389
8h	216	283	380



Διάγραμμα B42: Παρεμποδιστική δράση 20 ppm MadcoMeo 1.

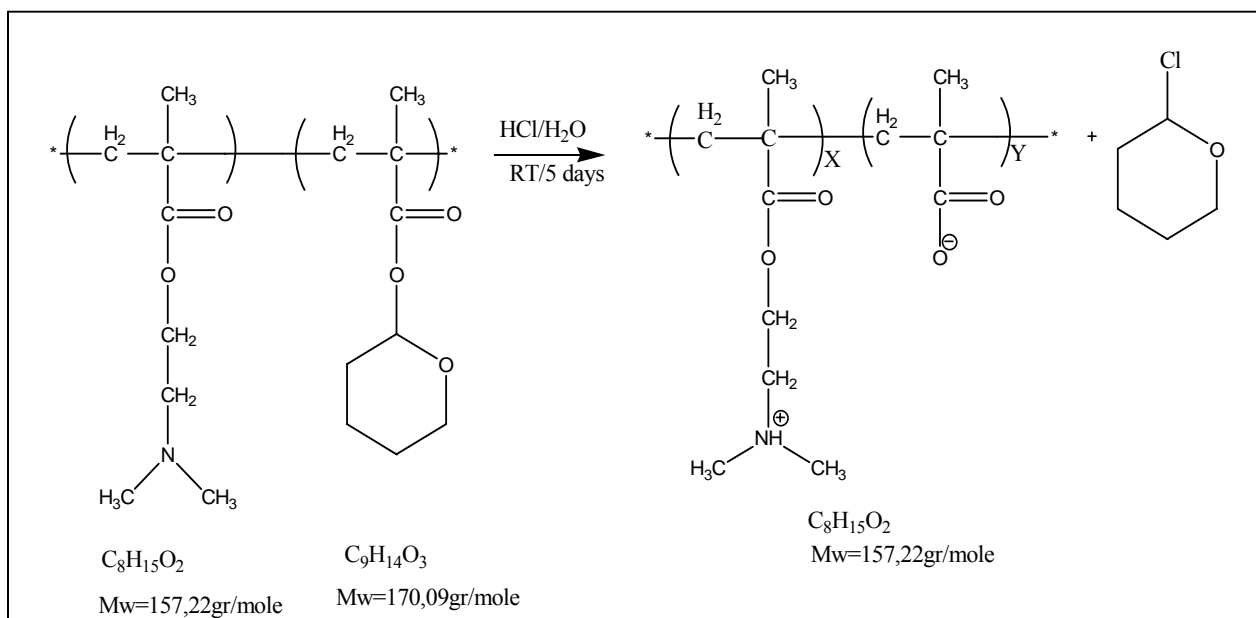


Διάγραμμα B43: Παρεμποδιστική δράση 80 ppm MadcoMeo 2.

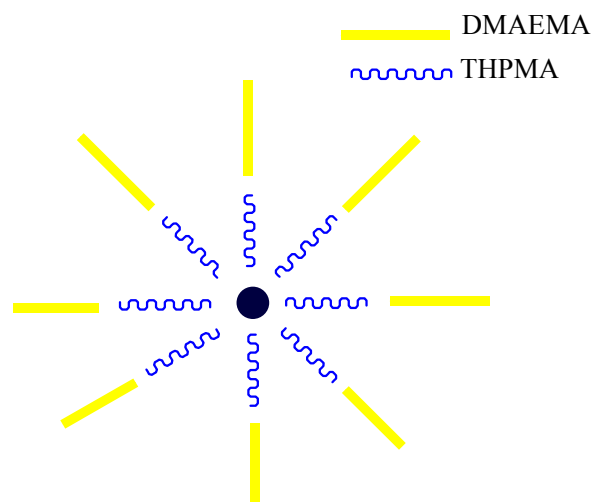
Καλύτερα αποτελέσματα φαίνεται να έχει ο παρεμποδιστής MadcoMeo 2, που διατηρεί σε ποσοστό 76% το διαλυτό SiO₂ μετά τις 8 ώρες έναντι του διαλύματος αναφοράς που περιέχει διαλυτό SiO₂ σε ποσοστό 43,2%.

2.2 Παρεμποδιστής DMAEMA_XTHPMA_Y

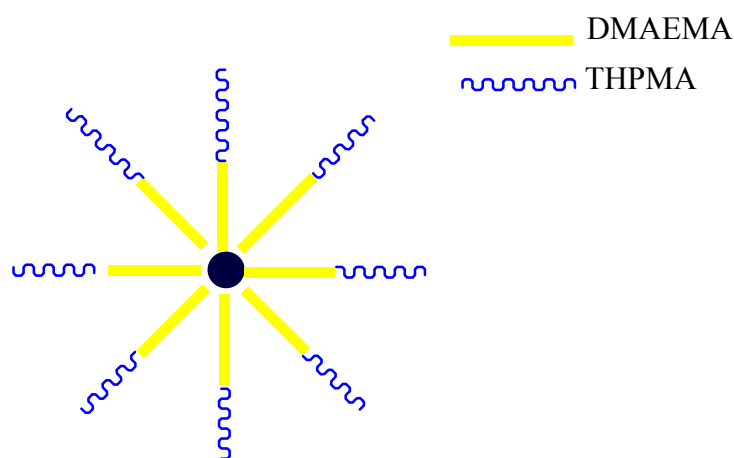
Αναζητώντας τον κατάλληλο παρεμποδιστή και γνωρίζοντας την απόδοση των zwitter ions παρασκευάστηκαν τρία πολυμερή με την βοήθεια της Επικ. Καθηγήτριας Μαρίας Βαμβακάκη από το τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης. Παρακάτω φαίνεται η διαδικασία παρασκευής τους:



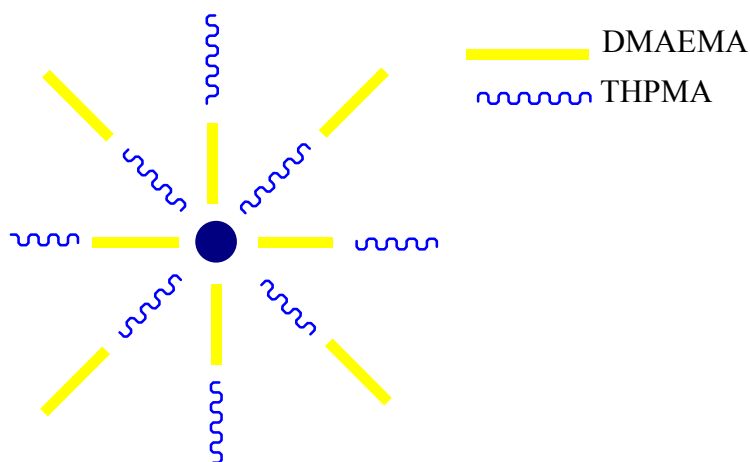
Τα τρία πολυμερή που παρασκευαστήκαν με αυτήν την μέθοδο διαφέρουν τόσο στην σύσταση των ολιγομερών όσο και στην δομή τους μέσα στο μακρομόριο. Το DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-star, όπως διακρίνεται και από το όνομα του όπου X και Y αντιστοιχεί ο αριθμός 25, ενώ έχει την δομή ενός αστέρα με «εσωτερική» ομάδα το THPMA, δηλαδή την αρνητικά φορτισμένη και εξωτερικά την ομάδα DMAEMA, η οποία είναι φορτισμένη θετικά. Σχηματικά θα είχε την παρακάτω διάταξη:



Το THPMA₁₄-DMAEMA₁₆-star έχει και αυτό την δομή ενός αστεριού μόνο που στην συγκεκριμένη περίπτωση οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες είναι στην εξωτερική πλευρά του αστερά ενώ η θετική πλευρά βρίσκεται στο εσωτερικό του. Η παραπάνω διάταξη έχει περίπου την μορφή:



Τέλος το DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star έχει και αυτό την δομή αστερά όμως η διαφορά με τα προηγούμενα έγκειται στο γεγονός ότι οι αρνητικά και θετικά φορτισμένες ομάδες είναι τοποθετημένες τυχαία μέσα στον αστερά. Ο όρος stat στην ονομασία του πολυμερούς βγαίνει από το statistical και επιβεβαιώνει ότι η δομή του αστερά δεν είναι καθορισμένη. Παρακάτω φαίνεται σχηματικά:

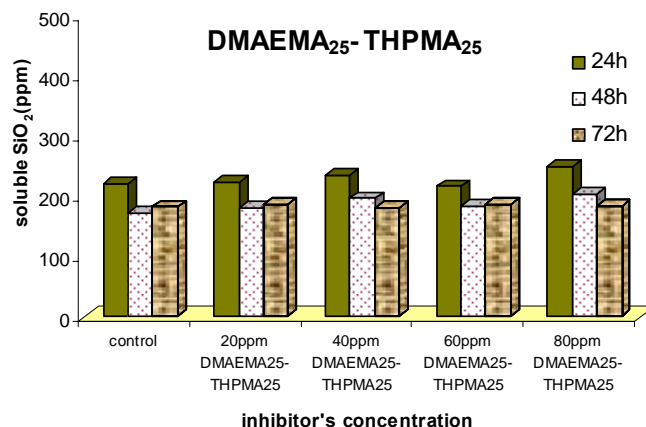


2.2.1 Η δράση των παρεμποδιστών DMAEMA_xTHPMA_y σε πειράματα μακράς διάρκειας (24-48-72 h).

Όπως έχει προαναφερθεί ο συγκεκριμένος παρεμποδιστής έχει δομή αστέρα και οι θετικά φορτισμένη ομάδα του DMAEMA βρίσκεται εξωτερικά του αστέρα αυτού. Θα περίμενε κανείς ότι ο παρεμποδιστής αυτός θα προσέλκυε καλύτερα το SiO₂ σχηματίζοντας σύμπλοκα παρεμποδιστή-πυριτικών τα οποία είναι περισσότερο διαλυτά. Όμως τα αποτελέσματα δεν ήταν θετικά. Όλες οι δόσεις του παρεμποδιστή κρατούν στο ίδιο επίπεδο το διαλυτό SiO₂ ανάλογο με το επίπεδο του διαλύματος του control. Με την μοναδική πληροφορία του σχήματος του παρεμποδιστή διαπιστώνεται η έντονη πυκνότητα θετικού φορτίου.

Πίνακας 37: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-star

	control	20 ppm DMAEMA ₂₅ - THPMA ₂₅ -star	40 ppm DMAEMA ₂₅ - THPMA ₂₅ -star	60 ppm DMAEMA ₂₅ - THPMA ₂₅ -star	80 ppm DMAEMA ₂₅ - THPMA ₂₅ -star
24h	221	224	235	217	249
48h	173	182	197	184	204
72h	183	187	182	187	184

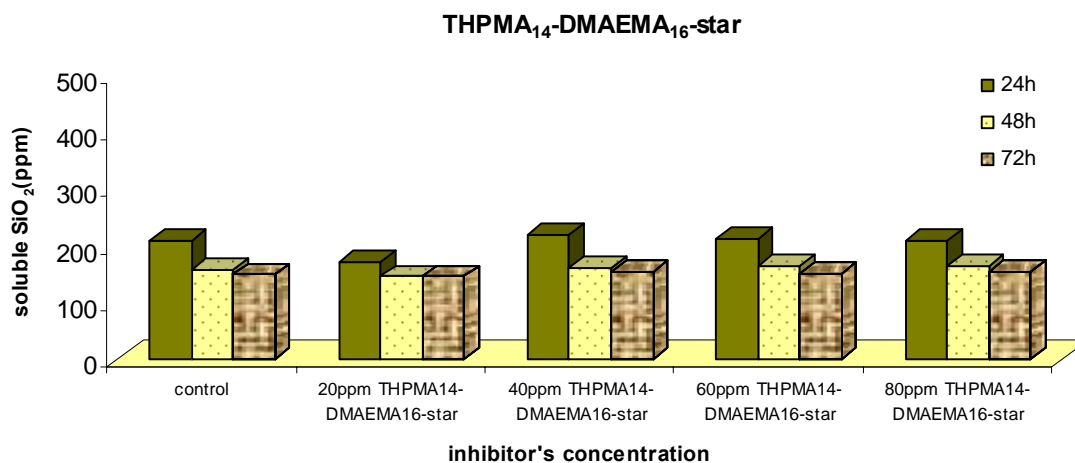


Διάγραμμα B44: Παρεμποδιστική δράση του DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-star

Το THPMA₁₄-DMAEMA₁₆-star έχει όπως αναμενόταν μικρότερη παρεμποδιστική δράση. Οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά του αστέρα και μειώνουν την αντίδραση συσσωμάτωσης του παρεμποδιστή με το SiO₂.

Πίνακας 38: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη THPMA₁₄-DMAEMA₁₆- star

	control	20 ppm THPMA ₁₄ - DMAEMA ₁₆ - star	40 ppm THPMA ₁₄ - DMAEMA ₁₆ - star	60 ppm THPMA ₁₄ - DMAEMA ₁₆ - star	80 ppm THPMA ₁₄ - DMAEMA ₁₆ - star
24h	209	172	219	213	208
48h	158	146	161	164	165
72h	149	146	154	151	155

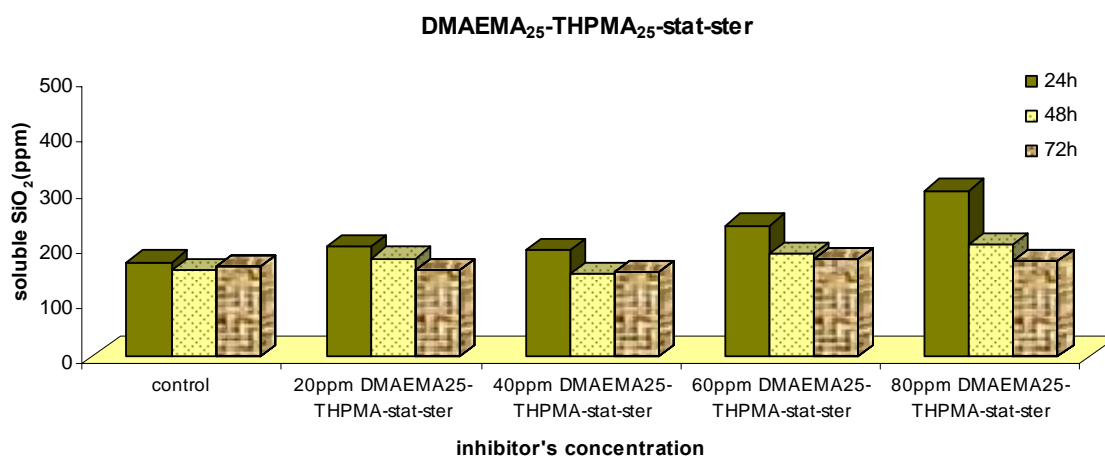


Διάγραμμα B45 : Παρεμποδιστική δράση του THPMA₁₄-DMAEMA₁₆- star

Το DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star είναι ο παρεμποδιστής με το τυχαίο προσανατολισμό των αρνητικά και θετικά φορτισμένων μονάδων. Χωρίς την γνώση της δομής του αστέρα διαπιστώνεται πως αυξανόμενης της δόσης του παρεμποδιστή φαίνεται μια αύξηση στην τιμή του διαλυτού SiO₂. Συγκεκριμένα κατά την διάρκεια των 24 h το διάλυμα των 80 ppm DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star περιέχει διαλυτό SiO₂ σε ποσοστό 59,6% σε αντίθεση με το διάλυμα του control που δεν ξεπερνά το ποσοστό των 33,8%.

