



# Σταθεροποίηση πυριτικού οξέος με χρήση πολυαιθέρων και πολυαλκοολών

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

**ΕΥΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2013-2014

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	2
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	3
2.1 Χημεία του πυριτίου. ....	3
2.2 Διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου. ....	3
2.3 Πολυμερισμός διοξειδίου του πυριτίου. ....	6
2.3 Το διοξείδιο του πυριτίου στο βιολογικό κόσμο. ....	8
2.4 Το διοξείδιο του πυριτίου στα βιομηχανικά υδατικά συστήματα. ....	8
2.5 Έλεγχος της απόθεσης διοξειδίου του πυριτίου και μέτρα αντιμετώπισης. ....	11
2.5 Δομή Παρεμποδιστών. ....	13
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	14
3.1 Οργανολογία και αναλώσιμα. ....	14
3.2 Παρασκευή διαλύματος stock πυριτικών 500ppm «SiO <sub>2</sub> ». ....	15
3.2 Παρασκευή διαλυμάτων stock παρεμποδιστών. ....	15
3.3 Παρασκευή διαλυμάτων για τη χρήση Hach. ....	16
3.4 Παρασκευή διαλυμάτων αναφοράς (control). ....	16
3.5 Παρασκευή διαλυμάτων πυριτικών – παρεμποδιστών. ....	17
3.6 Πειραματική διαδικασία μέτρησης του διαλυτού SiO <sub>2</sub> με τη μέθοδο μολυβδαινοπυριτικών. ...	17
3.7 Πειραματική διαδικασία λήψης ιζήματος για SEM (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης) .....	18
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	19
4.1 Παρεμποδιστική δράση K-1 και K-3 (Hyperbranched polyglycidols) σε τριήμερα πειράματα. ....	19
4.2 Παρεμποδιστική δράση K-1 και K-3 (Hyperbranched polyglycidols) σε οχτάωρα πειράματα. ...	21
4.3 Αποτελέσματα εικόνων SEM των K-1 και K-3 (Hyperbranched polyglycidols). ....	23
Α. Παρουσίαση εικόνων για το K-1. ....	23
Β. Παρουσίαση εικόνων για το K-3. ....	26
4.4 Παρεμποδιστική δράση των PEGs σε τριήμερα πειράματα. ....	28
4.5 Παρεμποδιστική δράση των PEGs σε οχτάωρα πειράματα. ....	31
4.6 Παρεμποδιστική δράση των PPGs σε τριήμερα πειράματα. ....	32
4.7 Παρεμποδιστική δράση των PPGs σε οχτάωρα πειράματα. ....	34
4.8 Παρεμποδιστική δράση του Terathane 2.900 σε οχτάωρα πειράματα. ....	37
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	39
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	42

## 1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

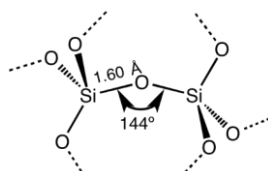
Αποτελεί γενική διαπίστωση πως η σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος στη διαλυτή του μορφή είναι ένα σημαντικό γεγονός που αφορά τόσο τα βιολογικά υδατικά συστήματα όσο και τη βιομηχανικά. Η σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος πραγματοποιείται με παρεμπόδιση του πολυμερισμού και σχηματισμού του διοξειδίου του πυριτίου. Στο βιολογικό κόσμο υπάρχουν τα διάτομα (φυτοπλαγκτικοί οργανισμοί) που δημιουργούν το κυτταρικό τους τοίχωμα χρησιμοποιώντας ως δομικό υλικό το  $\text{SiO}_2$ , αφού το έχουν διατηρήσει διαλυτό σε αποθήκες υπέρκορων διαλυμάτων πυριτικού οξέος. Από την άλλη πλευρά, στο βιομηχανικό κόσμο η αποφυγή επικαθίσεων άμορφου διοξειδίου του πυριτίου είναι άμεση ανάγκη για λόγους οικονομίας, ενέργειας και ποιότητας των βιομηχανιών. Η σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος όμως, αποτελεί και σημαντικό ζήτημα επιστημονική έρευνας ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Η εργασία αποτελεί μέρος της προσπάθειας εύρεσης, φιλικών προς το περιβάλλον, προσθέτων που να έχουν την ικανότητα να παρεμποδίζουν τη σταθεροποίηση του διοξειδίου του πυριτίου. Στη παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη πολυαιθέρων και πολυαλκοολών για τη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος. Η μελέτη αυτή διεξήχθη με πειράματα τριήμερα και οχτάωρα (στα πλαίσια του βιομιμιτισμού των διστόμων) με τη μέθοδο μέτρησης των μολυβδαινοπυριτικών (HACH). Τα πολυμερή που ερευνηθήκαν ήταν οι πολυπροπυλογλυκόλες (PPG) και πολυαιθυλογλυκόλες (PEG) σε διάφορα μοριακά βάρη, το terathane 2.900, και οι hyperbranched polyglycidols (K-1 και K-3). Το κάθε πολυμερές που μελετήθηκε κατατάχθηκε ως κακός μέτριος ή άριστος παρεμποδιστής ενώ σημειώθηκαν και οι οπτικές παρατηρήσεις των διαλυμάτων τους. Αρχικά, η σύγκριση των αποτελεσμάτων έδειξε πως το PPG 4.000 λόγω του μεθυλίου που έχει σε σχέση με το PEG 4.000 παρεμποδίζει τη δημιουργία δεσμού μεταξύ του οξυγόνου του PPG 4.000 και του υδρογόνου του διαλυτού πυριτικού οξέος. Επίσης τα K-1 και K-3 επιλέχθηκαν λόγω του ότι είναι δομικά ανάλογα των PEGs όμως περιέχουν στην δομή τους υδροξυλομάδα. Τα αποτελέσματα όμως δεν έδειξαν ότι ακολουθούν την δράση των PEGs, επομένως το οξυγόνο της υδροξυλομάδας δεν δίνει το ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων για να συνάψει δεσμό με το υδρογόνο του πυριτικού οξέος, όπως θα δρούσε το οξυγόνο του αιθέρα. Σε αυτά, πραγματοποιήθηκε λήψη εικόνων SEM για περεταίρω μελέτη. Τέλος, στην εργασία αυτή επιβεβαιώθηκε ότι με την αύξηση του μοριακού βάρους των PEGs και των PPGs η ικανότητα στη παρεμπόδιση της σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος βελτιώνεται.

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Χημεία του πυριτίου.

Το πυρίτιο (Si) το στοιχείο που διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους και ανήκει στη κατηγορία των μεταλλοειδών. Είναι το δεύτερο σε αφθονία του στερεού φλοιού της γης μετά το οξυγόνο και το δεύτερο στοιχείο μετά τον άνθρακα που σχηματίζει τις περισσότερες ενώσεις με άλλα στοιχεία. Ο συνηθέστερος δεσμός που εμφανίζεται είναι μεταξύ Si-O καθώς έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού σε σχέση με άλλα στοιχεία και έτσι είναι πιο σταθερός.

Το διοξείδιο του πυριτίου είναι μια ένωση του πυριτίου με οξυγόνο διαδεδομένη στη φύση σε κρυσταλλική μορφή, άμορφη κατάσταση, ενυδατωμένη ή υδροξυλιωμένη. Η κρυσταλλική μορφή αναφέρεται ως χαλαζίας ενώ η άμορφη σαν άμμος. Υπάρχει και η παρασκευασμένη τεχνητά μορφή «πηκτή πυριτίου» (silica gel) που έρχεται σε μικροσπογγώδη μορφή, που λόγω της δομής του έχει την ιδιότητα να απορροφά-προσορφά διάφορες ουσίες. Στην πλειονότητα των πυριτικών, το άτομο Si έχει τετραεδρικό συντονισμό, με 4 άτομα οξυγόνου που περιβάλλει ένα κεντρικό άτομο Si (Εικόνα 1). Στη φύση, υπάρχει μια τεράστια ποικιλία πυριτικών ορυκτών με βασικές μονάδες SiO<sub>4</sub> ενώ η διαλυτοποίησή τους, εμφανίζει σημαντικές συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου στους υδάτινους αποδέκτες, [8].



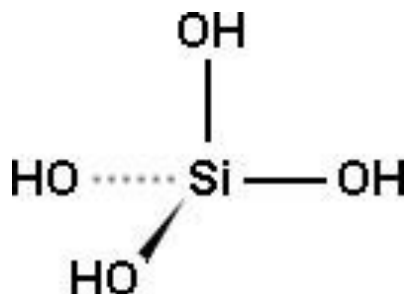
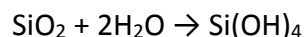
Εικόνα 1 Δομή α-χαλαζία.

### 2.2 Διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου.

Κάθε μορφή SiO<sub>2</sub> έχει διαφορετική διαλυτότητα. Το κρυσταλλικό έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό της τάξης των 6 ppm SiO<sub>2</sub>. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου (γενικός χαρακτηρισμός για κάθε δομή που στερείται κρυσταλλικής διαμόρφωσης), έχει υψηλότερη διαλυτότητα που κυμαίνεται μεταξύ 100 - 180 ppm SiO<sub>2</sub>, [1].

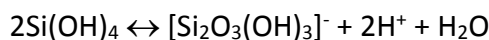
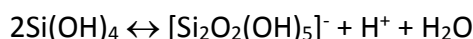
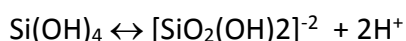
Η μέθοδος διαλυτοποίησης του SiO<sub>2</sub> και των πυριτικών αλάτων στο νερό είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και καλύπτεται από πολλές χημικές ισορροπίες. Αυτό που συμβαίνει είναι υδρόλυση δεσμών πυριτίου – οξυγόνου με αποτέλεσμα την

απελευθέρωση πυριτικού οξέος. Η διαδικασία αυτή συνοψίζεται στη παρακάτω χημική αντίδραση :

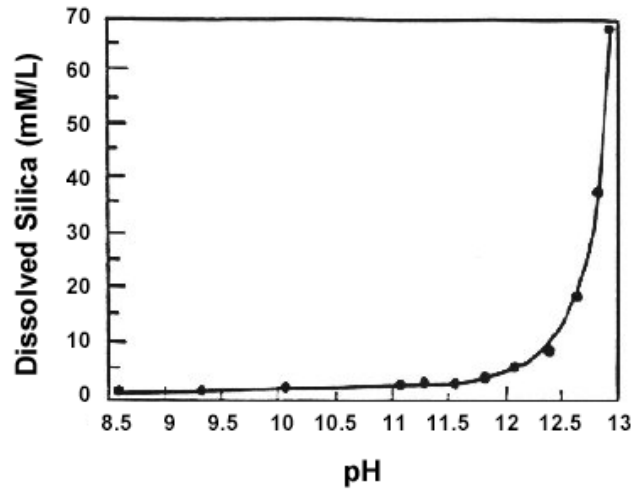
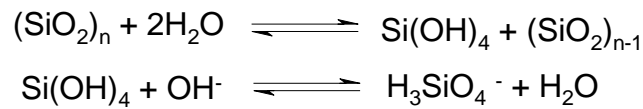