Πίνακας 39: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη THPMA₂₅-DMAEMA₂₅- star-stat

	control	20 ppm THPMA ₂₅ - DMAEMA ₂₅ - star-stat	40 ppm THPMA ₂₅ - DMAEMA ₂₅ - star-stat	60 ppm THPMA ₂₅ - DMAEMA ₂₅ - star-stat	80 ppm THPMA ₂₅ - DMAEMA ₂₅ - star-stat
24h	169	198	191	235	298
48h	154	176	147	184	201
72h	161	153	151	175	171

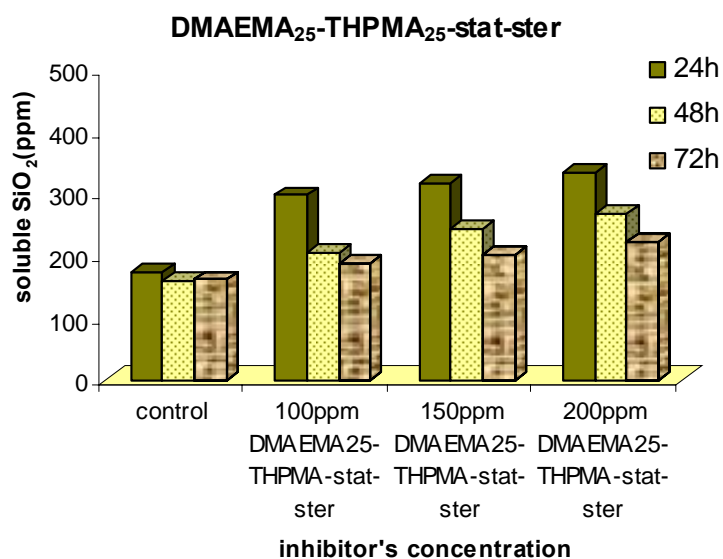


Διάγραμμα B46: Παρεμποδιστική ικανότητα του THPMA₂₅-DMAEMA₂₅- star-stat

Στην συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά παραπάνω δόσεων του παρεμποδιστή. Χρησιμοποιήθηκαν οι δόσεις των 80, 100 και 150 ppm και διαπιστώθηκε η αύξηση του διαλυτού SiO₂ στα διαλύματα.

Πίνακας 40: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ μετά την προσθήκη THPMA₂₅-DMAEMA₂₅- star-star

	control	100 ppm THPMA ₂₅ - DMAEMA ₂₅ - star-stat	150 ppm THPMA ₂₅ - DMAEMA ₂₅ - star-stat	200 ppm THPMA ₁₄ - DMAEMA ₁₅ - star
24h	173	297	316	334
48h	158	205	242	267
72h	161	186	202	223



Διάγραμμα B47: Παρεμποδιστική ικανότητα του THPMA₂₅-DMAEMA₂₅- star-stat σε υψηλότερες δόσεις

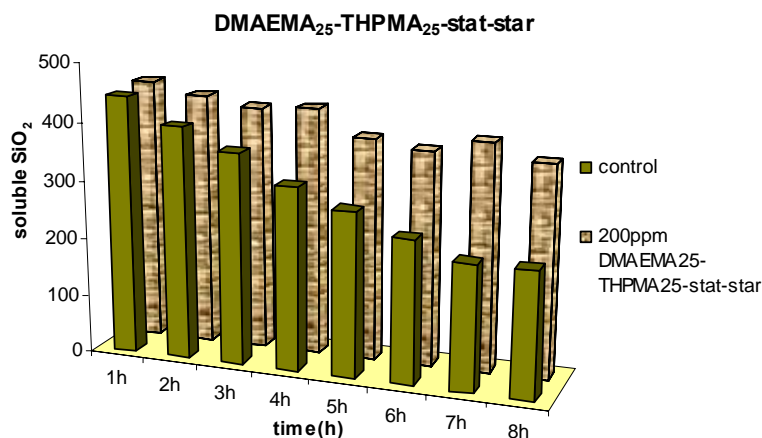
Ειδικότερα το διάλυμα που περιείχε τα 200 ppm DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star κατάφερε να διατηρήσει το διαλυτό SiO₂ στα 334 ppm εν αντιθέσει με το διάλυμα του control που απέδωσε μόλις 173 ppm κατά την διάρκεια του πρώτου εικοσιτετραώρου. Μετά τις πρώτες 24h τα διαλύματα παραμένουν σε υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού SiO₂. Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι η διαύγεια των διαλυμάτων αυτών παρόλο που το φαινόμενο της επιτυχημένης παρεμπόδισης συνδέεται με την εμφάνιση ιζήματος.

2.2.2 Η δράση των παρεμποδιστών DMAEMA_xTHPMA_y σε πειράματα βραχείας διάρκειας.

Πίνακας 41: Διακύμανση διαλυτού SiO₂ με την προσθήκη 200ppm THPMA₂₅-DMAEMA₂₅-stat-stat και 80 ppm DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-star

Διακύμανση διαλυτότητας/h	control	200ppm DMAEMA ₂₅ - THPMA ₂₅ -stat-star	80ppm DMAEMA ₂₅ - THPMA ₂₅ -star
1h	444	452	426
2h	399	433	419
3h	363	419	408
4h	315	425	395
5h	283	382	355
6h	246	369	329
7h	216	391	327
8h	216	363	282

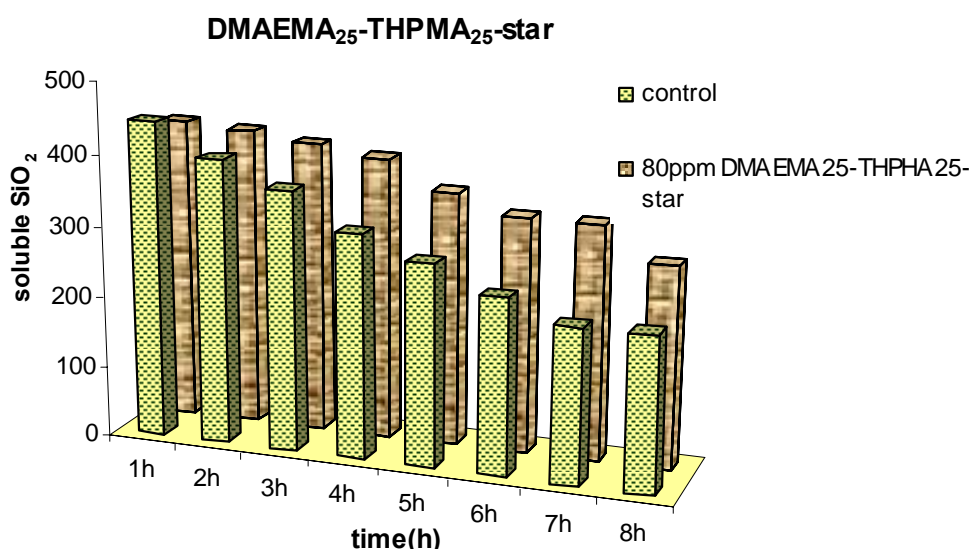
Ο παρεμποδιστής DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star κατάφερε να διατηρήσει το διαλυτό SiO₂ σε ποσοστό 72,6% έναντι του διαλύματος αναφοράς, που μειώθηκε κατά την πάροδο της 8^{ης} ώρας σε ποσοστό 43,2%



Διάγραμμα B48: Διακύμανση διαλυτότητας SiO₂ με προσθήκη του παρεμποδιστή DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star

Ο παρεμποδιστής DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star κατάφερε να διατηρήσει το διαλυτό SiO₂ σε ποσοστό 72,6% έναντι του διαλύματος αναφοράς, που μειώθηκε κατά την πάροδο της 8^{ης} ώρας σε ποσοστό 43,2%

Μειωμένη απόδοση έχει ο παρεμποδιστής DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-star ο οποίος διατηρεί σε υψηλά επίπεδα το διαλυτό SiO₂, όμως μετά την 4^η ώρα παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του διαλυτού SiO₂, κάτι που ήταν αναμενόμενο από τα πειράματα των 24-48-72 ωρών.



Διάγραμμα B49: Διακύμανση διαλυτότητας SiO₂ με προσθήκη του παρεμποδιστή DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-star

2.3 Phosphonated Polyethyleneimine(PPEI)

Το PEI είναι ένας παρεμποδιστής, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε διεξοδικά στα πειράματα του προηγούμενου κεφαλαίου. Τα διαλύματα περιείχαν το PEI ως μοναδικό παρεμποδιστή ή αναμιγνυόταν με ανιοντικά μακρομόρια προκειμένου να μην δημιουργεί την εμφάνιση ιζήματος με τα πυριτικά ιόντα. Κατόπιν συνεργασίας με το Πανεπιστήμιο των Φιλιππίνων παρασκευάστηκε ένας νέος παρεμποδιστής με βάση το PEI. Το PPEI περιέχει την δομική μονάδα του PEI αλλά σε αυτό έχουν προστεθεί φωσφονικές ομάδες δημιουργώντας έτσι ένα διπολικό μακρομόριο, δηλαδή ένα zwitter ion. Στην περίπτωση που το φωσφορικό οξύ κατά την διάρκεια της σύνθεσης έχει προστεθεί σε περίσσεια τότε οι φωσφονικές ομάδες προστίθενται στις περισσότερες αμινομάδες του PEI, ανάλογα με το είδος τους. Συγκεκριμένα επειδή το PEI αποτελείται από 25% πρωτοταγείς αμίνες, 50% δευτεροταγείς αμίνες και 25%

The diagram shows the chemical structure of PPEI(full), a poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-yl methacrylate) derivative. The backbone consists of repeating units of the polymer, with the phosphate groups (P) attached to the side chains. The structure is shown as a chain of repeating units, with the phosphate groups (P) attached to the side chains. The structure is shown as a chain of repeating units, with the phosphate groups (P) attached to the side chains.

 The definition of the phosphate group (P) is provided in a box:

 Όπου P=

$$\begin{array}{c} | \\ \text{O}^- - \text{P} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

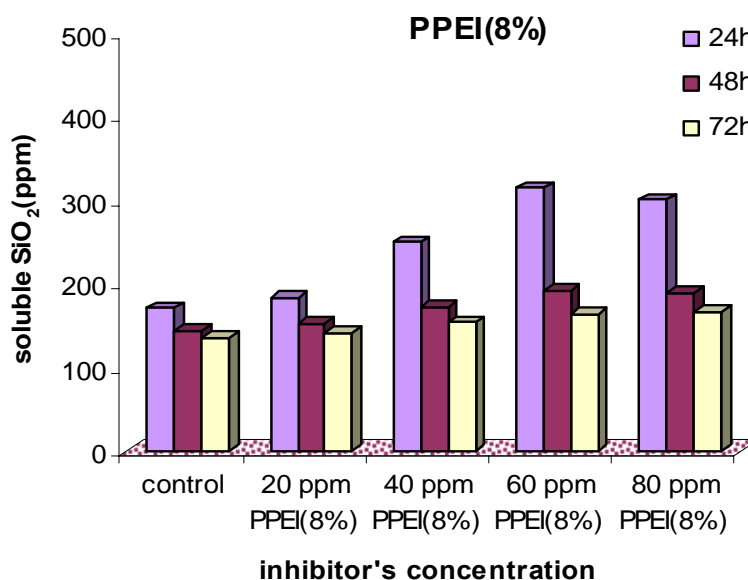
Στα παρακάτω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικής σύνθεσης PPEI με σύσταση 8%, 11%, 12,1% και 100% (full) φώσφορο.

2.3.1 Παρεμποδιστική δράση του PPEI στο διάστημα των 24-48-72 h

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε το PPEI με σύσταση 8% φωσφονικών ιόντων. Κατά την διάρκεια των 24 h το διαλυτό SiO_2 έφτασε την συγκέντρωση των 315 ppm στο διάλυμα με τα 60 ppm PPEI (8%) ενώ την ίδια στιγμή το διάλυμα του control είχε συγκέντρωση 171 ppm διαλυτού SiO_2 . Χαρακτηριστικό είναι πως σε αυτά τα διαλύματα όσο η δόση του παρεμποδιστή αυξάνει τόσο η συγκέντρωση του διαλυτού SiO_2 μεγαλώνει. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα διαλύματα του PEI, στα οποία καλύτερη παρεμπόδιση εμφάνιζε η μικρότερη δυνατή δόση του, τα 10 ppm. Άλλη μια ουσιαστική διαφορά είναι ο συνδυασμός επαρκούς παρεμπόδισης, δηλαδή υψηλά ποσοστά διαλυτού SiO_2 και απουσίας ιζήματος. Τα διαλύματα παρέμειναν διαυγή καθ'ολη την διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 42: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή το PPEI(8%)

	control	20 ppm PPEI(8%)	40 ppm PPEI(8%)	60 ppm PPEI(8%)	80 ppm PPEI(8%)
24h	171	184	250	315	301
48h	143	153	173	193	190
72h	136	142	154	164	166

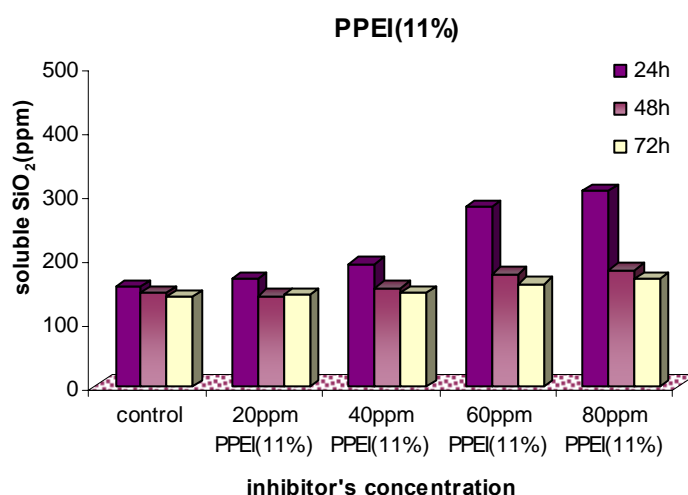


Διάγραμμα B50: Παρεμποδιστική ικανότητα του PPEI(8%)

Το ίδιο σενάριο επικρατεί και όταν αυξηθεί το ποσοστό των φωσφονικών ιόντων στα διαλύματα. Χρησιμοποιώντας PPEI (11%) διαπιστώνεται αύξηση του διαλυτού SiO₂ ανάλογη με την δόση του παρεμποδιστή. Το διάλυμα με τα 80 ppm PPEI περιέχει 304 ppm διαλυτού SiO₂ σε αντίθεση με το διάλυμα του control που συγκεντρώνει μόλις 155 ppm διαλυτού SiO₂.

Πίνακας 43: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή το PPEI(11%)

	control	20 ppm PPEI(11%)	40 ppm PPEI(11%)	60 ppm PPEI(11%)	80 ppm PPEI(11%)
24h	155	168	191	279	304
48h	146	141	153	175	182
72h	140	142	146	160	168



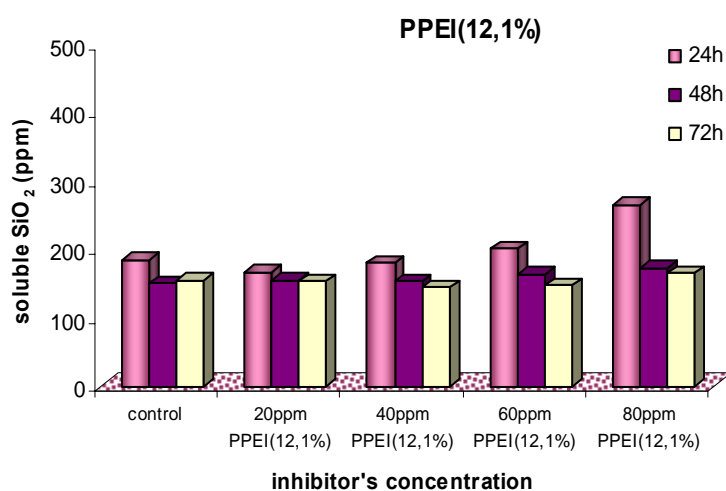
Διάγραμμα B51:Παρεμποδιστική ικανότητα του PPEI(8%)

Τα διαλύματα παραμένουν διαυγή καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Το αξιοσημείωτο είναι η απότομη πτώση του διαλυτού SiO₂ μετά την πάροδο του πρώτου 24ώρου. Η μεγιστοποίηση αυτής της πτώσης εμφανίζεται στο διάλυμα με τα 80 ppm PPEI και αγγίζει το ποσοστό των 27,2%.

Η περαιτέρω αύξηση των φωσφονικών ιόντων μειώνει την παρεμποδιστική δράση του PPEI. Στα διαλύματα που περιέχουν PPEI 12,1% η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ δεν ξεπερνά τα 264 ppm, μόλις 80 ppm παραπάνω από το διάλυμα του control.

Πίνακας 44: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή το PPEI(12,1%)

	control	20 ppm PPEI(12,1%)	40 ppm PPEI(12,1%)	60 ppm PPEI(12,1%)	80 ppm PPEI(12,1%)
24h	184	166	180	201	264
48h	150	155	153	164	172
72h	154	153	144	147	165



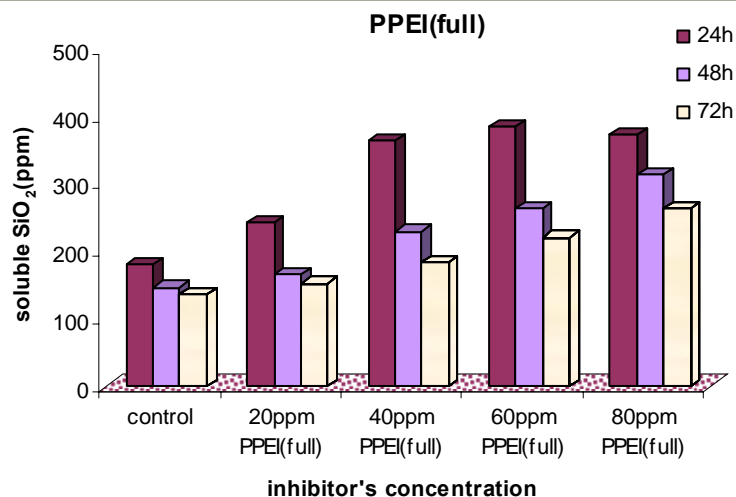
Διάγραμμα B52:Παρεμποδιστική ικανότητα του PPEI(12,1%)

Το φαινόμενο της αυξανόμενης απόδοσης με την αυξανόμενη δόση υπάρχει και εδώ, αλλά οι τιμές του διαλυτού SiO₂ είναι κατώτερες σε σχέση με τις τιμές των υπολοίπων παρεμποδιστών.

Στην συνέχεια έγιναν πειράματα με το full PPEI. Με την ονομασία αυτή δηλώνεται η σύσταση του PPEI , η οποία είναι πλούσια σε φωσφονικά ιόντα. Το βέβαιο είναι η παρουσία ενός αρνητικού και ενός θετικού φορτίου σε μία δομική μονάδα του PPEI, γεγονός που τον καθιστά όπως διαπιστώνεται στην συνέχεια , αποτελεσματικό παρεμποδιστή.

Πίνακας 45: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή το PPEI(full)

	control	20 ppm PPEI(full)	40 ppm PPEI(full)	60 ppm PPEI(full)	80 ppm PPEI(full)
24h	180	242	363	385	373
48h	146	166	230	264	314
72h	136	152	184	220	263



Διάγραμμα B53:Παρεμποδιστική ικανότητα του PPEI(full)

Εκτός του διαλύματος με τα 20 ppm PPEI, η παρεμποδιστική δράση των υπολοίπων είναι πολύ μεγάλη. Κατά την διάρκεια του 24ωρου τα διαλύματα με τα 40,60 και 80 ppm διατηρούν την συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ στα 363, 385 και 373 ppm αντίστοιχα. Δηλαδή το ποσοστό ανάκτησης του SiO₂ φτάνει κατά μέσο όρο τα 74,7% έναντι του διαλύματος του control που δεν ξεπερνά τα 36%. Όμως αυτό δεν είναι το μόνο ελκυστικό χαρακτηριστικό του παρεμποδιστή. Είναι ο μοναδικός παρεμποδιστής που καταφέρνει να διατηρήσει σε υψηλότερα ποσοστά το διαλυτό SiO₂ μετά την πάροδο του πρώτου 24ωρου. Παραδείγματος χάριν το διάλυμα με τα 80 ppm PPEI διατηρεί την συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ στα 314 ppm μετά την πάροδο και των 48 ωρών, μια συγκέντρωση που μέχρι τώρα εθεωρείτο υψηλή για παρεμποδιστές κατά το πρώτο 24ωρο!

Εξετάστηκε επίσης η εκδοχή μιας πιθανής παρεμβολής των διαλυμάτων του test HACH με τον παρεμποδιστή (false positive). Αυτή ξεπεράστηκε γρήγορα όταν μελετήθηκαν τα χημικά πρόσθετα χωρίς την παρουσία SiO₂ και διαπιστώθηκε πως το

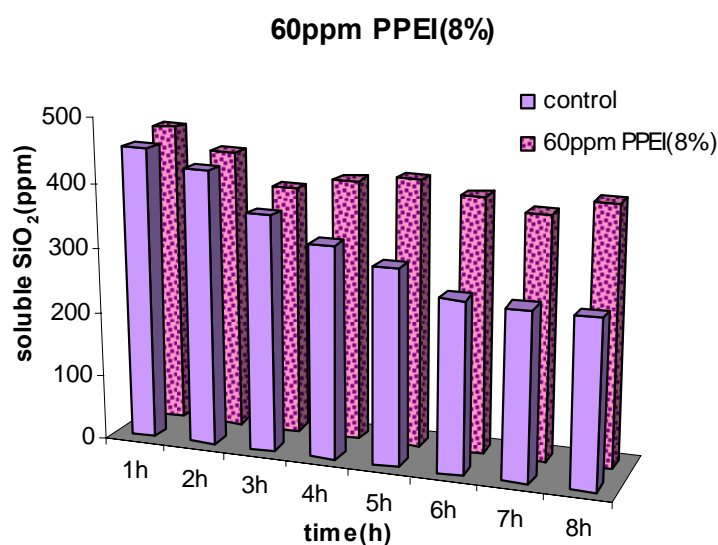
κίτρινο χρώμα που δημιουργείται στα διαλύματα παρουσία SiO_2 δεν έκανε την εμφάνιση του στα διαλύματα χωρίς το SiO_2 . Επομένως ο παρεμποδιστής PPEI σε όποια σύσταση δεν παρεμβάλλεται από τα διαλύματα του test HACH.

2.3.2 Παρεμποδιστική δράση του PPEI σε πειράματα βραχείας διάρκειας.

Η παρεμποδιστική δράση του PPEI διακρίνεται το ίδιο ενθαρρυντική με τα παραπάνω αποτελέσματα. Το PPEI 8% στην καλύτερη δόση του εμφανίζει μέγιστη διαλυτότητα την όγδοη ώρα όπου το διαλυτό SiO_2 διατηρείται στα 402 ppm ενώ το διάλυμα του control μειώνεται σταδιακά μέχρι την συγκέντρωση των 259 ppm.

Πίνακας 46: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή τα 60 ppm PPEI(8%) κατά τις 8 πρώτες ώρες

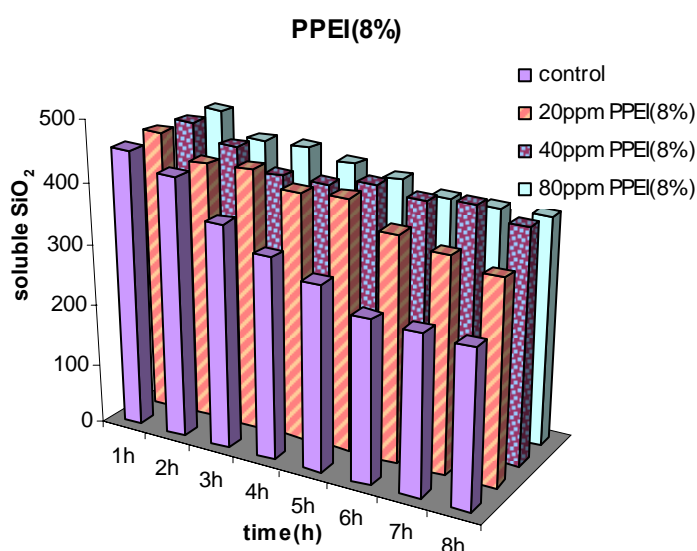
Διακύμανση Διαλυτότητας /ώρα	control	60 ppm PPEI(8%)
1h	454	469
2h	426	436
3h	366	388
4h	330	406
5h	303	414
6h	265	396
7h	261	377
8h	259	402



Διάγραμμα B54: παρεμποδιστική ικανότητα του PPEI(8%) στο διάστημα των 8 πρώτων ωρών

Πίνακας 47: Διακύμανση διαλυτότητας τις πρώτες 8 ώρες με παρεμποδιστή το PPEI(8%)

Διακύμανση Διαλυτότητας /ώρα	control	20 ppm PPEI(8%)	40 ppm PPEI(8%)	80 ppm PPEI(8%)
1h	454	462	457	457
2h	426	424	430	419
3h	366	428	395	419
4h	330	404	394	406
5h	303	410	407	393
6h	265	369	396	375
7h	261	351	403	373
8h	259	334	384	375



Διάγραμμα B55: παρεμποδιστική ικανότητα του PPEI(8%) στο διάστημα των 8 πρώτων ωρών σε δόσεις 20, 40, 80 ppm PPEI(8%)

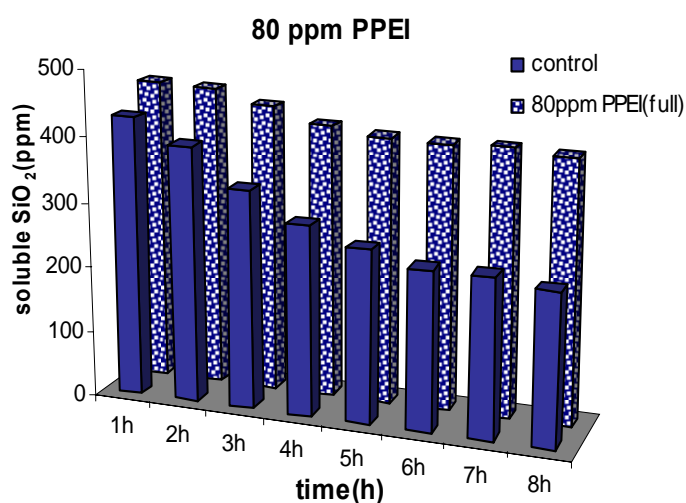
Οι δόσεις των 20, 40, 80 ppm εμφανίζονται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα. Το διάλυμα που περιέχει τα 20 ppm PPEI (8%) φαίνεται να επιβεβαιώνει τα προηγούμενα πειράματα, στα οποία ο παρεμποδιστής στην συγκεκριμένη δόση δεν απέδωσε τα μέγιστα. Γι' αυτό με την πάροδο της όγδοης ώρας διατηρεί το χαμηλότερο ποσοστό διαλυτού SiO₂(66,8%) από τις υπόλοιπες δόσεις. Τα διαλύματα με τα 40, 80 ppm παρουσιάζουν μεγαλύτερη διατήρηση του διαλυτού SiO₂ με συγκεντρώσεις ανώτερες από 384 και 375 ppm αντίστοιχα. Το διάλυμα του control στην αρχή του πειράματος διατηρεί το διαλυτό SiO₂ σε υψηλά επίπεδα όμως με την

πάροδο του χρόνου μειώνεται σταδιακά για να καταλήξει στην συγκέντρωση των 259 ppm διαλυτού SiO₂.