Εικόνα 2 Δομή  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

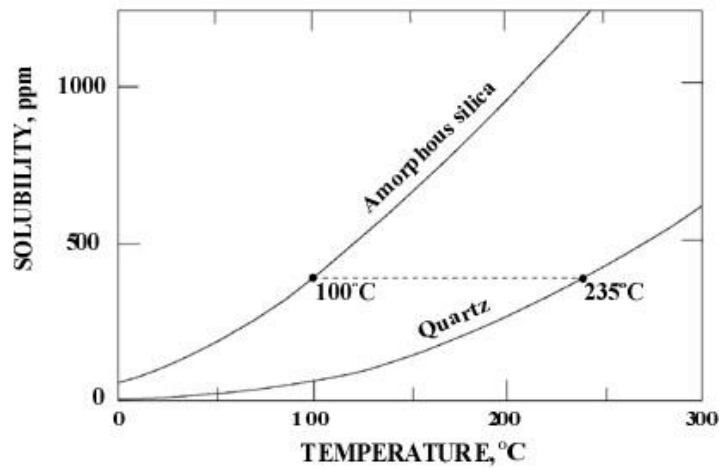
Το πυριτικό οξύ  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , που περιέχει ένα μόνο άτομο πυριτίου, ονομάζεται και ορθοπυριτικό οξύ ή μονοπυριτικό οξύ ή μονομερές πυριτικό οξύ, αποτελεί τη διαλυτή μορφή του  $\text{SiO}_2$ . Το  $\text{Si}(\text{OH})_4$  έχει τετραεδρική δομή με τα υδροξύλια να τοποθετούνται στις κορυφές του τετράεδρου. Το μονοπυριτικό οξύ, είναι ασθενές οξύ με σταθερές ιονισμού  $\text{pK}_a$  9.9, 11.8 και 12. Αν και είναι άφθονο στα φυσικά νερά μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί μέσω οξίνισης εμπορικού κρυσταλλικού πυριτικού νατρίου ή καλίου, τα μόνα ευδιάλυτα πυριτικά άλατα. Τα διαλυτά πυριτικά είδη που υπάρχουν στα διαλύματα περιγράφονται από τις επόμενες ισορροπίες [9] :



Το κυριότερο υδρολυτικό είδος του πυριτίου που υπάρχει στα φυσικά νερά με pH χαμηλότερο του 9 είναι το  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το pH. Το  $\text{SiO}_2$  χαρακτηρίζεται ως αλάτι κανονικής διαλυτότητας, γιατί η διαλυτότητά του αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η διαλυτότητα παραμένει σταθερή για pH μεταξύ 6 με 8 και ότι τείνει να αυξηθεί σε pH 8.5. Η υψηλή διαλυτότητα που παρατηρείται σε υψηλά pH οφείλεται στην αλκαλική περιοχή σχηματίζονται και πυριτικά ιόντα εκτός από τα μονομερή πυριτικά, τα οποία είναι σε ισορροπία με τη στερεά φάση. Έτσι σε pH μεγαλύτερα του 10.6 το στερεό άμορφο διοξειδίου του πυριτίου διαλύεται προς το σχηματισμό διαλυτών πυριτικών μορφών και δεν απομένει στερεή φάση στην ισορροπία, [5].



Εικόνα 3 Διάγραμμα pH-διαλυτότητας άμορφης silica.



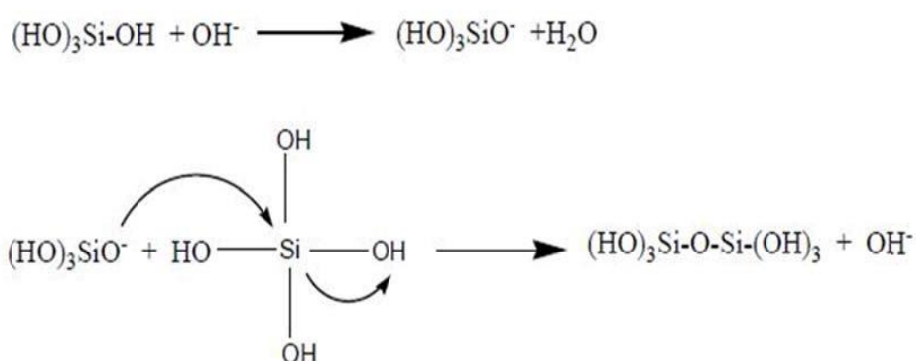
Εικόνα 4 Διάγραμμα διαλυτότητας-θερμοκρασίας άμορφης silica και quartz.

Τέλος, η παρουσία αλάτων επηρεάζει δυσμενώς τον βαθμό διάλυσης του διοξειδίου του. Η παρουσία αλάτων (π.χ.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) μειώνει τη διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$ . Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί ότι ο βαθμός διάλυσης μειώνεται με την ελάττωση της ιοντικής ακτίνας των μονοσθενών κατιόντων ( $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ ).

### 2.3 Πολυμερισμός διοξειδίου του πυριτίου.

Ο πολυμερισμός του πυριτικού οξέος περιγράφεται από τον σχηματισμό διμερών, ολιγομερών, κolloειδών πολυμερών και του πιο σταθερού άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Ο μηχανισμός του πολυμερισμού είναι μία αντίδραση υποκατάστασης τύπου SN<sub>2</sub>, όπου η πυρηνόφιλη ομάδα είναι μία αρνητικά φορτισμένη σιλανόλη (-Si-O<sup>-</sup>). Αυτή προκύπτει από τον ιονισμό ενός ορθοπυριτικού από ιόντα υδροξυλίου του νερού και έτσι προσβάλλει το κεντρικό άτομο του πυριτίου ενός μη ιονισμένου μονομερούς πυριτικού οξέος.

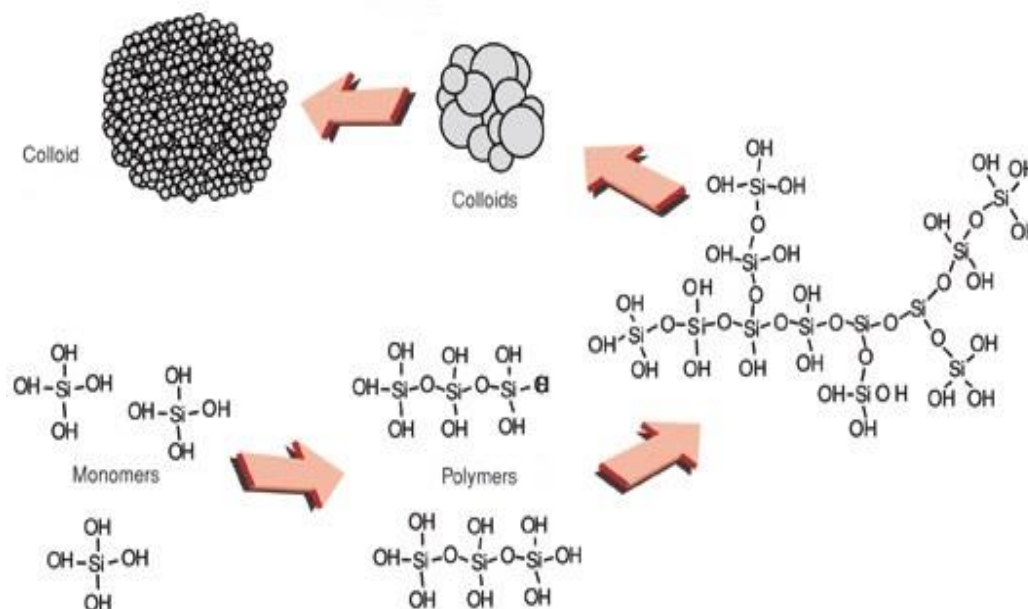


Εικόνα 5 Τα πρώτα βήματα του μηχανισμού [6,7].

Μετά τον σχηματισμό του διμερούς πυριτικού οξέος ο μηχανισμός του πολυμερισμού επιταχύνεται. Σε σύντομο χρονικό διάστημα σχηματίζονται ολιγομερή και στη συνέχεια πολυμερή. Η αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού οφείλεται στην μεγάλη σταθερά ιονισμού των πολυμερικών ειδών έναντι της μικρότερης σταθεράς ιονισμού του μονομερούς πυριτικού οξέος. Έτσι, η αντίδραση του ορθοπυριτικού οξέος με διμερή και ολιγομερή ευνοείται σε σχέση με την αντίδραση του με άλλα ορθοπυριτικά. Απαραίτητη προϋπόθεση για την έναρξη του πολυμερισμού αποτελεί ο μερικός ιονισμός του πυριτικού οξέος. Όμως, ο υψηλός βαθμός ιονισμού έχει ανασταλτική δράση στη διαδικασία του πολυμερισμού. Οι δομές των ολιγομερών και πολυμερών είναι γραμμικής μορφής, διακλαδισμένης ή δακτυλίου. Σε κάθε περίπτωση οι δεσμοί Si-O-Si αναπτύσσονται κατά τυχαίο τρόπο.

Τα ολιγομερή συμπυκνώνονται προς πολυμερή σχηματίζοντας εσωτερικούς δεσμούς και μία αρκετά συμπαγή δομή. Κατά την εξέλιξη της παραπάνω διαδικασίας οι μη συμπυκνωμένοι δεσμοί ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) μειώνονται προς σχηματισμό των περισσότερο συμπυκνωμένων δεσμών της μορφής (SiO-Si). Ως εκ τούτου, η δομή του πολυμερούς διαθέτει υδροξυλιωμένα άτομα πυριτίου ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) τόσο στην εξωτερική της επιφάνεια, όσο και στο εσωτερικό της, σε μικρότερο

όμως ποσοστό. Οι υδροξυλομάδες αποπρωτονιώνονται σε αλκαλικό περιβάλλον και μετατρέπονται σε αρνητικά φορτισμένες σιλανόλες. Το αρνητικό τους φορτίο αποτελεί αιτία απομάκρυνσης τους όμως οι αρνητικές σιλανόλες αποτελούν ευνοϊκές επιφάνειες για την συμπύκνωση νέων ορθοπυριτικών με αποτέλεσμα να δρουν ως πυρήνες ανάπτυξης μεγαλύτερων πολυμερών.



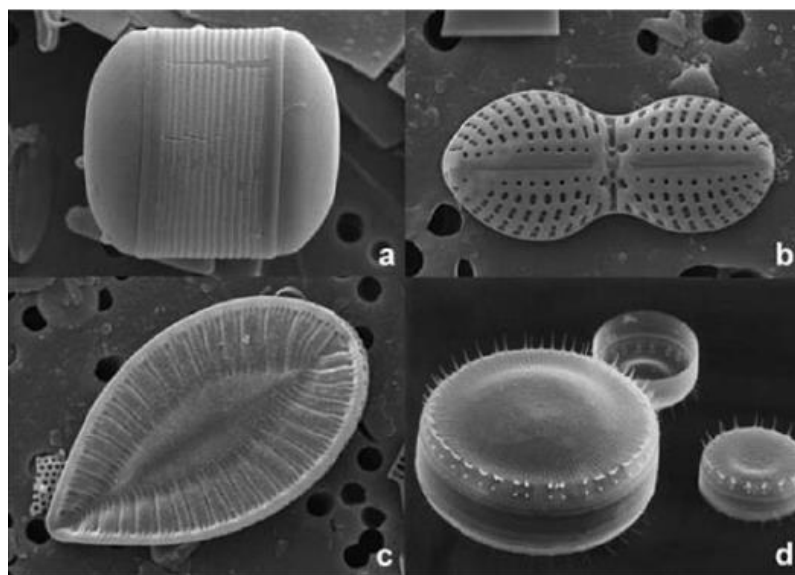
Εικόνα 6 Πορεία σχηματισμού κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου, [25].