Στην συνέχεια εξετάστηκε η συμπεριφορά του παρεμποδιστή PPEI(full) στο διάστημα των πρώτων οχτώ ωρών. Από τα προηγούμενα πειράματα των long term διαπιστώθηκε η υψηλή παρεμποδιστική του δράση. Τα ίδια αποτελέσματα ελήφθησαν και στα short term πειράματα.

Πίνακας 48: Διακύμανση διαλυτότητας τις πρώτες 8 ώρες με παρεμποδιστή το PPEI(full)

Διακύμανση Διαλυτότητας /ώρα	control	80 ppm PPEI(full)
1h	428	463
2h	391	459
3h	333	439
4h	290	417
5h	265	406
6h	243	403
7h	243	406
8h	232	400



Διάγραμμα B56: παρεμποδιστική ικανότητα των 80 ppm PPEI(8%) στο διάστημα των 8 πρώτων ωρών

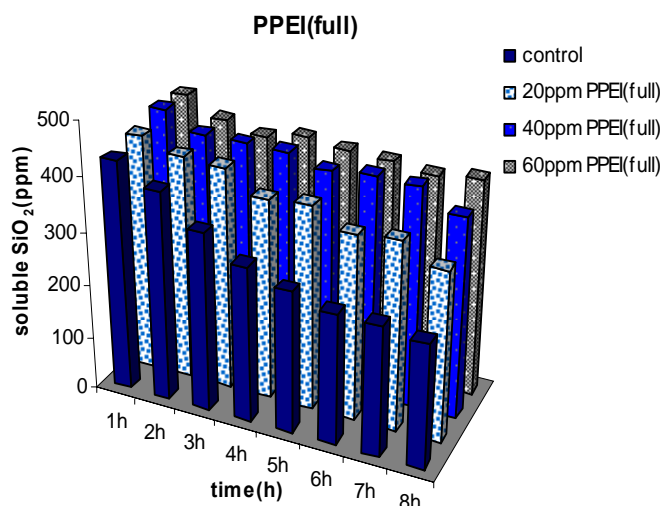
Το διάλυμα του control από την πρώτη ώρα φαίνεται να μειώνει το διαλυτό SiO₂ από τα 428 ppm στα 232 ppm μετά το πέρασμα και της όγδοης ώρας. Σε αντίθεση με το διάλυμα του control το διάλυμα που περιέχει 80 ppm PPEI (full) παρεμποδίζει με επιτυχία την συσσώματωση του SiO₂ και διατηρεί την συγκέντρωση του πάνω από

400 ppm καθ' όλη την διάρκεια του 8ωρου. Το θετικό είναι η απουσία ιζήματος και η διαύγεια των διαλυμάτων και στα short term πειράματα.

Τέλος μελετήθηκαν και διαλύματα με συγκεντρώσεις των 20,40 και 60 ppm PPEI (full). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 49 και διάγραμμα B57.

Πίνακας 49: Διακύμανση διαλυτότητας τις πρώτες 8 ώρες με παρεμποδιστή το PPEI(full)

Διακύμανση Διαλυτότητας /ώρα	control	20 ppm PPEI(full)	40 ppm PPEI(full)	60 ppm PPEI(full)
1h	428	440	458	455
2h	391	418	426	422
3h	333	413	425	406
4h	290	373	424	419
5h	265	380	406	410
6h	243	344	414	406
7h	243	352	410	395
8h	232	318	373	403



Διάγραμμα B57: παρεμποδιστική ικανότητα των δόσεων 20,40, 60 ppm PPEI(8%) στο διάστημα των 8 πρώτων ωρών

Το διάλυμα με τα 20 ppm PPEI (full) φαίνεται να έχει την μικρότερη παρεμποδιστική ικανότητα, γεγονός που διακρίθηκε και στα long term πειράματα. Τα διαλύματα που περιείχαν 40 και 60 ppm του παρεμποδιστή διατήρησαν σε αυξημένα επίπεδα το διαλυτό SiO₂. Το διάλυμα με τα 40 ppm PPEI συγκράτησε το διαλυτό SiO₂ σε ποσοστό 74,6% και το διάλυμα με τα 60 ppm PPEI σε ποσοστό 80,6%. Με τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκε ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση του PPEI στα 80 ppm δύναται να φτάσει το 80% διαλυτού SiO₂ και να παραμείνει περίπου στο ποσοστό αυτό μετά την πάροδο των 24 ώρων(ποσοστό 74,6%).

Συμπεράσματα 2^{ου} κεφαλαίου

Στην πορεία των πειραμάτων παρατηρήθηκε πως η προσθήκη κατιοντικών πολυμερών με μεγάλη πυκνότητα φορτίου, επέφερε παρεμπόδιση της αντίδρασης πολυμερισμού σε υψηλά ποσοστά, όμως τα διαλύματα περιείχαν αιωρήματα από πιθανά σύμπλοκα παρεμποδιστή- πυριτικών. Στην προσπάθεια εξάλειψης αυτού του φαινομένου, προστέθηκαν επιπλέον ανιοντικοί πολυηλεκτρολύτες, οι οποίοι είχαν σαν στόχο την μείωση αυτής της ‘υπερφόρτωσης’ κατιοντικού φορτίου. Επίσης δοκιμάστηκε η μελέτη χημικών πολυμερικών πρόσθετων με διπολικά μόρια. Ο στόχος ήταν η καλή παρεμπόδιση χωρίς την ύπαρξη αιωρημάτων στο διάλυμα. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν μακρομόρια με θετικά και αρνητικά φορτισμένες ομάδες στο εσωτερικό τους.

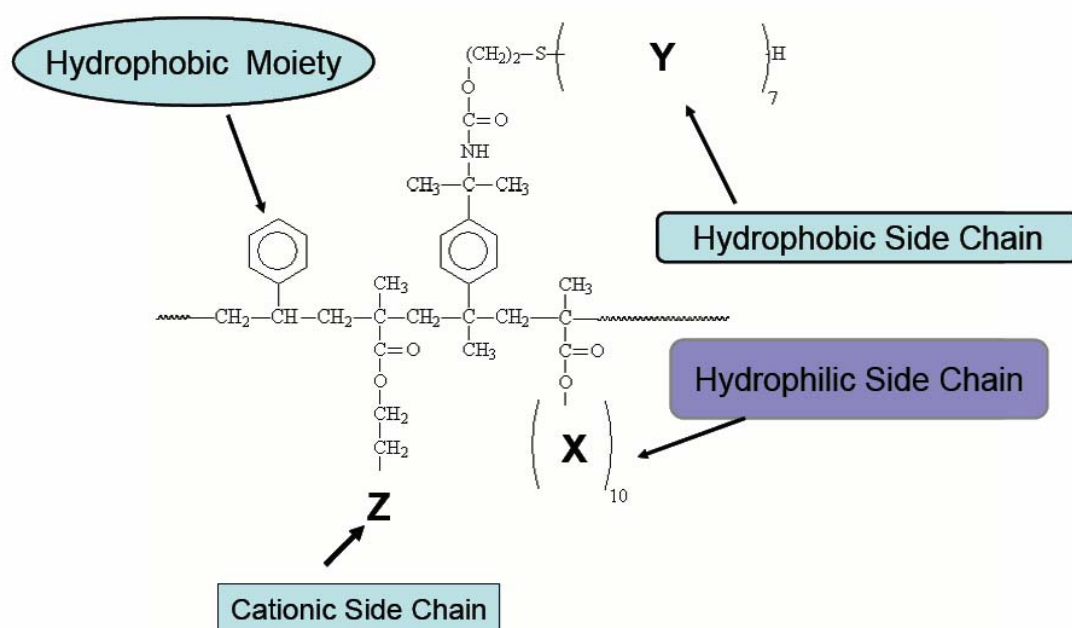
1. Το MadcoMeo περιέχει στην ίδια ομάδα το αρνητικό και θετικό φορτίο. Το αξιοπερίεργο είναι πως ενώ τα διάφορα είδη του MadcoMeo που χρησιμοποιήθηκαν δεν είχαν μεγάλες διαφορές το MadcoMeo 1& 2 εμφάνισαν την καλύτερη παρεμπόδιση σε μικρές δόσεις το πρώτο και σε μεγαλύτερη δόση το δεύτερο. Στα μικρής διάρκειας πειράματα το MadcoMeo 2 καταφέρνει να συντηρήσει σε ποσοστό 76% το διαλυτό SiO₂ μετά το πέρας των οχτώ ωρών.
2. Οι παρεμποδιστές DMAEMA_x-THPMA_y έχουν δύο λειτουργικές ομάδες αντίθετα φορτισμένες. Η διαφορά των παρεμποδιστών ήταν στην δομή του αστέρα που σχημάτιζαν και στην ομάδα που βρισκόταν στο εξωτερικό του. Την καλύτερη παρεμπόδιση εμφάνισε ο αστέρας με τυχαία διάταξη, πράγμα που επιβεβαιώνει την θεωρία της υπερφόρτωσης. Η τυχαία διάταξη εξισορροπεί το θετικό και αρνητικό φορτίο στο εξωτερικό του αστέρα και επιφέρει καλύτερη παρεμπόδιση. Επίσης επιβεβαιώνει το γεγονός πως όσο πιο απομακρυσμένα βρίσκονται τα θετικά φορτία τόσο αυξάνει η απαιτούμενη δόση για καλύτερη παρεμπόδιση. Τα 150 ppm DMAEMA₂₅-THPMA₂₅-stat-star είχαν το καλύτερο ποσοστό παρεμπόδισης στα 66,8 %.
3. Το PPEI είναι ένας παρεμποδιστής που αποδείχθηκε ο καλύτερος στα πλαίσια της ερευνητικής εργασίας. Πρόκειται για το polyethyleneimine το οποίο έχει εμπλουτιστεί με φωσφονικές ομάδες σε διαφορετικό βαθμό φωσφορυλίωσης. Το PPEI full περιέχει κατά μέσο όρο μια θετικά και μια αρνητικά φορτισμένη

ομάδα. Τα υπόλοιπα πολυμερή δεν είναι σαφές πόσο θετικό ή αρνητικό φορτίο έχουν. Παρόλα αυτά τα PPEI έδειξαν ότι μπορούν να παρεμποδίσουν σε πολύ υψηλά ποσοστά την αντίδραση πολυμερισμού και να την επιβραδύνουν αρκετές μέρες πριν χάσουν την ιδιότητα τους. Χαρακτηριστικά το PPEI full διατηρεί διαλυτό SiO_2 σε ποσοστό 74,6% το πρώτο 24ωρο και καταφέρνει να διατηρήσει σε ποσοστό 52,8% μετά την πάροδο τριών μερών.

Κεφάλαιο 3

3. Corojef 2

Το Corojef 2 παρασκευάζεται από την εταιρία Rhodia στην Γαλλία. Η αρχική του χρήση είναι στην παρασκευή βαφών. Πρόκειται για έναν συμπολυμερές, το οποίο αποτελείται από στυρένιο και εστέρες μεθακρυλικού οξέος(Εικόνα 13). Δυστυχώς η εταιρία δεν κοινοποίησε την ολική δομή του Corojef 2, για λόγους ανταγωνισμού και πνευματικής ιδιοκτησίας.

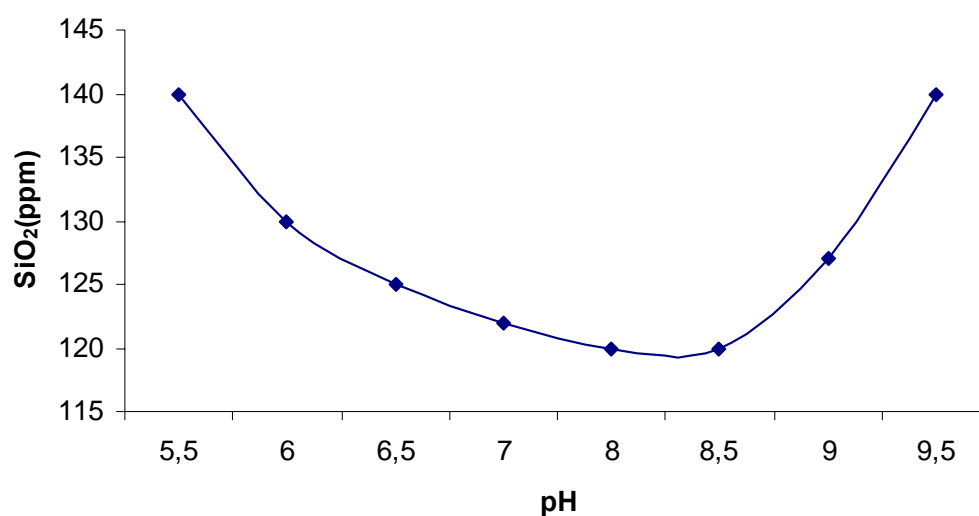


Εικόνα 13: Δομή του Corojef 2

Το Corojef 2 είναι διαλυτό στο νερό. Στην μορφή αυτή χρησιμοποιήθηκε και για τα πειράματα που ακολουθούν. Το χρώμα του είναι κίτρινο ανοιχτό.

Στα επόμενα πειράματα το Corojef 2 χρησιμοποιείται ως πιθανός παρεμποδιστής. Κατόπιν συνεννοήσεως με την εταιρία Rhodia το Corojef 2 δοκιμάστηκε σε ένα αυξημένο εύρος τιμών του pH και σε μία συγκεκριμένη ποσότητα του στο διάλυμα. Αναλυτικότερα 50 ppm Corojef 2 προστεθήκαν σε 500 ppm διαλύματος SiO_2 , τα οποία προσαρμόστηκαν σε pH από 5 μέχρι και 10. Οι μετρήσεις έγιναν ανά μία ώρα για τις πρώτες 8 ώρες. Στην ολοκλήρωση του πειράματος αυτού μελετήθηκε η συμπεριφορά του Corojef 2 σε pH=7 σε διάφορες δόσεις του παρεμποδιστή.

Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο μια σύντομη αναφορά στην συμπεριφορά του SiO_2 στα εύρος του pH. Στις περιοχές του pH από 6,5 μέχρι και 8,5 η διαλυτότητα του διατηρείται σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα λόγω των ελαφρά ιονισμένων διαλυμάτων. Στην περιοχή του $9,5 < \text{pH} < 10,7$, δηλαδή σε αλκαλικές συνθήκες η διαλυτότητα του SiO_2 εμφανίζει αύξηση, γιατί αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού του μονοπυριτικού οξέος και τελικά δημιουργείται μια ισορροπία των μονομερών πυριτικών και των πυριτικών ιόντων. Σε πιο αλκαλικές συνθήκες δημιουργούνται μόνο διαλυτές πυριτικές μορφές.



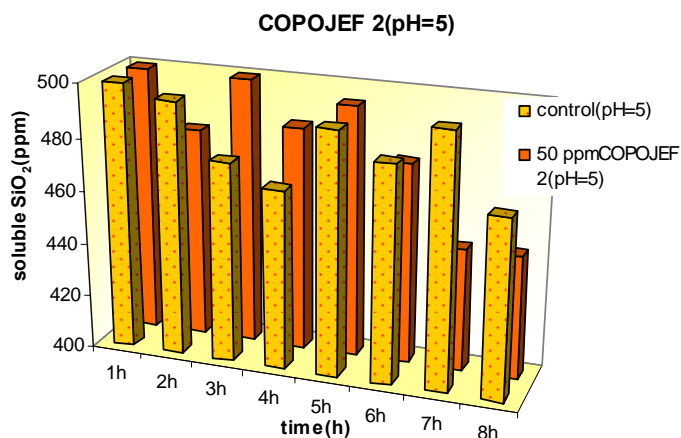
Διάγραμμα 1: Διακύμανση διαλυτού SiO_2 σε συνάρτηση με το pH

3.1 Παρεμποδιστική δράση του Corojet 2 σε αύξηση του pH από την κλίμακα 5 μέχρι και την 10.

Αρχικά μελετήθηκε η παρεμποδιστική δράση του Corojet 2 σε pH=5. όπως ήταν αναμενόμενο τόσο το διάλυμα του control όσο και το διάλυμα με τον παρεμποδιστή παρουσιάζει μεγάλη αστάθεια.

Πίνακας 50: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή 50 ppm Corojet 2 σε pH=5 τις πρώτες 8 ώρες

Διακύμανση διαλυτότητας /ώρα	Control(pH=5)	50 ppm Corojet 2(pH=5)
1h	500	500
2h	495	479
3h	475	500
4h	467	484
5h	491	494
6h	481	475
7h	495	446
8h	467	446



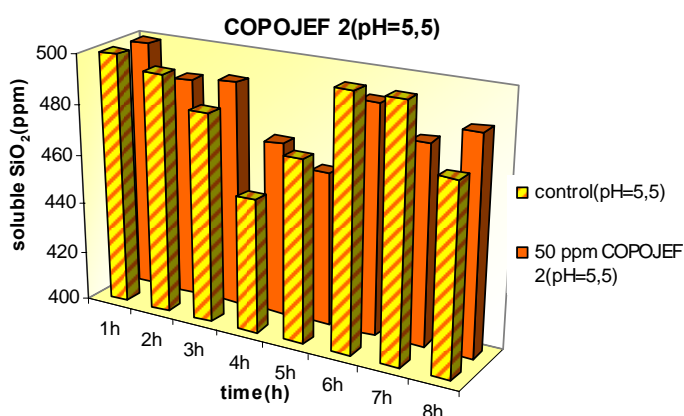
Διάγραμμα B57: Ασταθές σύστημα με παρεμποδιστή Corojet 2 σε pH=5

Το διάλυμα με το control διατηρεί σε υψηλά επίπεδα το διαλυτό SiO₂ χωρίς όμως να υπάρχει συγκεκριμένος ρυθμός αυτής της μεταβολής. Το διάλυμα με το Corojet 2 μέχρι την έκτη ώρα διατηρεί το διαλυτό SiO₂ σε υψηλές συγκεντρώσεις ενώ μετά την 6^η ώρα η απόδοση πέφτει στα 446 ppm σε σχέση με το διαλυτό SiO₂ του διαλύματος του control που ξεπερνά τα 467 ppm.

Η αύξηση μισής μονάδας του pH δηλαδή $\text{pH} = 5,5$ δεν μεταβάλλει πολύ την διαλυτότητα του SiO_2 . Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα B47 και διάγραμμα 57.

Πίνακας 51: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή 50 ppm Coprojet 2 σε $\text{pH}=5,5$ τις πρώτες 8 ώρες

Διακύμανση διαλυτότητας /ώρα	Control($\text{pH}=5,5$)	50 ppm Coprojet 2($\text{pH}=5,5$)
1h	500	500
2h	495	488
3h	483	490
4h	453	469
5h	472	461
6h	500	491
7h	500	479
8h	475	486



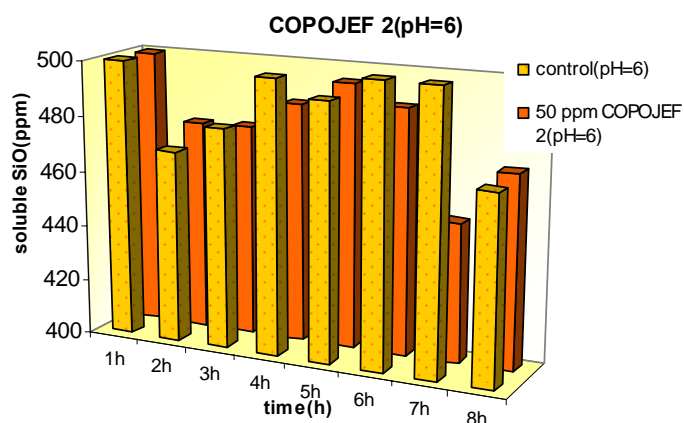
Διάγραμμα B58: Ασταθές σύστημα με παρεμποδιστή Coprojet 2 σε $\text{pH}=5,5$

Το σύστημα παραμένει σε αστάθεια, όμως το διαλυτό SiO_2 είναι και εδώ σε υψηλά επίπεδα όπως αναμενόταν.

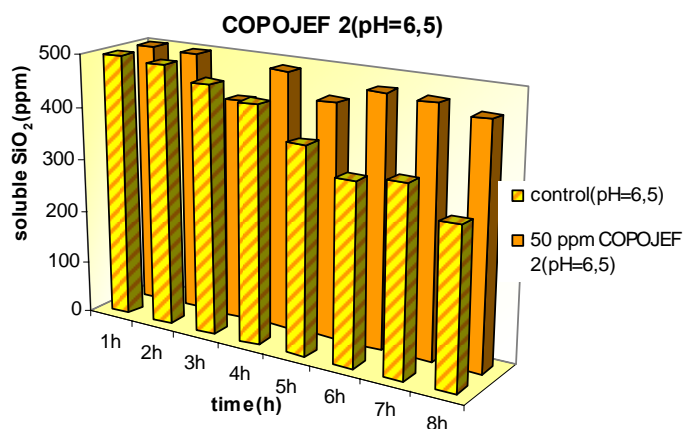
Περαιτέρω αύξηση του pH στα 6 και στα 6,5 διαφαίνεται μια σταθεροποίηση της κατάστασης.

Πίνακας 52: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή 50 ppm Corojef 2 σε pH=6&6,5 τις πρώτες 8 ώρες

Διακύμανση διαλυτότητας /ώρα	Control(pH=6,0)	50 ppm Corojef 2 (pH=6,0)	Control(pH=6,5)	50 ppm Corojef 2 (pH=6,5)
1h	500	500	500	500
2h	469	476	494	496
3h	479	476	470	421
4h	498	486	446	487
5h	492	495	388	443
6h	500	488	340	473
7h	500	450	352	468
8h	467	469	298	454



Διάγραμμα B59: Ασταθές σύστημα με παρεμποδιστή Corojef 2 σε pH=6



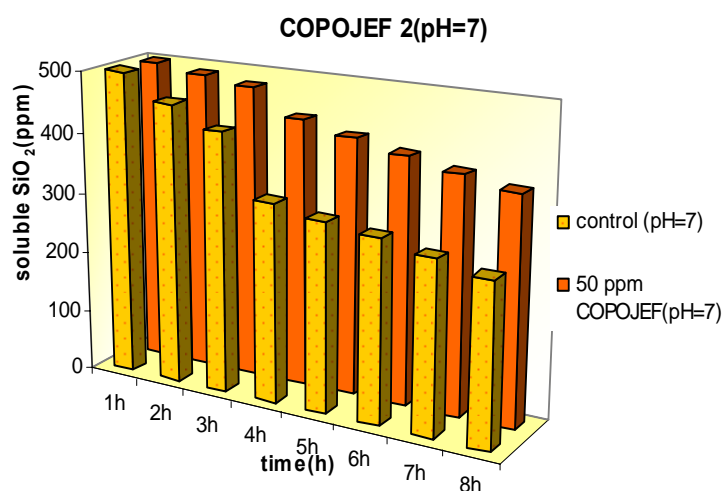
Διάγραμμα B60: Τάση σταθεροποίησης στο pH=6,5 τόσο για το διαλύμα αναφοράς όσο και για το διαλύμα του παρεμποδιστή.

Στα διαλύματα με pH=6,0 συνεχίζει το διαλυτό SiO₂ να είναι πάνω από 400 ppm, ενώ στα διαλύματα με pH=6,5 όπου η διαλυτότητα του SiO₂ είναι σε χαμηλά επίπεδα το διάλυμα του control μειώνει σταδιακά την συγκέντρωση των διαλυτών πυριτικών. Μετά την πάροδο και της όγδοης ώρας η συγκέντρωση του διαλυτού SiO₂ στο διάλυμα του control είναι 298 ppm σε αντίθεση με το διάλυμα του Corojet που ξεπερνά τα 454 ppm.

Τα διαλύματα με pH=7 ίσως αποδεικνύουν την ύπαρξη ενός καλού παρεμποδιστή. Σε αυτό το pH η διαλυτότητα του SiO₂ είναι αρκετά χαμηλή και στην διάρκεια του πειράματος το Corojet παρεμπόδισε με επιτυχία την συσσωμάτωση του κολλοειδούς SiO₂. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 53.

Πίνακας 53: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή 50 ppm Corojet 2 σε pH=7 τις πρώτες 8 ώρες

Διακύμανση διαλυτότητας /ώρα	Control(pH=7,0)	50 ppm Corojet 2(pH=7,0)
1h	500	500
2h	458	488
3h	425	477
4h	325	436
5h	309	418
6h	297	402
7h	281	386
8h	265	370



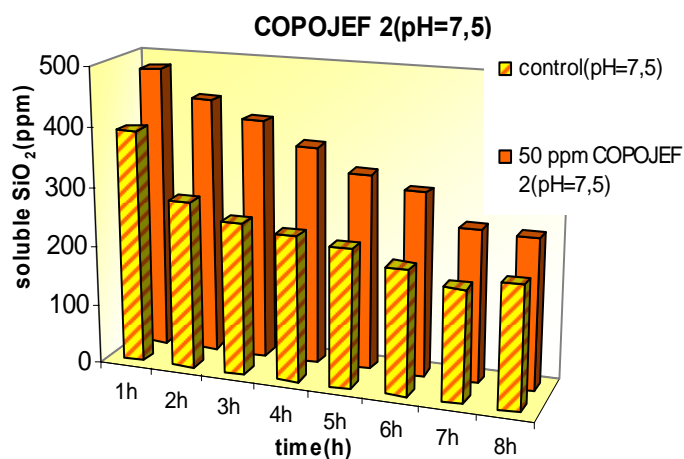
Διάγραμμα B61: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή Corojet 2 σε pH=7

Παρατηρείται μια σταδιακή μείωση στην συγκέντρωση του διαλυτού SiO_2 τόσο στο διάλυμα του control όσο και στο διάλυμα με το Corojet. Όμως μετά την τέταρτη ώρα στο διάλυμα του control το διαλυτό SiO_2 μειώνεται αισθητά ενώ στο διάλυμα με τον παρεμποδιστή καταφέρνει να το διατηρείται πάνω από 370 ppm.

Στην συνέχεια παρατηρήθηκε η παρεμποδιστική δράση του Corojet 2 σε $\text{pH}=7,5$ και $\text{pH}=8$.

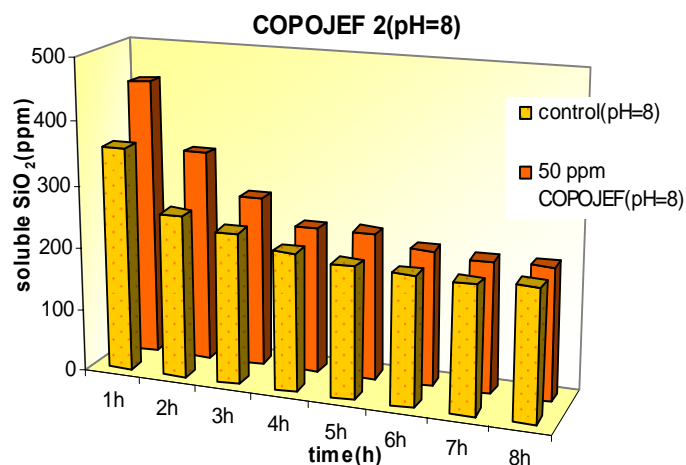
Πίνακας 54: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή 50 ppm Corojet 2 σε $\text{pH}=7,5$ & $8,0$ τις πρώτες 8 ώρες

Διακύμανση διαλυτότητας /ώρα	Control($\text{pH}=7,5$)	50 ppm Corojet 2 ($\text{pH}=7,5$)	Control($\text{pH}=8,0$)	50 ppm Corojet 2 ($\text{pH}=8,0$)
1h	393	477	358	443
2h	281	432	260	336
3h	257	403	241	272
4h	245	367	220	232
5h	232	330	210	234
6h	210	308	206	216
7h	187	257	202	209
8h	206	254	209	211



Διάγραμμα B62: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή Corojet 2 σε $\text{pH}=7,5$

Στο $\text{pH}=7,5$ παρατηρείται μια σταδιακή μείωση στην συγκέντρωση των πυριτικών και στα δύο διαλύματα. Η μείωση αυτή είναι πιο αισθητή στο διάλυμα του control όπου από την 2^η ώρα η μείωση αγγίζει το ποσοστό των 22,4%



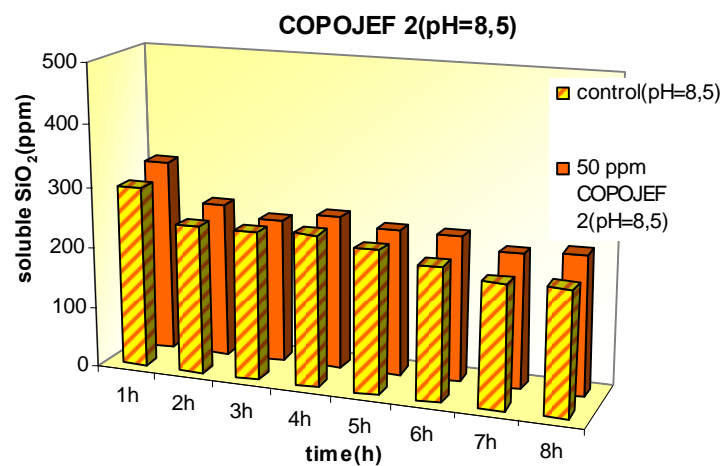
Διάγραμμα B63: Αισθητή μείωση της διαλυτότητας με παρεμποδιστή Corojef 2 σε pH=8

Σε pH=8 οι συγκεντρώσεις του διαλυτού SiO₂ γίνονται ταυτόσημες και η παρεμποδιστική δράση του Corojef είναι σχεδόν ανύπαρκτη. Το διάλυμα παραμένει διαυγές καθ' όλη την διάρκεια.

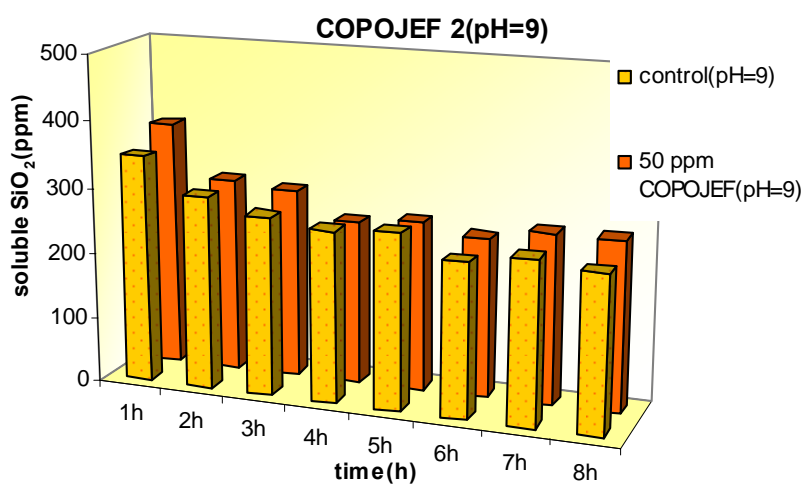
Όσο αυξάνεται το pH των διαλυμάτων η παρεμποδιστική δράση του Corojef πέφτει αισθητά, όπως φαίνονται στα διαγράμματα 63 και 64.

Πίνακας 55: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή 50 ppm Corojef 2 σε pH=8,5&9 τις πρώτες 8 ώρες

Διακύμανση διαλυτότητας /ώρα	Control(pH=8,5)	50 ppm Corojef 2 (pH=8,5)	Control(pH=9,0)	50 ppm Corojef 2 (pH=9,0)
1h	298	318	347	375
2h	242	253	293	297
3h	242	238	272	289
4h	248	253	260	249
5h	234	239	267	257
6h	217	239	234	243
7h	201	220	248	259
8h	203	228	238	259



Διάγραμμα B64: Μειωμένη η απόδοση του παρεμποδιστή Corojef 2 σε pH=8,5

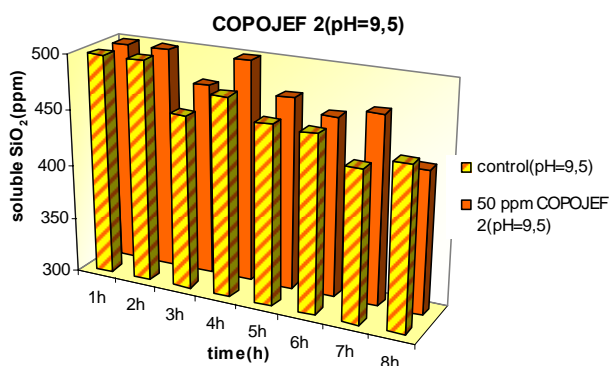


Διάγραμμα B65: Αύξηση της διαλυτότητας για το διάλυμα αναφοράς και μειωμένη διαλυτότητα με τον παρεμποδιστή Corojef 2 σε pH=9.

Σε pH μεγαλύτερο του 9,5 τα διαλύματα περιέχουν μόνο διαλυτές μορφές πυριτικών. Για τον λόγο αυτό διακρίνεται αστάθεια του συστήματος.

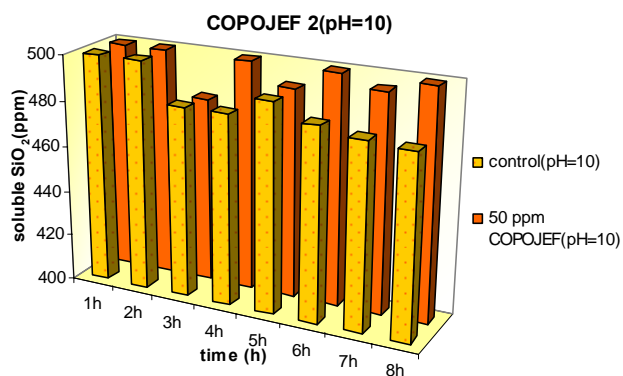
Πίνακας 56: Διακύμανση διαλυτότητας με παρεμποδιστή 50 ppm Corojef 2 σε pH=9,5&10 τις πρώτες 8 ώρες

Διακύμανση διαλυτότητας /ώρα	Control(pH=9,5)	50 ppm Corojef 2 (pH=9,5)	Control(pH=10,0)	50 ppm Corojef 2 (pH=10,0)
1h	500	500	500	500
2h	500	500	500	500
3h	457	473	483	481
4h	479	500	483	500
5h	461	473	491	491
6h	459	462	484	500
7h	436	470	481	495
8h	446	429	480	500



Δ

Διάγραμμα B66: ασταθές σύστημα.



Διάγραμμα B67: ασταθές σύστημα.

Συμπεράσματα 3^{ον} Κεφαλαίου

Το Corojet 2 μάλλον αποδείχτηκε ικανοποιητικός παρεμποδιστής μόνο σε $\text{pH} = 7$. Στο υπόλοιπο εύρος των τιμών του pH το σύστημα χαρακτηρίστηκε από αστάθεια και έτσι η εξαγωγή ουσιαστικών συμπερασμάτων δεν ήταν εύκολη. Αυτό που αποδείχθηκε και έχει αποδειχθεί πολλές φορές ήταν η διακύμανση της διαλύτοτητας στο εύρος των pH . Το σύστημα μετά από την τιμή $\text{pH}=9$ εμπεριέχει μόνο διαλύτες μορφές διοξειδίου του πυριτίου, συνεπώς ο παρεμποδιστής δεν μπορεί να επέμβει σε αυτό το σημείο. Σε χαμηλότερά pH ενισχύεται η σταθεροποίηση του συστήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Operating Cooling Towers correctly at high circles of concentration. John E. Hoots, Donald A. Johnson, J. Dean Lammering, and Daniel A. Meier, 60th Annual International Water Conference, Pittsburgh, PA, Oct. 16–20, 1999.
- (2) Water type and guidelines for RO system design, Samir EI-Manharawy, Azza Hafez, Desalination 139 (2001) 97-113.
- (3) Toward an Understanding of Biogenic-silica, Dissolution in Seawater – An Initial Rate, Approach Applied between 40 and 90 °C. Jim Greenwood, Victor Truesdale, Andrew Rendell, Aquatic Geochemistry 11: 1–20, 2005.
- (4) Τα ονόματα των χημικών στοιχείων, Παπαζήσης Κώστας.
- (5) Some aspects of silica polymerization and fouling and its pretreatment by sodium aluminate, lime and soda ash. R. Sheikholeslami, I.S. Al-Mutazb, S. Tan, Desalination 150 (2002) 85-92.
- (6) The chemistry of silica, Ralph K. Iler.
- (7) Dissolution rates of amorphous silica in highly alkaline conditions, Niihori Y., Kunita M, Journal of nuclear science and technology 2000, 37, 349.
- (8) The influence of ionic strength on the dissolution process of silica, Vogelsberg, Lobbus, Sonnefeld Colloids and surfaces Physics And Emgin. Aspects 1999, Vol 159, 311.
- (9) Pretreatment procedures to control biogrowth and scale formation in membrane systems L.Y. Dudley* and E.G. Darton Desalination 110 (1997) 11-20.
- (10) Silica removal using ion-exchange resins, M. Ben Sik Ali, B. Hamroun , S. Bouguecha, M. Dhahbi Desalination 167 (2004) 273-279.
- (11) Technique for evaluating silica scaling and its inhibition in RO desalting Raphael Semiat, Iris Sutzkover, David Hasson,, Desalination 140 (2001) 181-193.
- (12) Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes R. Sheikholeslami*, J. Bright Desalination 143 (2002) 255-267.
- (13) Aluminum silicate scale formation and inhibition scale characterization and laboratory experiments, Gallup D.L Geothermics 1997, 483-499.

- (14) Technology for chemical Cleaning of Industrial Equipment, Nace International 2001.
- (15) Silica scale inhibition, US Patent, HannW., Bradsley S., Shulmann J.
- (16) precipitation of amorphous silica from High Temperature hypersaline Geothermal Brines, L. B. Owen June 1975 Lawrence Livermore Laboratory.
- (17) American Press.
- (18) Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems Peter F. Weng *Desalination* 103 (1995) 59-67.
- (19) Silica scale inhibition by polyaminoamide STARBUST dendrimers, Neofotistou E., Demadis K. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 242, 213.
- (20) Characterization of the effectiveness of silica anti-sealants, Raphael Semiat, Iris Sutzkover, David Hasson, *Desalination* 159 (2003) 11-19.
- (21) Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling R. Sheikholeslami, I.S. Al-Mutaz, T. Koo, A. Young *Desalination* 139 (2001) 83-95.
- (22) Electrostatic Interactions, Curvature Elasticity, and Steric Repulsion in Multimembrane Systems Phil Pincus, Jean-Francois Joanny, David Andelman *Europhys. Lett.* 11, 763-768 (1990).
- (23) The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures, Robert O. Fournier and Jack Rowe, *American Mineralogist, Volume* 62, pages 1052-1056, 1977.
- (24) The role of Dissolved aluminium in silica chemistry for membrane processes Gabelich C. Wei Chen Coffey B. *Desalination* 180 (2005) 307-319
- (25) Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction Robert Y. Ning *Desalination* 151 (2002) 67-73
- (26) Corrosion protection and mechanical performance of SiO₂, Giuseppe Moretti, Francesca Guidi, Roberto Canton, Marino Battagliarin, Gilberto Rossetto *Anti-Corrosion Methods and Materials* 52(Oct 2005) 266 – 275
- (27) Flow-Accelerated Corrosion, Marvin D. Silbert, *The Analyst, Fall* 2002
- (28) Characterization of smectite scale and scale inhibition test by pH control at Mori geothermal power plant Japan Kaichiro Kasai, Keiji Sato, So-ichiro Kimura, Nobuhiko Shakunaga and Kosei Obar

- (29) **Use of Enviromentally Benign Chemical Additives in Water Treatment Technologies: The Contribution of Green Chemical Technology** E. Mavredaki, A. Stathouloupoulou E. Neofotistou, , and K.D. Demadis, *Desalination* 210 (2007) 257–265
- (30) **Inhibition and Dessolution as Dual Mitigation Approaches for Colloidal Silica. Fouling and Deposition in Process Water systems: fuctional Synergies .** Mavredaki, E; Neofotistou, E; Demadis K.D. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005,44,7019
- (31) **Dissolution Enhancement of colloidal Silica By Enviromentally Benign Additives. Potential Application in Silica-Laden Water Systems.** Demadis K.D, Mavredaki E, Tsiknakis M, Sarigiannidou E-M, Katarachia S.D *Desalination* 2005,179, 281
- (32) **Monhot S.M., PPG, Industries, Inc, PPG Technology** 1995, 1,19
- (33) **Polyacrilamide based treatment program gor open recirculating cooling water systems with high silica content,Momozaki K, Mayumi K, Murano Y** 53rd annual Meeting International Water conference Pittsburg
- (34) **Preperation and Characterization of Graft copolymers of polyacrilamide and polyethyleneinime.** Dean LI, Shipping Zhu, Robert Pelton
- (35) **pH responsive PALAm-g-PIPA microspheres: Preparation and drug release** Xiongwei Li *, Yushu Huang, Jing Xiao, Changhong Yan *Journal of Applied Polymer Science* **Volume 55, Issue 13 , Pages 1779 - 1785**

Δημοσιεύσεις αποτελεσμάτων παρούσας ερευνητικής εργασίας.