Ο ρυθμός πολυμερισμού του διοξειδίου του πυριτίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία και η παρουσία αλάτων. Ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται με την θερμοκρασία ενώ η παρουσία αλάτων μειώνει την συγκέντρωση των πυριτικών στο διάλυμα και την ταχύτητα πολυμερισμού. Επίσης, έχει σημειωθεί ότι κατά την απουσία αλάτων σε εύρος pH από 7 ως 10 αναπτύσσονται σφαιρικά κολλοειδή χωρίς συσσωμάτωση. Αντιθέτως, στην παραπάνω περιοχή του pH η παρουσία αλάτων οδηγεί στην συσσωμάτωση των κολλοειδών και την δημιουργία “gel”. Όσον αφορά στην επίδραση του pH, όταν αυτό αυξάνει από την τιμή 6 ως 8 παρατηρείται αύξηση του πολυμερισμού, εξαιτίας της αύξησης των υδροξυλίων που δρουν καταλυτικά στην αντίδραση. Για περαιτέρω αύξηση του pH>8 ο ρυθμός πολυμερισμού επιβραδύνεται. Αυτό οφείλεται τόσο στην αύξηση της διαλυτότητας του διοξειδίου του πυριτίου, όσο και στην ελάττωση των ουδέτερων ορθοπυριτικών εξαιτίας του ιονισμού που σημειώνεται με την αύξηση του αλκαλικού περιβάλλοντος. Για pH>9 ο ρυθμός πολυμερισμού μειώνεται εξαιτίας της περαιτέρω αύξησης της διαλυτότητας του άμορφου SiO<sub>2</sub>. Σε αυτές τις τιμές του pH κυριαρχούν οι ιονισμένες μορφές των μονοπυριτικών οξέων.



### 2.3 Το διοξείδιο του πυριτίου στο βιολογικό κόσμο.

Στο βιολογικό κόσμο υπάρχουν οργανισμοί οι οποίοι συμπυκνώνουν πυριτικό οξύ, προς σχηματισμό άμορφου  $\text{SiO}_2$ , το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό για την κατασκευή του σκελετού τους. Παράδειγμα τέτοιων οργανισμών αποτελούν τα διάτομα (diatoms). Η συμπύκνωση του πυριτικού οξέος προς σχηματισμό άμορφου  $\text{SiO}_2$  λαμβάνει χώρα παρουσία βιοπολυμερών (π.χ. τροποποιημένα με αμινομάδες πολυπεπτίδια που ονομάζονται σιλαφίνες), που δρουν σαν καταλύτες. Πριν την παραγωγή άμορφου  $\text{SiO}_2$ , παρατηρείται μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος στο εσωτερικό του κυττάρου του διατόμου, σε ειδικά θυλάκια που ονομάζονται Silicon Transport Vesicles. Σε αυτά τα αποθηκευτικά θυλάκια η συγκέντρωση του πυριτικού οξέος μπορεί να φτάσει και τα 100 mM, κατά πολύ ανώτερη της συγκέντρωσης των 2.5 mM που θεωρείται το όριο διαλυτότητας του πυριτικού οξέος σε ουδέτερο pH πριν αρχίσει η αντίδραση συμπύκνωσης, [1].



Εικόνα 7 Εικόνες SEM διατόμων, [1].

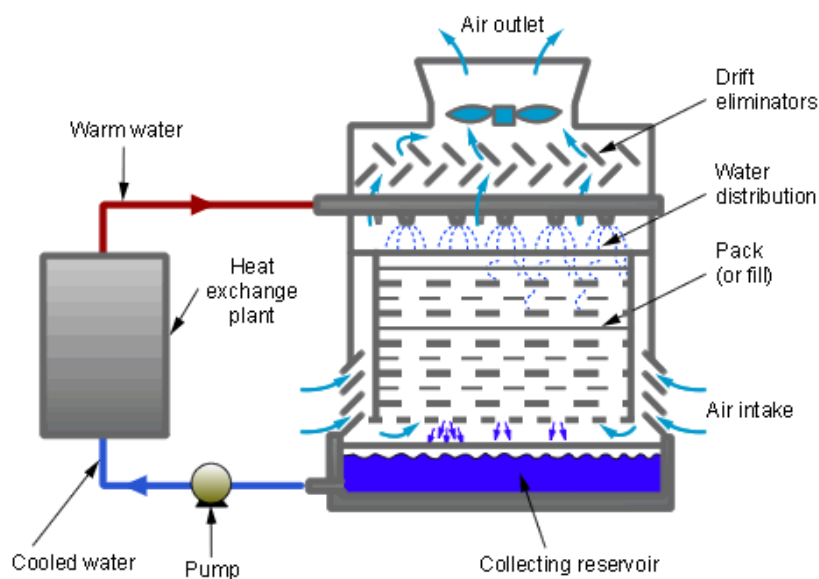
### 2.4 Το διοξείδιο του πυριτίου στα βιομηχανικά υδατικά συστήματα.

Το νερό αποτελεί για τη βιομηχανία το κυριότερο ψυκτικό μέσο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στις θερμές διεργασίες, λόγω της μεγάλης του θερμοχωρητικότητας και του χαμηλού κόστους του. Το νερό απορροφά την

θερμότητα που εκλύεται, ψύχοντας με αυτόν τον τρόπο, ενώ το ίδιο θερμαίνεται λόγω της ανταλλαγής θερμότητας. Η συνεχής λειτουργία της βιομηχανικής μονάδα απαιτεί συνεχή ροή ψυχρού νερού πράγμα οικονομικά ζημιογόνο για τη μονάδα ιδιαίτερα αν βρίσκεται σε περιοχή με περιορισμένα αποθέματα νερού. Για λόγους μείωσης κόστους το νερό αφού ψυχθεί ανακυκλώνεται με τη βοήθεια ψυκτικού πύργου (cooling tower) και επαναχρησιμοποιείται.



Εικόνα 8 εξωτερική όψη ψυκτικού πύργου.



Εικόνα 9 Λειτουργία ψυκτικού πύργου.

Στους πύργους αυτούς το κρύο νερό απορροφά τη θερμότητα από τα θερμά ρεύματα της διαδικασίας, [1]. Το νερό αυτό θερμαίνεται και μετά μέσω μερικής εξάτμισης. Η απορροφούμενη θερμότητα θερμαίνει το νερό που κυκλοφορεί. Το ζεστό νερό επιστρέφει στην κορυφή του πύργου ψύξης και ρέει προς τα κάτω κατά τη διάρκεια της πλήρωσης υλικού στο εσωτερικό του πύργου. Καθώς περνάει μέσα, έρχεται σε επαφή με ατμοσφαιρικό αέρα ανεβαίνει μέσα από τον πύργο από σχέδιο

βεβιασμένης κυκλοφορίας με μεγάλους ανεμιστήρες στον πύργο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή ποσότητα του νερού να χάνεται ως παρεκτροπής ανέμου και μια ποσότητα από το νερό να εξατμίζεται. Η θερμότητα που απαιτείται για να εξατμιστεί το νερό προέρχεται από το ίδιο το νερό και το φέρνει πίσω στην αρχική θερμοκρασία του και το νερό είναι έτοιμο να ανακυκλωθεί. Το νερό που εξατμίζεται αφήνει τα διαλυμένα άλατα του πίσω από το μεγαλύτερο μέρος του νερού που δεν έχει εξατμιστεί, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση αλατιού στο νερό ψύξης που κυκλοφορεί. Για να αποτρέψετε τη συγκέντρωση αλατιού στο νερό από το να γίνει πάρα πολύ υψηλό, ένα μέρος του νερού που αντλείται είναι για διάθεση. Στη συνέχεια, αφού προστεθεί φρέσκο νερό (make-up water) για να αναπληρώσει το νερό που χάνεται με την εξάτμιση, οδηγείται ξανά στη «θερμή» διαδικασία, όπου επαναλαμβάνεται η διαδικασία της ψύξης, [4].

Η συνεχής εξάτμιση και η προσθήκη φρέσκου νερού επιφέρει τον υπερκορεσμό του νερού σε ιόντα όπως ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{2+}$ ), ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), πυριτικά ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) κ.α. Τα υψηλά επίπεδα αυτών των ιόντων επιφέρουν την καταβύθιση δυσδιάλυτων ανόργανων αλάτων λόγω του μικρού γινομένου διαλυτότητάς τους, πάνω σε κρίσιμες επιφάνειες, δημιουργώντας στρώματα ανθεκτικών ιζημάτων. Τα άλατα που καταβυθίζονται είναι κυρίως ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) [3], πυριτικό άλας του μαγνησίου ( $\text{MgSiO}_3$ ), υδροξείδιο του μαγνησίου ( $\text{Mg(OH)}_2$ ), θειικό βάριο ( $\text{BaSO}_4$ ), θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ), θειικό στρόντιο ( $\text{SrSO}_4$ ), κ.α. Ο σχηματισμός ανεπιθύμητων αλάτων προξενεί σοβαρά λειτουργικά προβλήματα. Η ιζηματογένεση στις σωληνώσεις επιφέρει μείωση στη διάμετρό τους με αποτέλεσμα να μειώνεται η ροή του νερού και να αυξάνεται η αντίστροφη πίεση (back pressure). Το ίζημα που σχηματίζεται επάνω στους εναλλάκτες θερμότητας, λειτουργεί ως μονωτικό στρώμα, με συνέπεια να παρεμποδίζεται η ανταλλαγή θερμότητας. Επιπλέον, τα στρώματα των ιζημάτων δημιουργούν συνθήκες έναρξης διαδικασιών διάβρωσης κάτω από αυτά (under deposit corrosion), με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή των μεταλλικών επιφανειών, [2].



Εικόνα 10 Διάβρωση μεταλλικής επιφάνειας σωλήνα.

Επιπλέον, το βιομηχανικό νερό είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Έτσι μπορούν να πολλαπλασιαστούν γρήγορα και να επιφέρουν τεράστια προβλήματα. Η ανεξέλεγκτη ανάπτυξη μικροοργανισμών καταλήγει στην απόθεση πάνω στους εναλλάκτες, παρεμποδίζοντας τη ροή και την ψύξη. Επιφάνειες που έχουν καλυφθεί από αποικίες μικροοργανισμών μπορούν να δράσουν ως θέσεις απόθεσης ανόργανων αλάτων. [1].

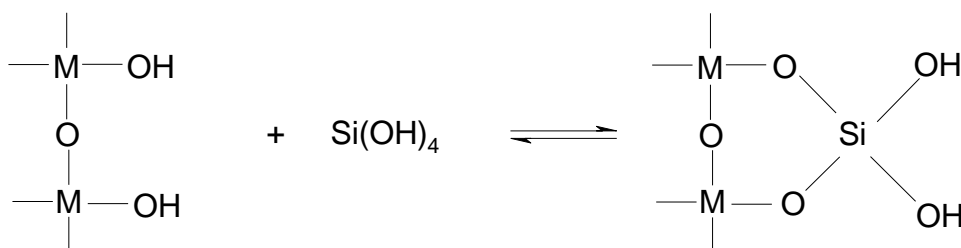
Συνοπτικά, τα λειτουργικά προβλήματα στο βιομηχανικό νερό αποδίδονται σε τρεις πηγές: την ιζηματογένεση (deposits), τη διάβρωση (corrosion) και τις μικροβιακές εναποθέσεις (biofouling).