1. Novel, Multifunctional, Environmentally Friendly Additives for Effective Control of Inorganic Foulants in Industrial Water and Process Applications. Demadis, K.D.; Stathoulopoulou, A. *Materials Performance* 2006, 45(1), 40.
2. Solubility Enhancement of Amorphous Silica With Polyamine/Polyammonium Cationic Macromolecules: Relevance to Silica Laden Process Waters. Demadis, K.D.; Stathoulopoulou, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 4436.
3. Use of Enviromentally Benign Chemical Additives in Water Treatment Technologies: The Contribution of Green Chemical Technology E. Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E. Neofotistou, , and K.D. Demadis, *Desalination* 210 (2007) 257–265.
4. Industrial Water Systems: Problems, Challenges and Solutions for the Process Industries. Demadis, K.D.; Mavredaki, E.; Stathoulopoulou, A.; Neofotistou, E.; Mantzaridis, C. *Desalination* 2006 (Special Issue dedicated to Aquaculture of South East European Countries), in press.
5. Combined Influence of Polyamine/Polyammonium Cationic and Polyanionic Macromolecules on the Solubility Enhancement of Silicate. Demadis, K.D.; Stathoulopoulou, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, in preparation.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΕΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ

ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

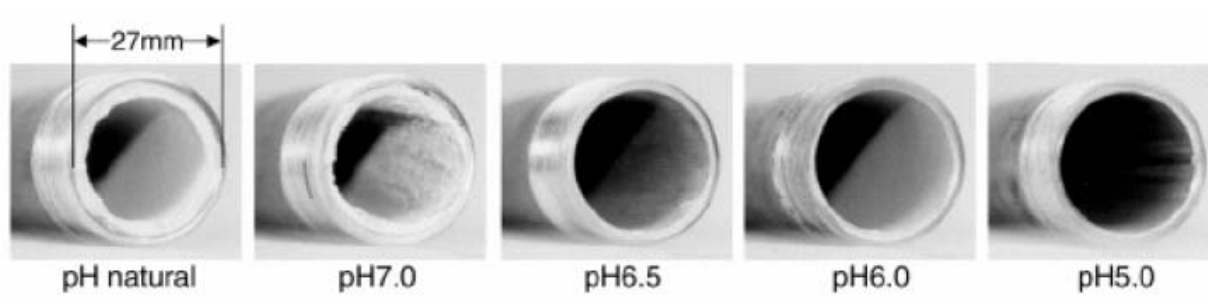
Σε αυτό το Παράρτημα παρουσιάζεται μια σειρά από πειράματα που έγιναν με σκοπό την παρεμπόδιση σχηματισμού πυριτικού μαγνησίου παρουσία πιθανόν παρεμποδιστών σε υπέρκορα διαλύματα Mg^{2+} και πυριτικών. Η εργασία αυτή διεξήχθη στα πλαίσια συνεργασίας του εργαστηρίου μας με την χημική εταιρία Rhodia, Water Treatment Chemicals Applications (Γαλλία). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του Mg^{2+} έγινε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης, ενώ ο ποσοτικός προσδιορισμός των διαλυτών πυριτικών έγινε με την μέθοδο των μολυβδοπυριτικών, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια. Οι συγκεκριμένες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ορίστηκαν από την ίδια την εταιρία, καθώς και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Τέλος έγινε έλεγχος της θολότητας (turbidity) των διαλυμάτων μετά το πέρασμα των οχτώ ωρών που διήρκησαν τα πειράματα. Ο έλεγχος αυτός έγινε με την χρήση του φασματοφωτόμετρου HACH και την λειτουργία του προγράμματος 95.

Προσδιορισμός Μαγνησίου με Ατομική Απορρόφηση

Η ατομική απορρόφηση βασίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας των διαφόρων στοιχείων από άτομα που βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση. Η ακτινοβολία αυτή προέρχεται από την ενέργεια που απορροφά το άτομο του στοιχείου προκειμένου να βρεθεί στην διεγερμένη κατάσταση του. Έτσι τα ελεύθερα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία από καθορισμένου μήκους ακτινοβολία της λάμπας κοίλης καθόδου. Το όργανο της ατομικής απορρόφησης αποτελείται

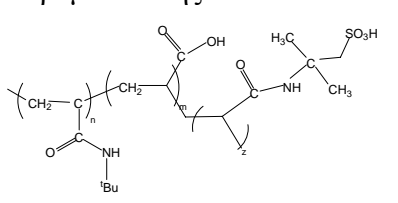
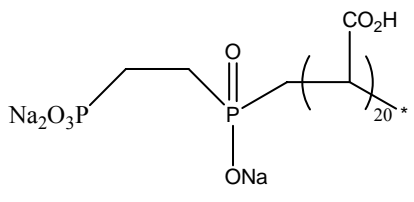
- από το σύστημα ατομοποίησης, στην συγκεκριμένη περίπτωση την φλόγα,
- το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας, δηλαδή η λάμπα κοίλης καθόδου από ιόντων Na^+ .
- το οπτικό μέρος και
- το ανιχνευτικό μέρος.

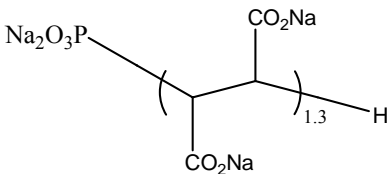
Το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι ακετυλένιο και αέρας.



Εικόνα 1: Καταβύθιση πυριτικού μαγνησίου σε pH>7 σε διάστημα 28 ημερών.

Αντιδραστήρια/Διαλύματα

Αντιδραστήρια	Εταιρία
Sodium Silicate $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	EM Science(Merck)
Ammonium Molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	EM Science(Merck)
Oxalic Acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EM Science(Merck)
Sodium Hydroxide NaOH	Merck
Hydrochloric Acid HCl 37%	Riedel de Haen
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fischer
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fischer
Παρεμποδιστής Acumer 5000 	Rohm and Haas
Παρεμποδιστής Aquarite EC4020 	Rhodia

Παρεμποδιστής Neomere 305005 (άγνωστης δομής, πιθανόν έχει βάση πολυακρυλικού οξέος)	Rhodia
Παρεμποδιστής Bricorr 288 	Rhodia

Οι παρεμποδιστές που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα είχαν ήδη δοκιμαστεί για πιθανές παρεμποδίσεις στα εργαστήρια της εταιρίας Rhodia. Ο τρόπος που διεξάγεται το πείραμα παραμένει ο ίδιος, όμως τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφορετικά από ότι στο εργαστήριο της Rhodia. Αυτό που ζητήθηκε ουσιαστικά είναι μια σύγκριση ανάμεσα στις μεθόδους που εφάρμοσαν και στις μεθόδους που εφαρμόστηκαν στο Πανεπιστήμιο Κρήτης. Όμως δεν έγιναν γνωστά τα αποτελέσματα από τα εργαστήρια της Rhodia.

Όλοι οι παρεμποδιστές είναι φιλικοί προς το περιβάλλον και δεν φέρουν τοξικολογικές συνέπειες. Ο παρεμποδιστής Acumer 5000 είναι εμπορικά διαθέσιμος από την εταιρία Rohm & Haas (USA) και είναι ο μόνος που χρησιμοποιείται στο πεδίο σε βιομηχανικά ψυκτικά συστήματα, αλλά με αντικρουόμενα πολλές φορές αποτελέσματα. Η συλλογιστική της χρησιμοποίησης του πολυμερούς Acumer 5000 ήταν να χρησιμοποιηθεί ως «σημείο αναφοράς». Η εταιρία Rhodia παρασκεύασε ένα παρεμφερές πολυμερές με το Acumer 5000 με την εμπορική ονομασία Aquarite. Το Aquarite περιέχει φωσφονικές ομάδες και τελικές καρβοξυλικές ομάδες, δηλαδή είναι μια αρνητικά φορτισμένη ουσία. Πρόκειται για ένα πολυμερές με μεγάλη πυκνότητα φορτίου.

Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Το νερό αυτό εξετάστηκε για υπολείμματα διαλυτών πυριτικών και βρέθηκαν απειροελάχιστες ποσότητες, οι οποίες δεν επηρεάζουν το σύνολο των πειραμάτων.

Διαλύματα

Στα παρακάτω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν μερικά πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης.

1. stock πυριτικών 1000 ppm (ως SiO_2): Διαλύθηκαν 8,8 gr $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε 2,5 lt απιονισμένου νερού.
2. stock Ca^{2+} 720 ppm: Διαλύθηκαν 3,97 gr $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 1,5 lt νερού.
3. stock Mg^{2+} 240 ppm: Διαλύθηκαν 3,7 gr $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε 1,5 lt νερού.
4. stock παρεμποδιστών 10000 ppm. Όλοι οι παρεμποδιστές είχαν διαφορετική ενεργότητα και υπολογίστηκε βάση αυτής η τελική συγκέντρωση των διαλυμάτων
5. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στον καθορισμό του διαλυτού SiO_2 και κατά συνέπεια στο φασματοφωτόμετρο Hack έχουν προετοιμαστεί βάση των προηγούμενων πειραμάτων.

Προετοιμασία Διαλυμάτων

Για το τυφλό διάλυμα προστέθηκαν σε ένα πλαστικό δοχείο των 500 ml, 250 ml από το stock του SiO_2 . Κατόπιν ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος στα 7-8 και στην συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 125 ml από το Mg stock και 125 ml από το Ca stock. Η μείωση του pH ήταν απαραίτητη γιατί το pH του διαλύματος του SiO_2 είναι γύρω στο 11 και σε αυτό το pH δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες για καταβύθιση αλάτων του ασβεστίου και άμεση καταβύθιση του MgSiO_3 . Ο συνολικός όγκος του διαλύματος είναι 500 ml και σε αυτόν περιέχονται, σύμφωνα με υπολογισμούς, 500 ppm διαλυτού SiO_2 , 60 ppm Mg και 180 ppm Ca. Το διάλυμα ρυθμίζεται για τις ανάγκες του πειράματος σε pH= 9, 9,5.

Στο διάλυμα των παρεμποδιστών ακολουθείται η ίδια διαδικασία με την μόνη διαφορά ότι η προσθήκη του παρεμποδιστή γίνεται πριν την προσθήκη των διαλυμάτων του Mg^{2+} και του Ca^{2+} . Η συγκέντρωση του παρεμποδιστή μέσα στο τελικό διάλυμα είναι 50 ppm και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν 2,5 ml από κάθε stock παρεμποδιστή. Η ποσότητα του παρεμποδιστή είναι αμελητέα στον συνολικό όγκο του διαλύματος, για αυτό δεν λαμβάνεται υπόψη στους περαιτέρω υπολογισμούς.

Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις για το διαλυτό SiO_2 γίνονται ανά μία ώρα για τις πρώτες οχτώ ώρες. Από τα διαλύματα λαμβάνονται 10 ml και φιλτράρονται πριν προχωρήσει η διαδικασία στο φασματοφωτόμετρο Hack. Τα 2 ml από το φιλτραρισμένο δείγμα χρησιμοποιούνται όπως έχει προαναφερθεί νωρίτερα για το φασματοφωτομετρο Hack, ενώ τα 5 ml εισάγονται σε πλαστικά δοχεία που περιέχουν 5 ml HCl 1M. Ο σκοπός αυτού του διαλύματος είναι να απενεργοποιηθεί η περαιτέρω αντίδραση σχηματισμού του MgSiO_3 . Με την προσθήκη υδροχλωρίου στο διάλυμα επέρχεται πτώση του pH μικρότερης του 7 και σε αυτήν την τιμή δεν ευνοείται ο σχηματισμός του πυριτικού μαγνησίου. Η συγκέντρωση του Mg θα μετρηθεί με το όργανο της Ατομικής Απορρόφησης.

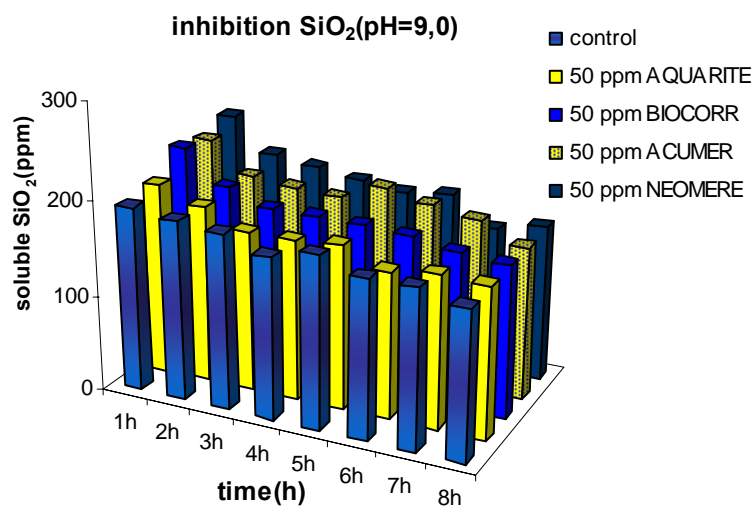
Στο τέλος του πειράματος ελέγχεται η θολότητα των διαλυμάτων με την βοήθεια του οργάνου Hack (turbidity test).

Παρεμπόδιση του SiO_2 σε pH=9,0

Πίνακας 1: Διακύμανση διαλυτότητας SiO_2 σε pH=9 παρουσία 50 ppm από κάθε παρεμποδιστή

Διακύμανση Διαλυτότητας/χρόνος	control	50 ppm AQUARITE	50 ppm BRICORR	50 ppm ACUMER	50 ppm NEOMERE
1h	194	202	226	220	232
2h	188	186	191	188	197
3h	184	168	176	183	190
4h	169	168	176	180	183
5h	180	172	175	198	177
6h	165	154	172	188	182
7h	166	160	164	180	154
8h	155	157	160	160	164

Στο pH=9 το διαλυτό SiO_2 μειώθηκε στα 150 ppm κατά μέσο όρο μετά την πάροδο των οχτώ ωρών. Από το διάγραμμα φαίνεται πως ο παρεμποδιστής Acumer καταφέρνει να συντηρήσει το διαλυτό SiO_2 σε λίγο πιο υψηλά ποσοστά αλλά την όγδοη ώρα δεν έχει σημαντικές διαφορές από το διάλυμα αναφοράς.