## 2.5 Έλεγχος της απόθεσης διοξειδίου του πυριτίου και μέτρα αντιμετώπισης.

Το  $\text{SiO}_2$ , είναι ανθεκτικό ίζημα οπότε η απομάκρυνσή του είναι δύσκολη και με υψηλό κόστος. Επιτυγχάνεται είτε με μηχανικό τρόπο δηλαδή με αμμοβολή ή τρίψιμο των επιφανειών με λαστιχένιες βούρτσες μια διαδικασία ιδιαίτερα επίπονη μέθοδος είτε με χημικό τρόπο. Στο χημικό τρόπο σκληρά επικίνδυνα χημικά αντιδραστήρια, όπως το διφθοριούχο αμμώνιο ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}_2$ ), σε όξινες συνθήκες το την διαλυτοποιεί. Σε κάθε περίπτωση, για να πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός επιβάλλεται διακοπή της εκάστοτε βιομηχανικής μονάδας. Σε αρκετές όμως περιπτώσεις η απομάκρυνση του ιζήματος είναι αδύνατη, με συνέπεια την επιβεβλημένη αντικατάσταση του εξοπλισμού. Τόσο η διακοπή της διεργασίας όσο και η αναγκαστική αλλαγή του εξοπλισμού επιφέρουν μεγάλες οικονομικές απώλειες για τη βιομηχανία. Για να ελεγχθεί η εναπόθεση  $\text{SiO}_2$  θα πρέπει ο γνώμονας να είναι μηχανισμούς της. Κατά συνέπεια η απόθεση άμορφου διοξειδίου του πυριτίου στα υπερκορεσμένα νερά συμβαίνει μέσω τριών τρόπων:

*Απόθεση σε στερεή επιφάνεια (deposition)*

Όποια επιφάνεια διαθέτει ελεύθερες ομάδες -OH, τότε τα πυριτικά  $[\text{SiO}_4\text{H}_4]^{x-}$  συμπυκνώνονται με τα υδροξύλια. Αν η επιφάνεια είναι MOH, όπου M είναι μέταλλο, τότε η αντίδραση συμπύκνωσης ευνοείται ακόμα περισσότερο και η αντίδραση που συμβαίνει είναι η παρακάτω [10]:



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

#### *Καταβύθιση κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα (bulk precipitation)*

Στα πρώτα στάδια πολυμερισμού του πυριτικού οξέος σχηματίζονται ολιγομερή τα οποία αυτοσυμπυκνώνονται και συμπυκνώνονται με άλλα μόρια μονοπυριτικών περαιτέρω, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται τριών διαστάσεων πολυμερή, τα κολλοειδή σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά συγκρούονται μεταξύ τους, δημιουργώντας σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, τα οποία λόγω βάρους καταβυθίζονται. Επειδή τα κολλοειδή σωματίδια  $SiO_2$  σχηματίζονται μέσα στο διάλυμα με συνεχή προσθήκη νέων μορίων πυριτικού οξέος, ο τρόπος δημιουργίας τους ονομάζεται μοριακή απόθεση ή ομογενής πυρήνωση, [4].

#### *Βιογενής απόθεση (biogenic deposition)*

Πρωτογενείς ζωντανοί οργανισμοί, όπως τα διάτομα (diatoms), μπορούν να απομακρύνουν πυριτικά ιόντα από ιδιαίτερα αραιά διαλύματα και να τα ενσωματώσουν ως στερεό  $SiO_2$ , με πολύ ακριβείς και ελεγχόμενες δομές πολύπλοκου σχεδίου, που προσεγγίζουν σχεδόν την τελειότητα μοριακών διαστάσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι μικροοργανισμοί (sessile) που υπάρχουν με τη μορφή βιοϋμενίων (biofilm) πάνω στους εναλλάκτες θερμότητας μπορούν να παγιδεύουν κολλοειδές  $SiO_2$ , το οποίο αποτίθεται ως άμορφο  $SiO_2$ . Επιπλέον το διαλυτό  $SiO_2$  έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζει μεγάλη συγγένεια προς εξωκυττάρια πολυμερή όπως πολυσακχαρίτες, εξαιτίας του πλήθους των υδροξυλομάδων που διαθέτουν, [11].

## 2.5 Δομή Παρεμποδιστών.

Για την έρευνα της σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος έγινε χρήση διάφορων πολυμερών.

Αρχικά μελετήθηκαν οι Hyperbranched polyglycidols, πολυαλκοόλες με δομή ανάλογη των PEGs. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο πολυαλκοόλες οι οποίες είναι στερεά, σε ρευστή μορφή όμοια με εκείνη του μελιού. Η πρώτη ήταν η  $C_{42}O_{86}H_{27}$  με Exact mass= 1022,54 που για λόγους συντομίας θα αναφέρεται ως K-1. Η δεύτερη που χρησιμοποιήθηκε η  $C_{140}O_{93}H_{282}$  με Exact mass= 3451,73 που όμοια για λόγους συντομίας θα αναφέρεται ως K-3.

Το επόμενο πολυμερές ήταν οι πολυπροπυλογλυκόλες (PPG), πολυαιθέρες με δομή  $H(OCH(CH_3)CH_2)_nOH$  και οι πολυαιθυλογλυκόλες (PEG) με δομή  $H(CH_2CH_2O)_nOH$ .

Τέλος, μελετήθηκε το Terathane 2.900 με δομή  $OH(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_nH$ .

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### 3.1 Οργανολογία και αναλώσιμα.

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας ήταν:

- Το φασματοφωτόμετρο DR/890 της εταιρίας HACH
- Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope), του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας “Βασίλης Γαλανόπουλος” της σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης που στεγάζεται στο τμήμα Βιολογίας
- Το sputter coater, του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας “Βασίλης Γαλανόπουλος” του Πανεπιστημίου Κρήτης, σχολής Θετικών Επιστημών που στεγάζεται στο τμήμα Βιολογίας
- Πεχάμετρο
- Ηλεκτρονικός ζυγός ακρίβειας 3 δεκαδικών ψηφίων
- Αυτόματες πιπέτες
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur
- Απιονιστής νερού
- Υδροβολέας
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 100ml και 1000ml
- Πλαστική ογκομετρική φιάλη των 100ml
- Πλαστικές σύριγγες των 5ml
- Φίλτρα πόρων 0,45μm που προσαρμόζονται σε σύριγγα
- Πλαστικά ποτήρια (διαφανή), για την τοποθέτηση των διαλυμάτων κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων
- Πλαστική μεμβράνη Parafilm
- Ουροσυλλέκτες
- Πλαστικά και γυάλινα vials
- Γυάλινες κυψελίδες, που τοποθετούνται στο HACH DR/890
- Μαγνητικοί ράβδοι ανάδευσης
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Σπάτουλα
- Θερμαντική πλάκα



Εικόνα 11 Συσκευή Hach DR/890.

### 3.2 Παρασκευή διαλύματος stock πυριτικών 500ppm «SiO<sub>2</sub>».

Η παρεμποδιστική ικανότητα των παρεμποδιστών που διερευνήθηκαν διεξήχθη με πειράματα οχτάωρα και τριήμερα. Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε stock 500ppm SiO<sub>2</sub> το οποίο παρασκευάστηκε ως εξής :

Σε πλαστικό δοχείο 2L προστέθηκε 1L απιονισμένο νερό, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 1000ml, και 4,08gr Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O τα οποία ζυγίστηκαν στον αναλυτικό ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια προστέθηκε άλλο 1L απιονισμένου νερού και μαγνητάκι. Το διάλυμα τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα και αφέθηκε για 24 ώρες, υπό ανάδευση, για τη πλήρη διάλυσή του.

### 3.2 Παρασκευή διαλυμάτων stock παρεμποδιστών.

Τα διαλύματα παρεμποδιστών παρασκευάστηκαν με διάλυση 0,1gr παρεμποδιστή το οποίο ζυγίστηκε στον αναλυτικό ζυγό ακριβείας σε 10ml απιονισμένου νερού το οποίο μετρήθηκε με ογκομετρικό κύλινδρο των 10ml. Το διάλυμα αποθηκεύτηκε σε πλαστικά vials.



### 3.3 Παρασκευή διαλυμάτων για τη χρήση Hach.

Μολυβδαινικό Αμμώνιο (*Ammonium Molybdate*  $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) :

Σε ουροσυλλέκτη προστέθηκε 80ml απιονισμένου νερού, με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 100ml, και μαγνητάκι. Έχοντας το διάλυμα υπό ανάδευση, πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, προστέθηκαν 22 περίπου ταμπλέτες NaOH. Αφού διαλύθηκαν οι ταμπλέτες, σε ζυγό ακριβείας, μετρήθηκαν 10gr μολυβδαινικού αμμωνίου και εισήχθησαν στον ουροσυλλέκτη. Ακολούθησε ρύθμιση του pH= 7,7~ 7,8. Το διάλυμα μεταφέρθηκε στον ογκομετρικό κύλινδρο των 100ml και συμπληρώθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τα 100ml. Τέλος, το διάλυμα τοποθετήθηκε ξανά στον ουροσυλλέκτη και αφέθηκε για 15 λεπτά υπό μέτρια ανάδευση, πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα με μαγνητάκι. Το διάλυμα αποθηκεύτηκε στο ψυγείο για μέγιστο χρονικό διάστημα ένα μήνα.

Οξαλικό οξύ (*Oxalic Acid*  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) :

Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100ml προστέθηκαν 80ml απιονισμένου νερού και στον αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν 8,75gr οξαλικού οξέος. Στον ουροσυλλέκτη τοποθετήθηκαν το νερό και το οξαλικό οξύ που μετρήθηκαν και μαγνητάκι. Το διάλυμα αφέθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι τη διάλυση του οξαλικού οξέος. Μεταγγίστηκε το περιεχόμενο του ουροσυλλέκτη στον ογκομετρικό κύλινδρο των 100ml και συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τα 100ml.

Υδροχλώριο 50% v/v (*HCl*) :

Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 50ml προστέθηκε 25ml απιονισμένο νερό και 50ml HCl 37%w/v. Τέλος, το διάλυμα μεταφέρθηκε στον ουροσυλλέκτη και αποθηκεύτηκε στο ψυγείο για μέγιστο διάστημα ενός μήνα.

### 3.4 Παρασκευή διαλυμάτων αναφοράς (control).

Τα διαλύματα αναφοράς έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στα πειράματα μέτρησης διαλυτών πυριτικών (τριήμερα και οχτάωρα). Στα διαλύματα αυτά ελήφθη 100ml από το stock των 2L του «SiO<sub>2</sub> 500ppm» με τη βοήθεια ογκομετρικής φιάλης των 100ml. Το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκε σε πλαστικό διαφανές ποτήρι και προστέθηκε μαγνητάκι. Αφού αφέθηκε το ποτήρι σε μαγνητικό αναδευτήρα έγινε ρύθμιση του pH με ταυτόχρονη ανάδευση. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια διαλυμάτων HCl 10% v/v και NaOH 10% v/v και τη ρίψη σταγόνων με γυάλινες πιπέτες Pasteur. Η ρύθμιση του pH είχε σφάλμα  $\pm 0,1$ . Με την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας αφαιρέθηκε το μαγνητάκι και το διάλυμα αποθηκεύτηκε αεροστεγώς με

τη βοήθεια πλαστικής μεμβράνης (parafilm) μέχρι να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις.

### 3.5 Παρασκευή διαλυμάτων πυριτικών – παρεμποδιστών.

Σε πλαστικά διαφανές ποτήρια τοποθετήθηκαν 100ml από το stock «SiO<sub>2</sub> 500ppm» στο κάθε ένα, με τη βοήθεια ογκομετρικής φιάλης των 100ml. Έπειτα μετρήθηκαν με αυτόματη πιπέτα οι απαιτούμενες ποσότητες από τα stock των PPGs, PEGs, K-1, K-3 και terathane (τα stock των 10.000ppm) και τοποθετήθηκαν στα ποτήρια ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τελική συγκέντρωση των παρεμποδιστών. Έπειτα, ρυθμίστηκε το επιθυμητό pH (με σφάλμα  $\pm 0,1$ ) με τη βοήθεια διαλυμάτων HCl 10% v/v και NaOH 10% v/v και τη ρίψη σταγόνων με γυάλινες πιπέτες Pasteur, σε συνθήκες ανάδευσης. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν αεροστεγώς με τη βοήθεια πλαστικής μεμβράνης (parafilm) μέχρι να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις.

### 3.6 Πειραματική διαδικασία μέτρησης του διαλυτού SiO<sub>2</sub> με τη μέθοδο μολυβδαινοπυριτικών.

Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο HACK DR/890 το οποίο είναι ιδανικό για ανίχνευση σίλικας 0-75ppm. Η λειτουργία του βασίζεται στη μέθοδο μολυβδαινοπυριτικών με σφάλμα  $\pm 5\%$ . Συγκεκριμένα, η μέτρηση του κίτρινου χρώματος (μήκος κύματος 452nm) είναι ανάλογη της ποσότητας διαλυτών πυριτικών που υπάρχουν στο προς εξέταση δείγμα. Όταν προστεθεί μολυβδαινικό αμμώνιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ριζών MoO<sub>4</sub><sup>-4</sup> με το πυριτικό οξύ. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση χρειάζεται όξινο περιβάλλον και έτσι χρησιμοποιείται HCl. Η ένταση του κίτρινου χρώματος είναι αποτέλεσμα των συμπλόκων που σχηματίζονται μεταξύ των μολυβδαινικών ιόντων και των πυριτικών. Η προσθήκη του οξαλικού οξέος απαιτείται για τη διάσπαση τυχόν μολυβδαινοφωσφωρικών συμπλόκων που συνεισφέρουν στο κίτρινο χρώμα και έχουν την ικανότητα να εμποδίσουν την ορθή μέτρηση των διαλυτών πυριτικών.

*Η πορεία μέτρησης είναι η εξής:*

Αρχικά, το φασματοφωτόμετρο ανοίγει με το κουμπί με την ένδειξη «exit». Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 89. Στη συνέχεια λήφθηκαν 4ml ,με σύριγγα, από κάθε διάλυμα control και διάλυμα πυριτικών-παρεμποδιστή. Στην σύριγγα εφαρμόστηκε φίλτρο 0,45μm και το περιεχόμενο της σύριγγας τοποθετήθηκε σε πλαστικά vial. Ποσότητα των 2ml από το διάλυμα των vial λήφθηκε

με αυτόματη πιπέτα και τοποθετήθηκε σε γυάλινη κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1cm. Το περιεχόμενο της κυψελίδας αραιώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή των 25ml. Με αυτόματη πιπέτα λήφθηκε ποσότητα των 2ml από το stock του μολυβδαινικού αμμωνίου και 0,5ml από το stock του υδροχλωρίου και προστέθηκαν στη κυψελίδα. Στο φασματοφωτόμετρο πληκτρολογήθηκαν τα κουμπιά με ένδειξη «timer» και στη συνέχεια «enter» για την έναρξη χρονομέτρησης 10min. Αυτό το χρονικό διάστημα είναι ο χρόνος που απαιτείται για τη πλήρη εξέλιξη της αντίδρασης των  $\text{MoO}_4^{4-}$ . Η κυψελίδα ανακινήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά το πέρας των 10 λεπτών προστέθηκε με αυτόματη πιπέτα 1ml από το stock του οξαλικού οξέος και πατήθηκε το κουμπί με ένδειξη «enter» και ξεκίνησε η χρονομέτρηση των 2 λεπτών. Η κυψελίδα ανακινήθηκε ξανά και καθαρίστηκε επιμελώς εξωτερικά με χαρτί. Με το πέρας των 2 λεπτών το φασματοφωτόμετρο μηδενίστηκε με το κουμπί «zero» και τη κυψελίδα που περιείχε 25ml απιονισμένο νερό (τυφλό διάλυμα). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε η κυψελίδα με το προς ανάλυση διάλυμα και πατήθηκε το κουμπί «read» και έτσι μετρήθηκε η απορρόφησή του. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος ( $C_{\text{πραγματικό}}$ ) η ένδειξη της οθόνης ( $C_{\text{οργάνου}}$ ) πολλαπλασιάστηκε με τον συντελεστή αραιώσης 27,5/2.

### **3.7 Πειραματική διαδικασία λήψης ιζήματος για SEM (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης)**

Στα διαλύματα K-1 και K-3 πραγματοποιήθηκε η λήψη ιζήματος για να εξετασθεί με SEM. Λήφθηκε μία σταγόνα από κάθε δείγμα με τη βοήθεια πιπέτας μια χρήσεως και τοποθετήθηκε πάνω σε καλυπτρίδες. Οι καλυπτρίδες με τις σταγόνες αφέθηκαν προς εξάτμιση για 1 μέρα σε προστατευόμενο περιβάλλον από σκόνη και υγρασία. Πριν τη λήψη εικόνων πραγματοποιήθηκε η ρίψη χρυσού στα δείγματα με τη βοήθεια του sputter coater με σκοπό να γίνουν αγωγίμα τα δείγματα ώστε να εξεταστούν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

#### 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σκοπός των πειραμάτων ήταν η σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος με χρήση πολυαιθέρων και πολυαλκοολών. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα οχτάωρα και τριήμερα με τη μέθοδο μολυβδαινοπυριτικών.

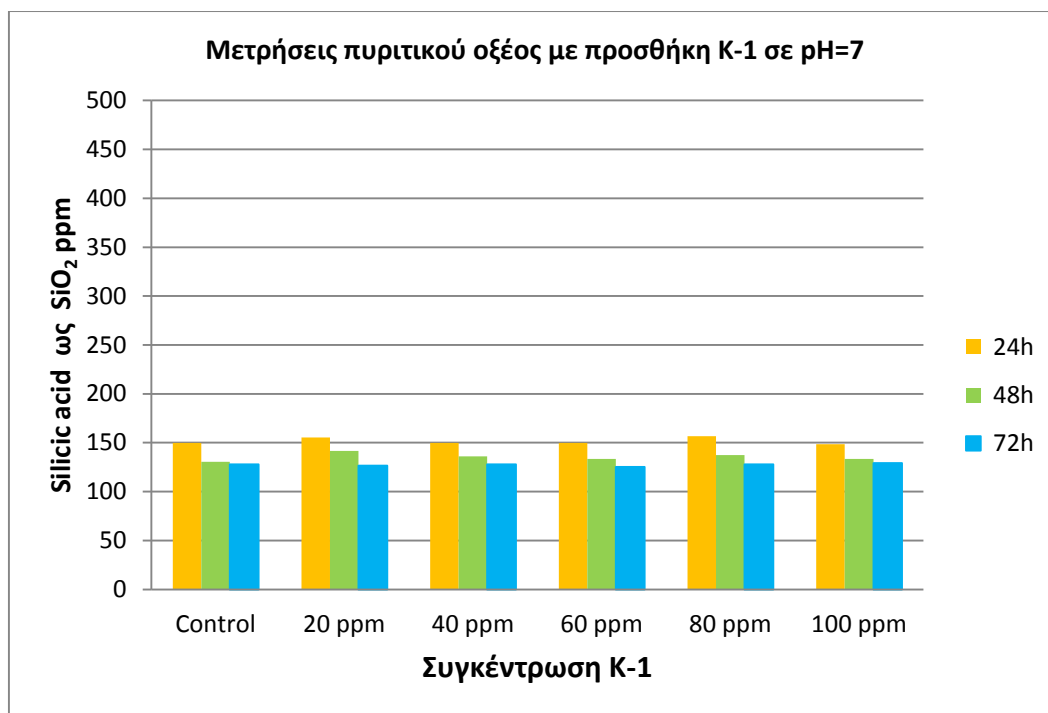
Οι συγκεντρώσεις των προς μελέτη παρεμποδιστών που επιλέχθηκαν για τα PEGs και τα K-1 και K-3 ήταν 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm και 100ppm. Οι συγκεντρώσεις των PPGs και του terathane διαμορφώθηκαν βάσει των συγκεντρώσεων των PEGs. Συγκεκριμένα, ο στόχος ήταν οι μονάδες των μορίων να πλησιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο για να μπορούν τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Έτσι, για τα PPGs οι συγκεντρώσεις ήταν 26,4ppm, 52,5ppm, 79,2ppm, 105,6ppm και 132ppm ενώ για το terathane ήταν 22,5ppm, 45ppm, 67,5ppm, 90ppm και 112,5ppm. Το pH στο οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα ήταν το pH=7, επειδή είναι το pH διαφοροποιήσεως και αποτελεί το καταλληλότερο περιβάλλον για τον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος.

##### 4.1 Παρεμποδιστική δράση K-1 και K-3 (Hyperbranched polyglycidols) σε τριήμερα πειράματα.

Οι πολυαλκοόλες αυτές μελετήθηκαν με 3ήμερα πειράματα για τη μελέτη τη σταθεροποίησης του πυριτικού οξέος με χρήση τους. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται παρακάτω.

pH=7	Πυριτικό οξύ (ως ppm SiO <sub>2</sub> )			
	Συγκέντρωση K-1	24h	48h	72h
Control		150	131	128
20 ppm		155	142	127
40 ppm		150	136	128
60 ppm		150	133	125
80 ppm		157	138	128
100 ppm		149	133	129

Πίνακας 1 Αποτελέσματα 3ήμερου πειράματος για το K-1.



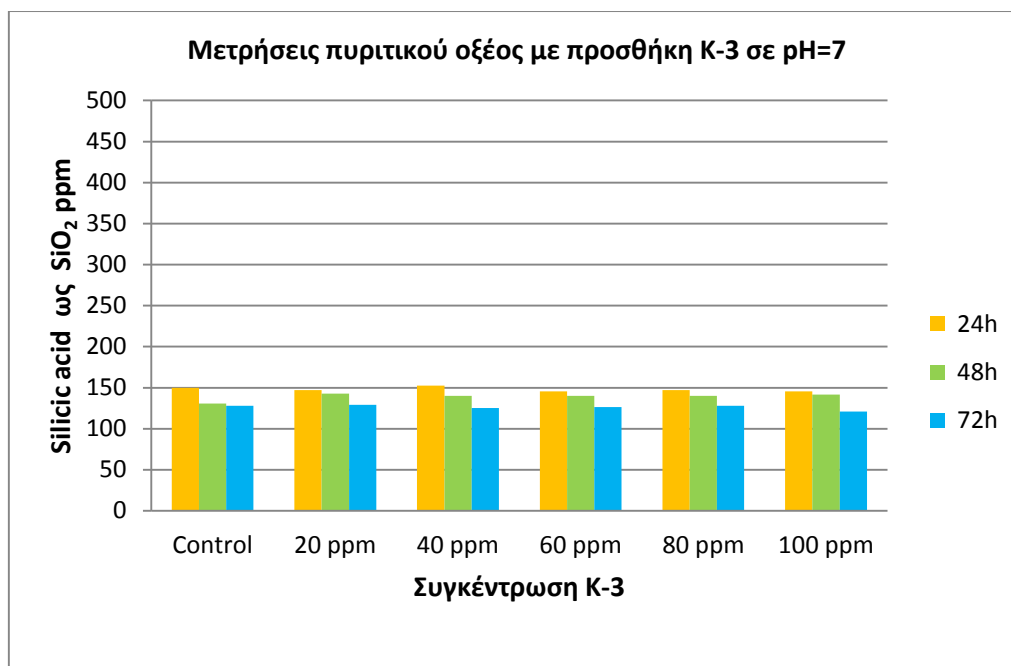
Γράφημα 1 Διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  με τη προσθήκη K-1 σε 3ήμερο πείραμα.

Οπτικά, το K-1 στο 3ήμερο πείραμα ήταν διαυγές με λίγο λευκό ενεώρημα στο πάτο.

Συνολικά, δεν εμφανίζει διαφορές από το control οπότε θεωρείται κακός παρεμποδιστής του πυριτικού οξέος.

pH=7 Συγκέντρωση K-3	Πυριτικό οξύ (ως ppm $\text{SiO}_2$ )		
	24h	48h	72h
Control	150	131	128
20 ppm	147	143	129
40 ppm	153	140	125
60 ppm	146	140	127
80 ppm	147	140	128
100 ppm	146	142	121

Πίνακας 2 Αποτελέσματα 3ημερου πειράματος για K-3.



Γράφημα 2 Διακύμανση διαλυτότητας  $SiO_2$  με τη προσθήκη K-3 σε 3ήμερο πείραμα.

Οπτικά, το K-3 στο 3ήμερο πείραμα ήταν διαυγές με λίγο λευκό ενεώρημα στο πάτο.