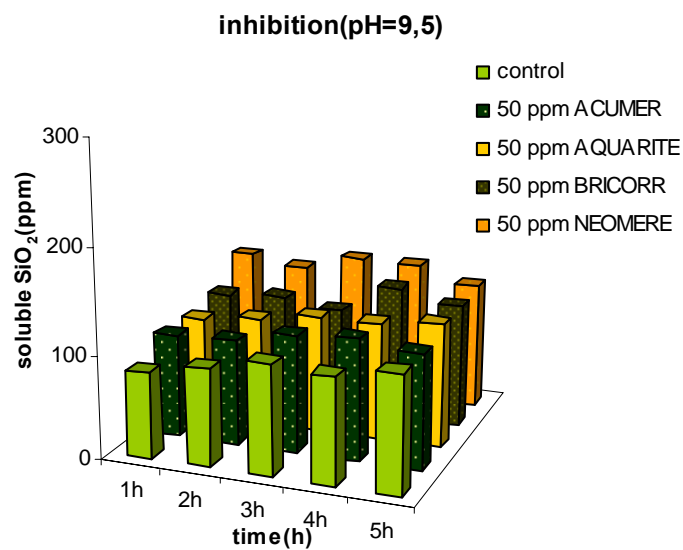
Διάγραμμα 2: Περιορισμένη παρεμποδιστική ικανότητα και σε pH=9 παρουσία 50 ppm από κάθε παρεμποδιστή

Παρεμπόδιση του SiO₂ σε pH=9,5

Πίνακας 2: Διακύμανση διαλυτότητας SiO₂ σε pH=9,5 παρουσία 50 ppm από κάθε παρεμποδιστή

Διακύμανση Διαλυτότητας/χρόνος	control	50 ppm ACUMER	50 ppm AQUARITE	50 ppm BRICORR	50 ppm NEOMERE
1h	83	100	98	106	133
2h	94	102	105	110	124
3h	106	114	114	103	140
4h	102	118	114	131	138
5h	113	111	120	120	124

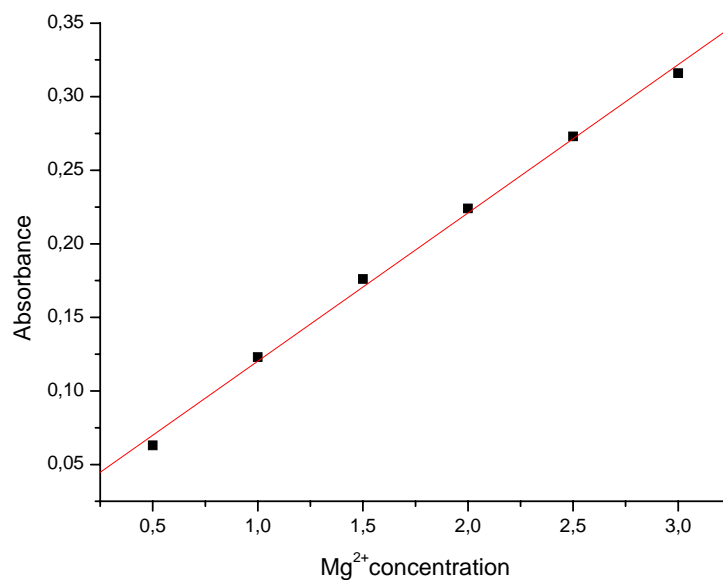
Όπως διακρίνεται εμφανέστατα από το Διάγραμμα 2 τα επίπεδα του διαλυτού SiO₂ έχουν μειωθεί αισθητά. Δεν κρίθηκε απαραίτητη η συνέχιση του πειράματος.



Διάγραμμα 2: Καμία παρεμποδιστική ικανότητα σε pH=9,5 παρουσία 50 ppm από κάθε παρεμποδιστή

Προσδιορισμός του Mg^{2+} με την μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης.

Αρχικά παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις Mg^{2+} . Ο σκοπός των διαλυμάτων αυτών είναι η δημιουργία πρότυπης καμπύλης, ώστε βάση αυτής να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις του Mg^{2+} .



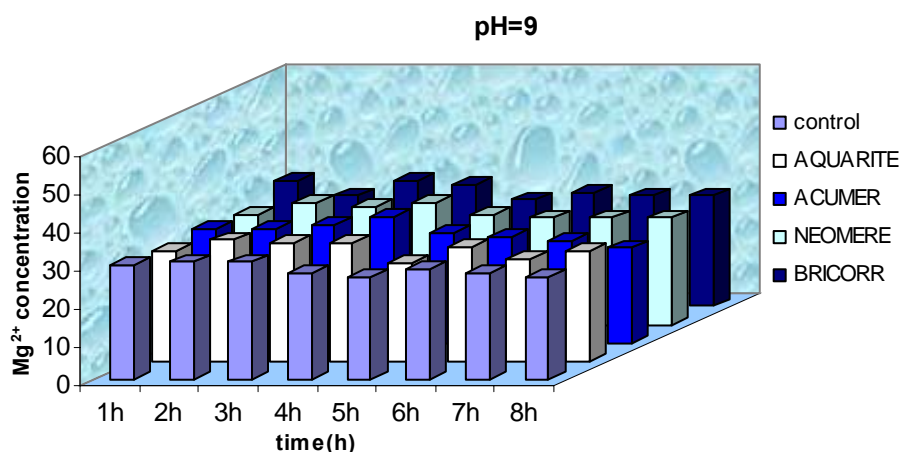
Διάγραμμα 3: Καμπύλη Απορρόφησης συναρτήσει συγκέντρωσης

Στην συνέχεια τα δείγματα αραιώθηκαν με κλίμακα 1/20 ώστε οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων προς ανάλυση να ανταποκρίνονται στο εύρος των τιμών που ανιχνεύει το όργανο της Ατομικής Απορρόφησης.

Δεδομένου των αραιώσεων και της πρότυπης καμπύλης βγήκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 3: Διακύμανση συγκέντρωσης Mg^{2+} σε διαλύματα με παρεμποδιστές στο pH=9 αναλογικά με το πέρασμα των 8 ωρών.

Διακύμανση συγκέντρωσης Mg^{2+} /χρόνος	Control (pH=9)	ACUMER (pH=9)	AQUARITE (pH=9)	NEOMERE (pH=9)	BRICORR (pH=9)
1h	30	29	30	29	33
2h	31	32	30	32	29
3h	31	31	31	31	33
4h	28	31	33	32	32
5h	27	26	29	29	28
6h	29	30	28	28	30
7h	28	27	27	28	29
8h	27	29	25	28	29

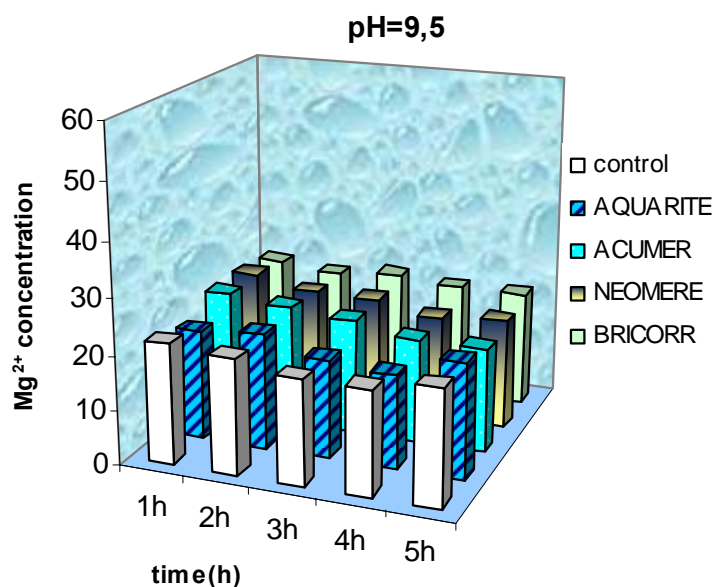


Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση Mg^{2+} συναρτήσει του χρόνου σε διαλύματα χωρίς ή με παρεμποδιστές.

Στο διάλυμα που παρασκευάστηκε αρχικά η συγκέντρωση των ιόντων του μαγνησίου ήταν 60 ppm. Οι παρεμποδιστές που χρησιμοποιήθηκαν δεν κατάφεραν να παρεμποδίσουν την ιζηματοποίηση του πυριτικού μαγνησίου με άμεση συνέπεια την μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων μαγνησίου. Τα ιόντα μαγνησίου διατηρούνται κατά μέσο όρο στα 27 ppm ανεξαρτήτου διάρκειας.

Πίνακας 4: Διακύμανση συγκέντρωσης Mg^{2+} σε διαλύματα με παρεμποδιστές στο pH=9,5 αναλογικά με το πέρασμα των 8 ωρών.

Διακύμανση συγκέντρωσης Mg^{2+} /χρόνος	Control (pH=9,5)	ACUMER (pH=9,5)	AQUARITE (pH=9,5)	NEOMERE (pH=9,5)	BRICORR (pH=9,5)
1h	22	20	23	23	22
2h	21	21	22	21	21
3h	19	18	21	21	22
4h	19	17	19	19	21
5h	21	21	19	20	21



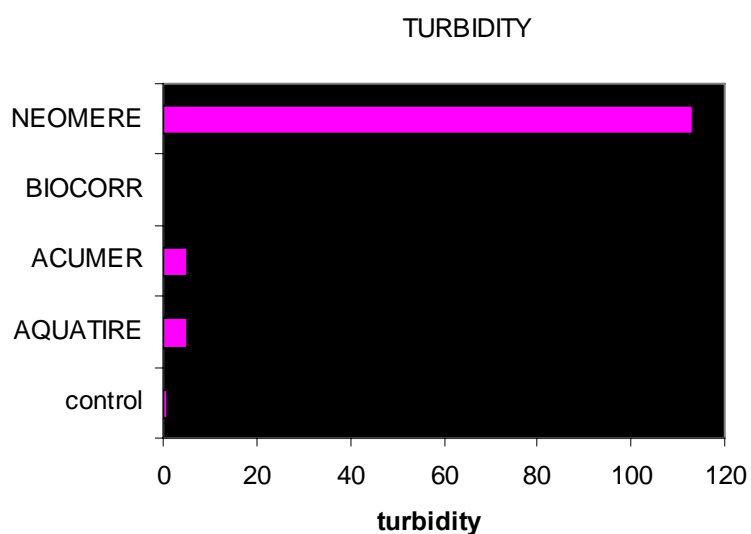
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση Mg^{2+} συναρτήσει του χρόνου σε διαλύματα χωρίς ή με παρεμποδιστές.

Το πυριτικό μαγνήσιο μετά το pH=8 καταβυθίζεται στις σωληνώσεις στην μορφή δυσδιάλυτου άλατος. Το διάγραμμα 5 επιβεβαιώνει αυτήν την καταβύθιση

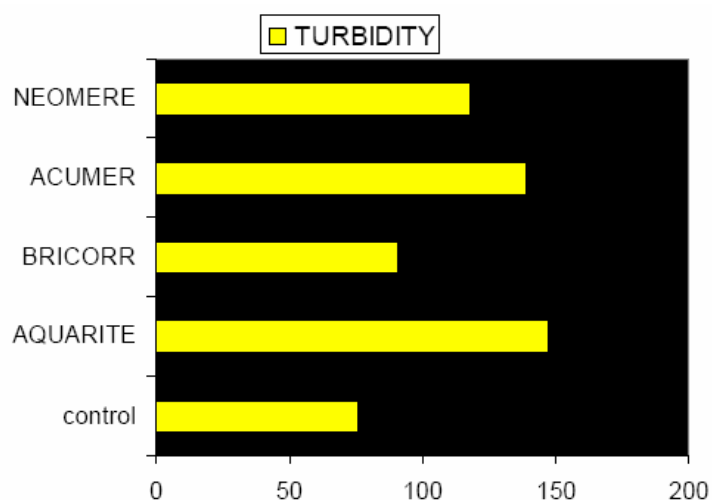
αφού οι παρεμποδιστές που έχουν προστεθεί δεν καταφέρνουν να συντηρήσουν σε υψηλά ποσοστά το Mg^{2+} .

Θολότητα (Turbidity)

Εξετάστηκε στο τέλος του πειράματος η θολότητα των διαλυμάτων με την χρήση του φασματοφωτόμετρου HACH.



Διάγραμμα 6: Θολότητα των διαλυμάτων σε pH=9 μετά την πάροδο των 8 ωρών.



Διάγραμμα 7: Θολότητα των διαλυμάτων σε pH=9,5 μετά την πάροδο των 8 ωρών.

Συμπεράσματα

1. Κανένα από τα χημικά πρόσθετα δεν παρουσίασαν την αναμενόμενη παρεμπόδιση πυριτικού μαγνησίου.
2. Το pH που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν ιδανικό για καταβύθιση πυριτικού μαγνησίου, αλλά οι παρεμποδιστές δεν ήταν επαρκείς για αυτήν την περιοχή του pH.
3. Το διοξείδιο του πυριτίου παρουσία μαγνησίου και ασβεστίου καταβυθίζεται γρηγορότερα από ότι μόνο του. Τα ιόντα αυτά δρουν καταλυτικά στην αντίδραση πολυμερισμού του.
4. Το Acumer 5000 δεν ανταποκρίνεται ανάλογα με την εμπορική του ιδιότητα. Στα συγκεκριμένα πειράματα έδειξε χαμηλή παρεμποδιστική ικανότητα απέναντι στον σχηματισμό πυριτικού μαγνησίου.

Βιβλιογραφία

1. Characterization of smectite scale and scale inhibition test by pH control at Mori geothermal power plant, Japan. Kaichiro Kasai, Keiji Sato, So-ichiro Kimura, Nobuhiko Shakunaga and Kosei Obara
http://www.geothermie.de/egec-geothernet/ci_prof/asia/japan/0357.htm 2004
2. Amorphous magnesium silicate— synthesis, physicochemical properties and surface morphology Andrezej Krysztafkiewicz, Lidia Lipska. Filip Ciesielczyk and Teofil Jesionowski *Advanced Powder Technol.*, Vol. 15, No. 5, pp. 549–565 (2004).
3. Manufacture of silica sols from separated geothermal water. K.L. Brown and L.G. Bacon, Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, May 28 - June 10, 2000.

Ευχαριστώ πολύ....

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δημάδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στο εργαστήριό του. Τον ευχαριστώ επίσης για την αμέριστη συμπαράσταση και καθοδήγηση του στις ευχάριστες και δυσάρεστες στιγμές της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως την επιτροπή μου, κ. Κανακίδου και κ. Στεφάνου, οι οποίοι δέχτηκαν με χαρά να αξιολογήσουν αυτήν την εργασία. Επίσης να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Πίσπα και κ. Βαμβακάκη από το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών και το Τμήμα Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης αντίστοιχα, οι οποίοι προσέφεραν τους διπολικούς παρεμποδιστές και βοήθησαν άμεσα στην ολοκλήρωση αυτής της ερευνητικής εργασίας.

Στην διάρκεια των πειραματικών διεργασιών, το άγχος για την επίτευξη του στόχου και το αίσθημα της ευφορίας εξαιτίας ενός καλού αποτελέσματος εναλλασσόταν διαρκώς. Σε αυτές τις συναισθηματικές εκρήξεις πολύτιμη και απεριόριστη ήταν η βοήθεια των δικών μου ανθρώπων. Αυτούς τους αφανείς ήρωες που με στήριξαν, με εμπιστεύτηκαν και με ανέχτηκαν. Για τον λόγο αυτό χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, για την ηθική και οικονομική συμπαράσταση της. Σας ευχαριστώ πολύ για την παρουσία σας δίπλα μου στα ατελείωτα οχτάωρα πειράματα και όχι μόνο, Ελευθερία, Ελένη, Ρίτσα, Άντα και Κάσσια.