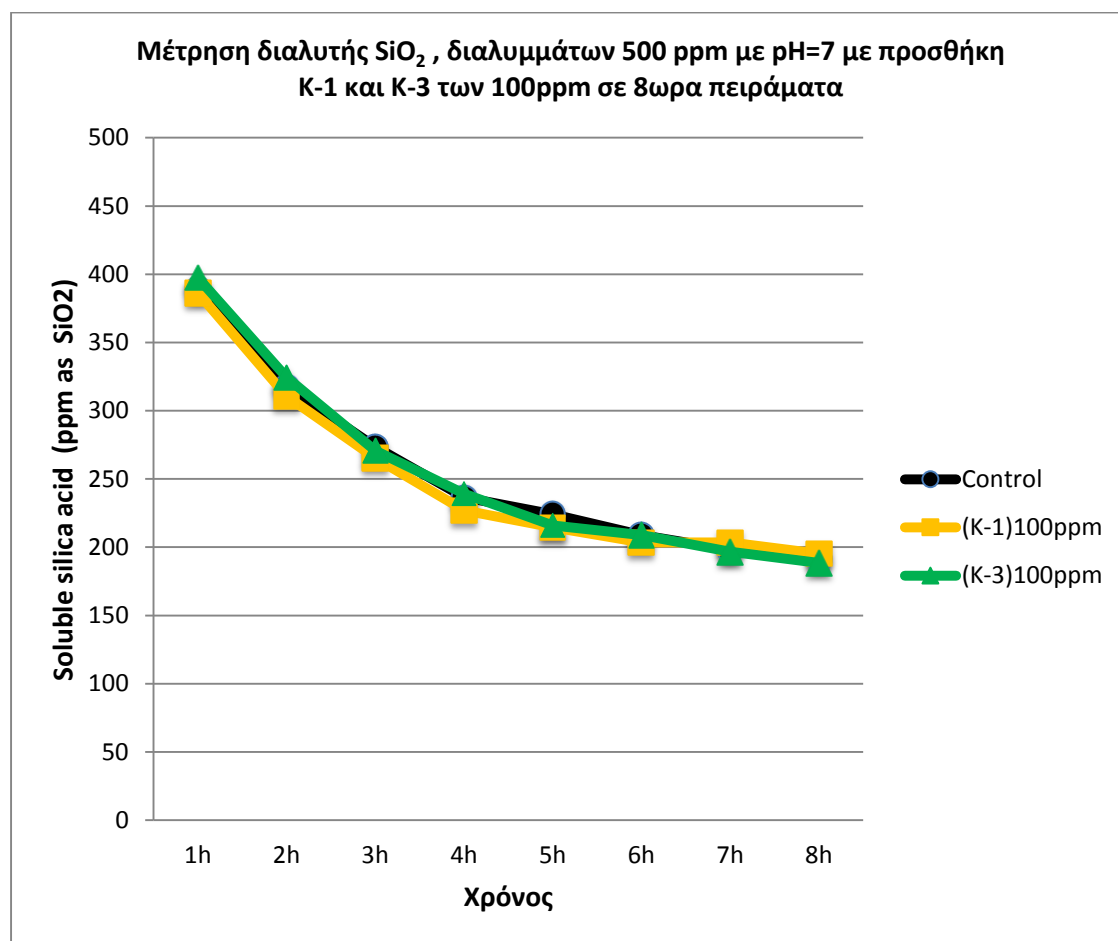
Ανακεφαλαιώνοντας, δεν εμφανίζει διαφορές από το control οπότε θεωρείται κακός παρεμποδιστής του πυριτικού οξέος.

#### 4.2 Παρεμποδιστική δράση K-1 και K-3 (Hyperbranched polyglycidols) σε οχτάωρα πειράματα.

Τα 8ωρα πειράματα των πολυαλκοολών αυτών μελετήθηκαν στις μεγαλύτερες δόσεις μόνο, δηλαδή στα 100ppm γιατί σύμφωνα με τα 3ήμερα πειράματα ήταν οι μόνες δόσεις που θα μπορούσαν να δράσουν ως καλύτεροι παρεμποδιστές. Τα αποτελέσματα του 8ωρου παρουσιάζονται παρακάτω.

Χρόνος	Control	(K-1)100ppm	(K-3)100ppm
1h	389	386	397
2h	318	311	325
3h	274	265	271
4h	237	227	239
5h	224	215	216
6h	209	204	209
7h	198	204	197
8h	191	195	188

Πίνακας 3 Αποτελέσματα 8ωρου πειράματος των K-1 και K-3.



Γράφημα 3 Διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  με τη προσθήκη K-1 και K-3 σε 8ωρο πείραμα.

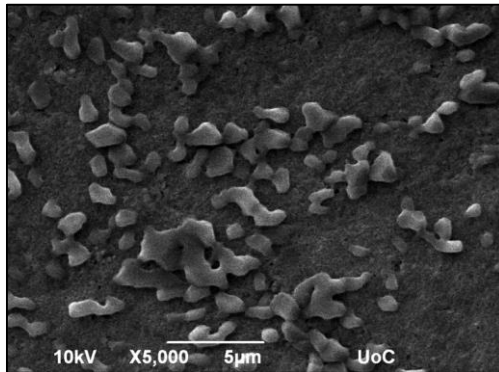
Όσο αφορά τις οπτικές παρατηρήσεις σε όλη τη διάρκεια του πειράματος τα διαλύματα παρέμειναν διαυγή, όπως και το διάλυμα του control.

Συνολικά, σύμφωνα με τις μετρήσεις τα K-1 και K-3 μπορούν να καταταχθούν ως κακοί παρεμποδιστές γιατί οι συγκεντρώσεις τους δεν ξεπερνούν ή είναι όμοιες με αυτές του control (0ppm).

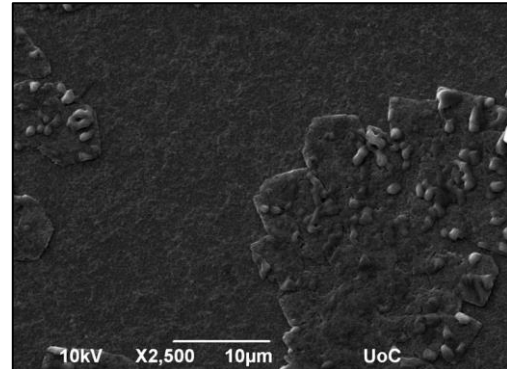
**4.3 Αποτελέσματα εικόνων SEM των K-1 και K-3 (Hyperbranched polyglycidols).**

## Α. Παρουσίαση εικόνων για το K-1.

- 20ppm



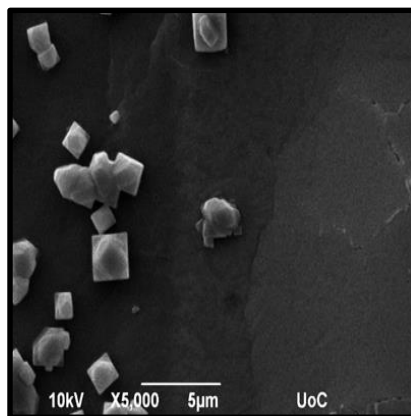
K-1 20ppm



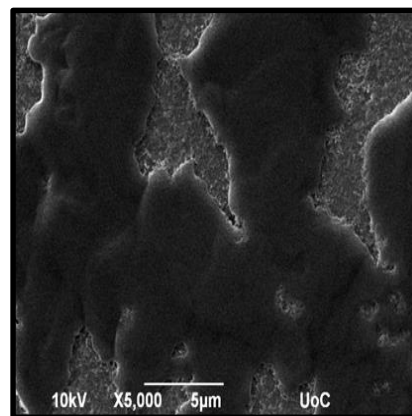
K-1 20ppm

- 40ppm

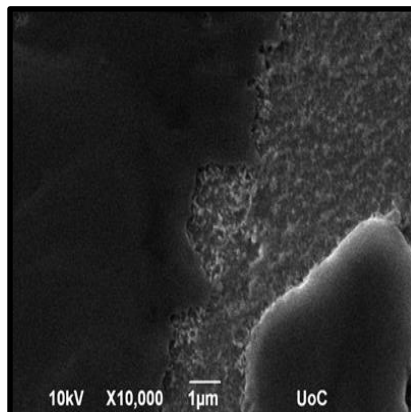
K-1 40ppm



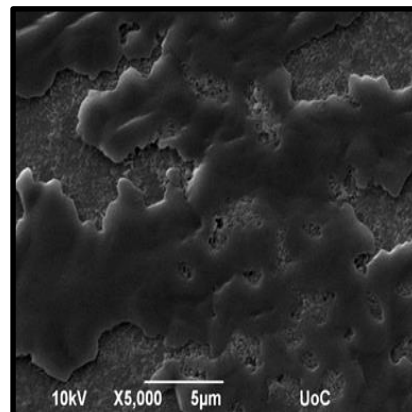
K-1 40ppm



K-1 40ppm

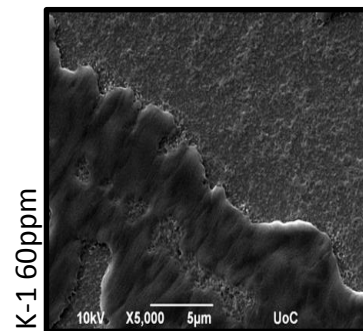
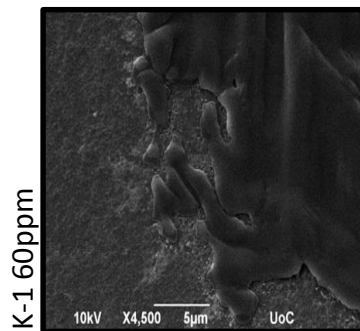
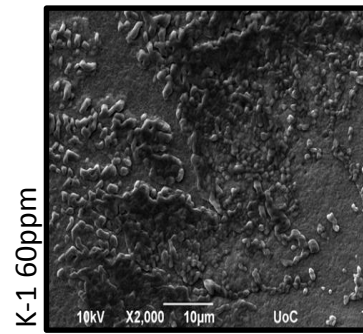


K-1 40ppm

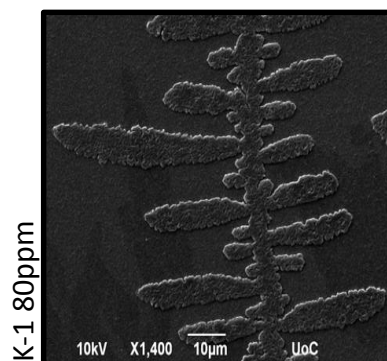
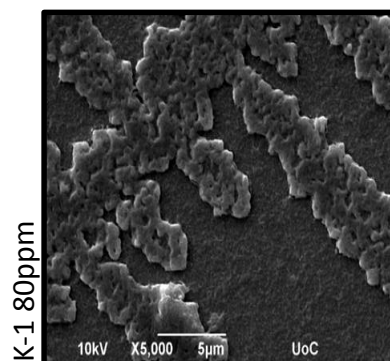
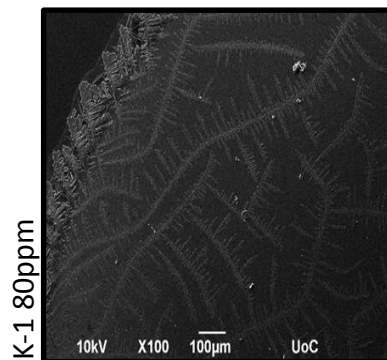




- 60ppm

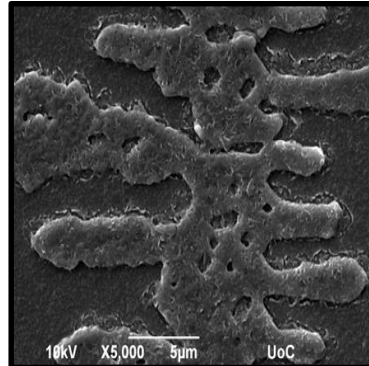


- 80ppm

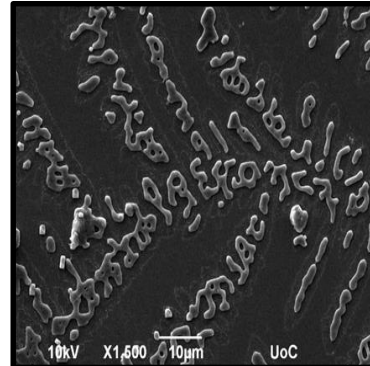


○ 100ppm

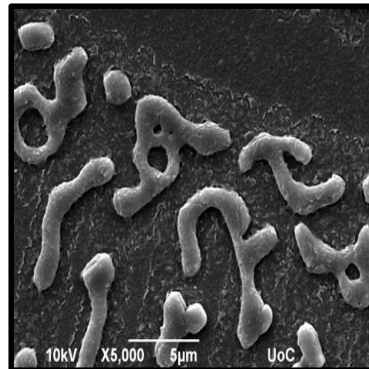
K-1 100ppm



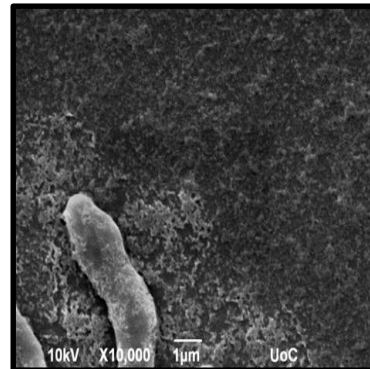
K-1 100ppm



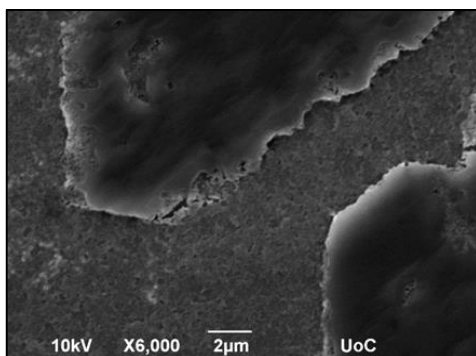
K-1 100ppm



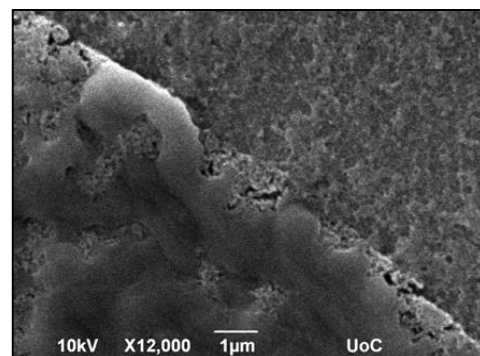
K-1 100ppm



○ Control



Control

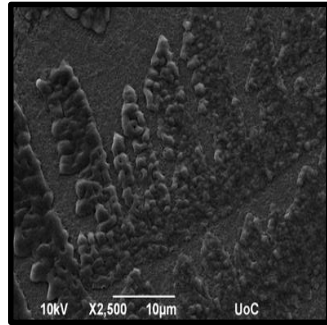


Control

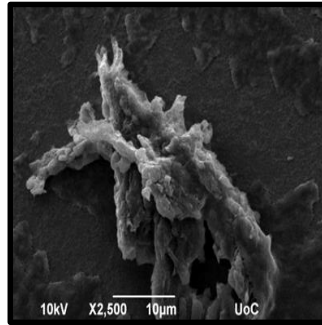
Β. Παρουσίαση εικόνων για το Κ-3.

- 20ppm

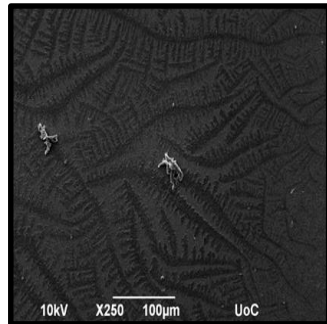
K-3 20ppm



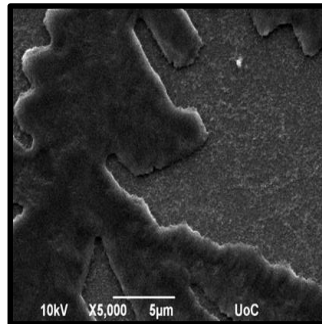
K-3 20ppm



K-3 20ppm

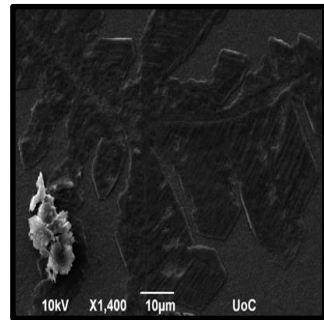


K-3 20ppm

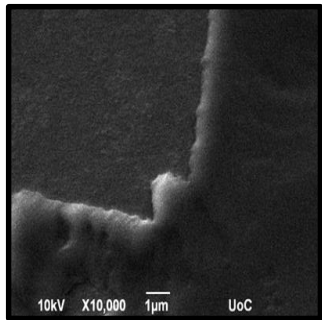


- 40ppm

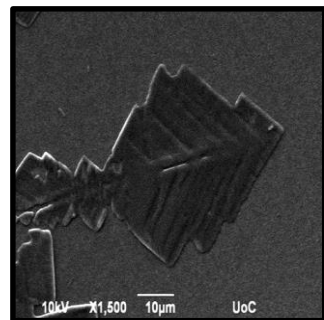
K-3 40ppm



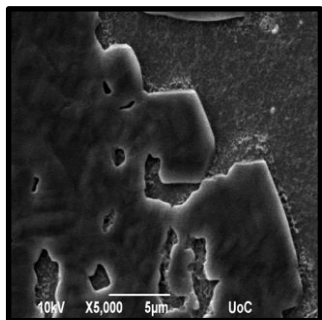
K-3 40ppm



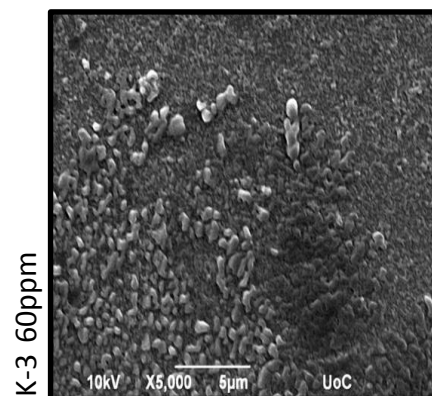
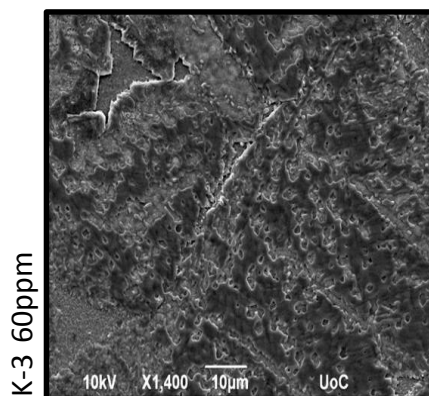
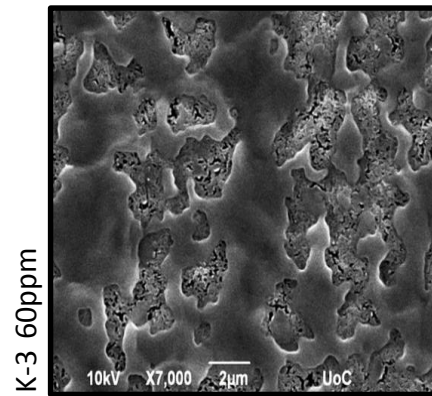
K-3 40ppm



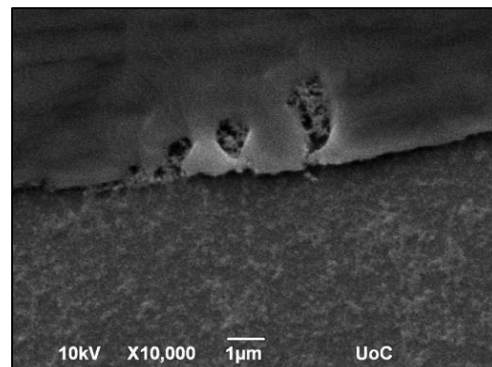
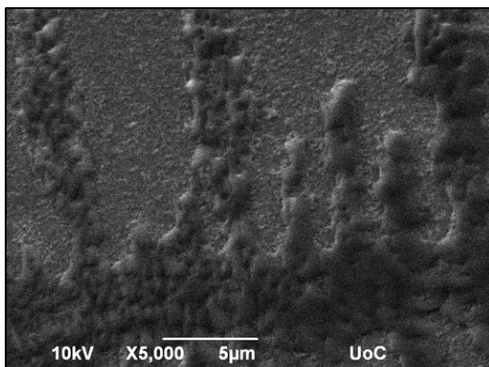
K-3 40ppm



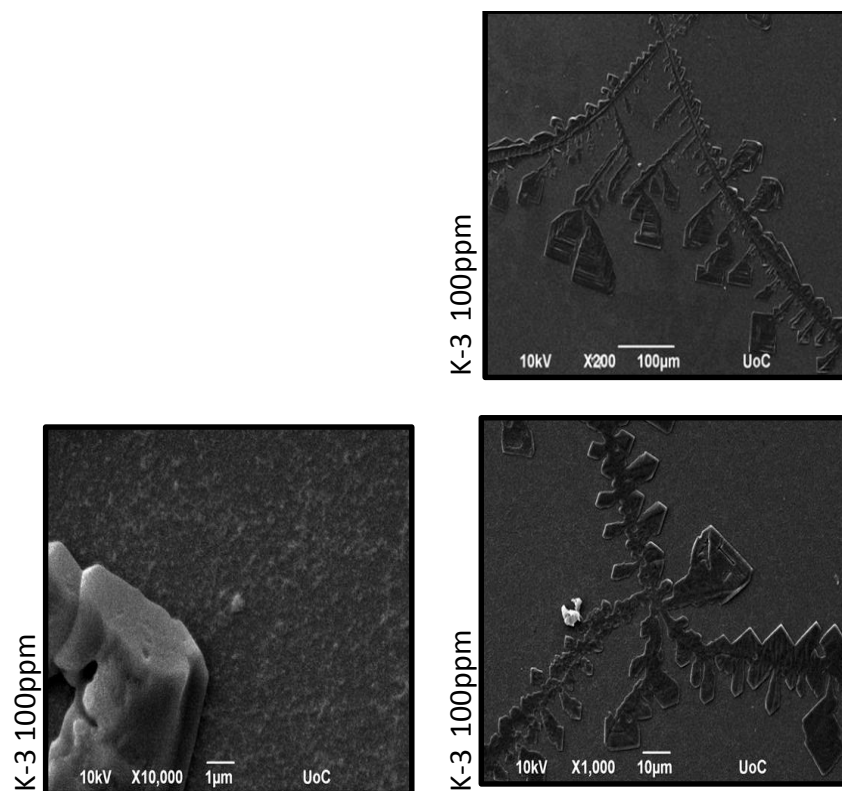
- 60ppm



- 80ppm



- 100ppm



#### 4.4 Παρεμποδιστική δράση των PEGs σε τριήμερα πειράματα.

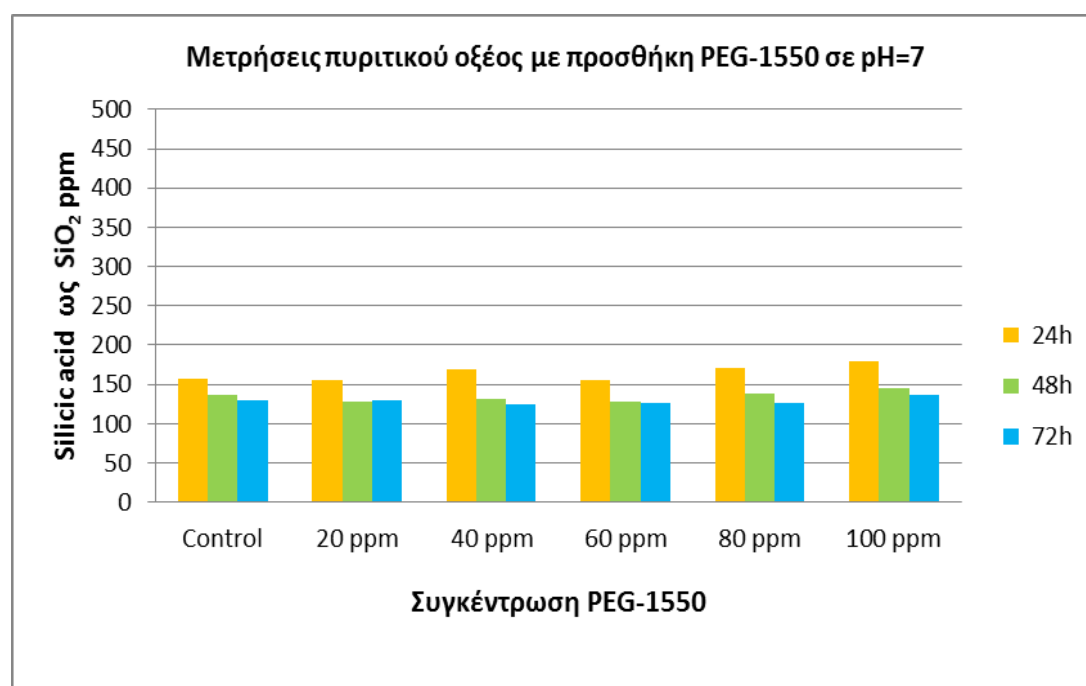
Ο παρεμποδιστής που εξετάστηκε αρχικά ήταν το PEG 1.550 (M.W=1550) το οποίο αποτελείται από 35 μονάδες αιθυλενοξειδίου (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-). Σε αυτό το πείραμα παρατηρείται μια γενική φθίνουσα τάση με το πέρασ των τριών ημερών στα διαλύματα του control αλλά και στα διαλύματα του παρεμποδιστή σε κάθε συγκέντρωση. Αυτή η τάση, οφείλεται στην αντίδραση συμπύκνωσης του διοξειδίου του πυριτίου. Πιο αναλυτικά, με την αύξηση των δόσεων από 60ppm μέχρι 100ppm παρατηρείται αύξηση της παρεμποδιστικής ικανότητάς του σε κάθε 24ωρο. Η βέλτιστη τιμή είναι στα 100ppm στο πρώτο 24ωρο. Όμως, συγκριτικά με το control, οι τιμές είναι κατά κύριο λόγο μικρότερες. Εξάιρεση αποτελούν τα 100ppm όπου και τις τρεις ημέρες οι συγκεντρώσεις του control είναι μικρότερες ελαφρώς από αυτά.

Όσον αφορά τις οπτικές παρατηρήσεις το πρώτο 24ωρο υπήρξε διαύγεια σε όλες τις συγκεντρώσεις ενώ τις υπόλοιπες 2 ημέρες ήταν ανεπαίσθητα θολά τα διαλύματα με εξαίρεση τα 100ppm που τις 2 τελευταίες ημέρες ήταν θολά από τη μέση και κάτω.

Συνολικά, το PEG 1.550 δεν αποτελεί αξιόλογο παρεμποδιστή καθώς τα επίπεδα του διαλυτού πυριτικού οξέος μετά τη προσθήκη της κάθε δόσης του PEG δεν απέχουν πολύ ή βρίσκονται κάτω από το διάλυμα control (0ppm).

pH=7	Πυριτικό οξύ (ως ppm SiO <sub>2</sub> )		
	24h	48h	72h
Συγκέντρωση PEG-1550			
Control	157	136	129
20 ppm	155	128	129
40 ppm	169	132	124
60 ppm	155	128	127
80 ppm	171	139	127
100 ppm	180	144	136

Πίνακας 4 Αποτελέσματα PEG 1.550 σε 3ήμερο πείραμα.



Γράφημα 4 Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> με τη προσθήκη PEG 1.550 σε 3ήμερο πείραμα.

Το επόμενο PEG που μελετήθηκε ήταν το PEG 4.000 (M.W=4.000). Εδώ παρατηρείται, εκτός από τη γενική φθίνουσα τάση της κάθε δόσης και του control με το πέρασ των ημερών, σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος σε κάθε δόση στο εκάστοτε 24ώρο. Το control απέχει ικανοποιητικά από τις δόσεις 80ppm και 100ppm ενώ οι δόσεις 40ppm και 60ppm απέχουν ελαφρώς με εξαίρεση την 72<sup>η</sup> ώρα. Η βέλτιστη δόση είναι στα 100ppm σε σχέση με τις υπόλοιπες.

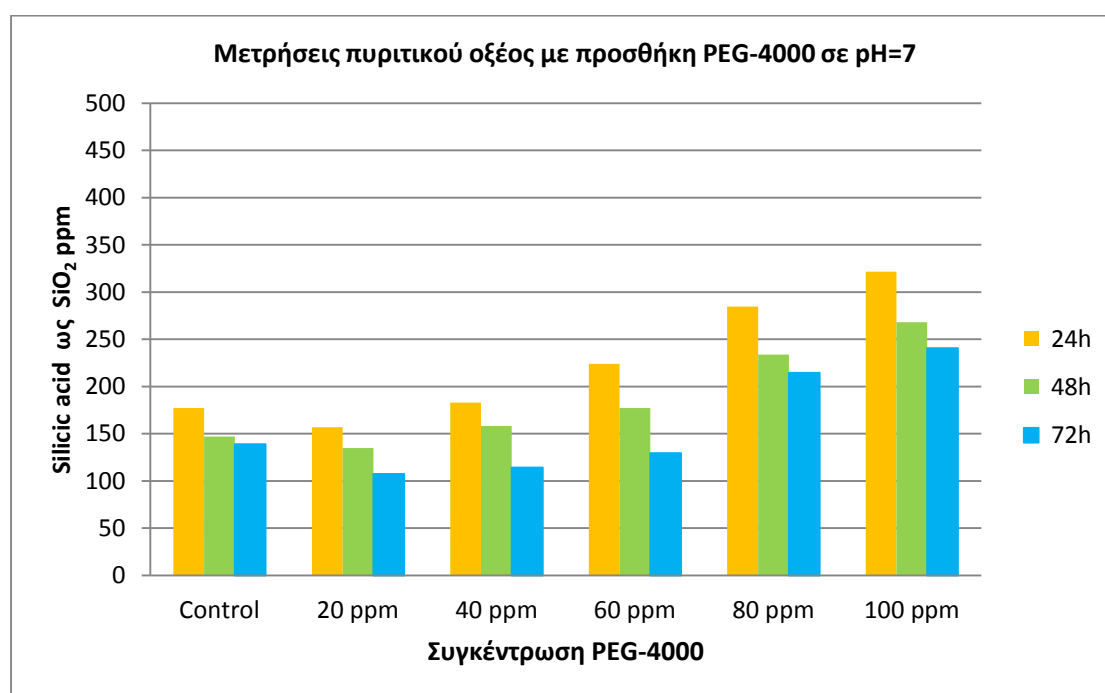


Το οπτικό αποτέλεσμα του control (0ppm) είναι η διαύγεια, ενώ για τις υπόλοιπες δόσεις είναι το λίγο λευκό ίζημα και η λίγη θολερότητα. Στα 100ppm η θολερότητα είναι μεγαλύτερης έντασης.

Γενικά, το PEG 4.000 έχει μέτρια παρεμποδιστική δράση στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος.

pH=7 Συγκέντρωση PEG-4000	Πυριτικό οξύ (ως ppm SiO <sub>2</sub> )		
	24h	48h	72h
Control	177	147	139
20 ppm	157	135	107
40 ppm	183	158	114
60 ppm	224	177	129
80 ppm	285	234	215
100 ppm	322	268	241

Πίνακας 5 Αποτελέσματα PEG 4.000 σε 3ήμερο πείραμα.



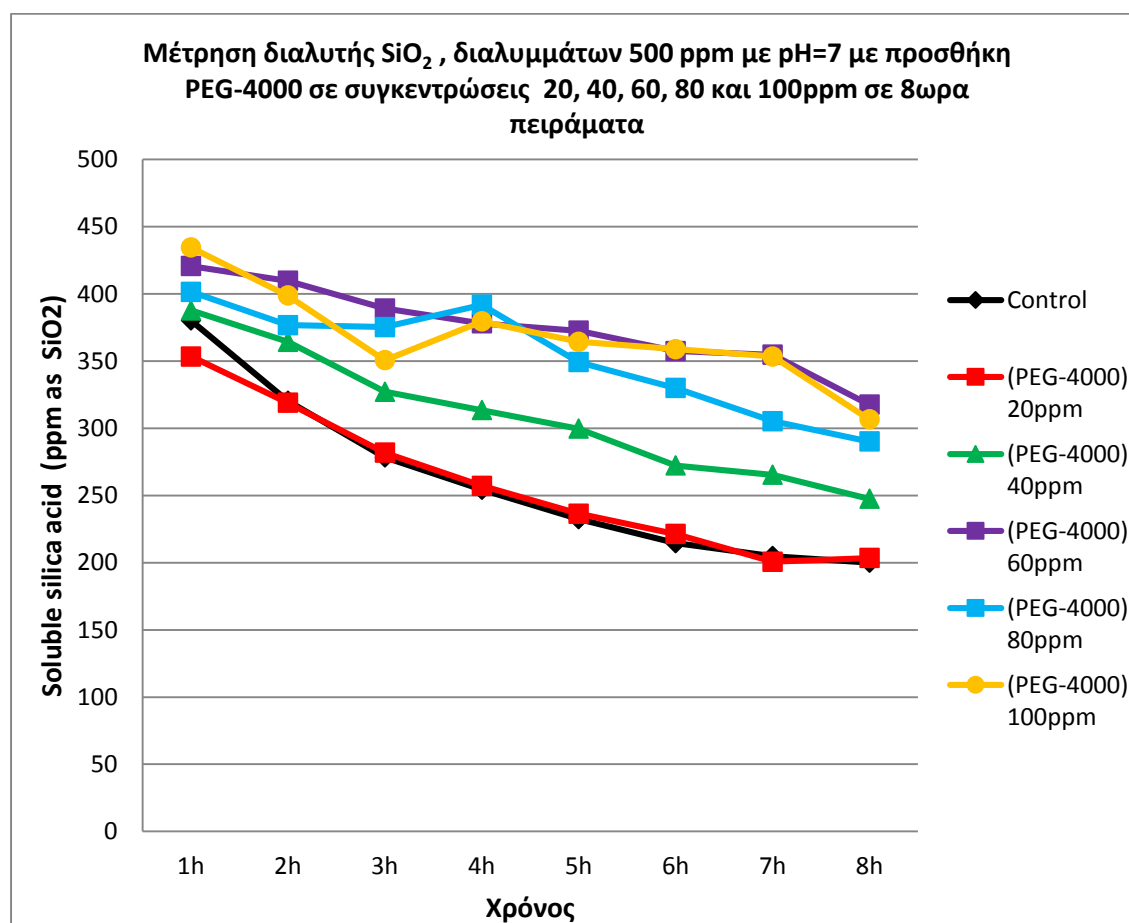
Γράφημα 5 Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> με τη προσθήκη PEG 4.000 σε 3ήμερο πείραμα.

#### 4.5 Παρεμποδιστική δράση των PEGs σε οχτάωρα πειράματα.

Εκτός από τα 3ήμερα πειράματα η συμπεριφορά των PEGs μελετήθηκε και σε 8ωρα πειράματα. Το PEG που επιλέχθηκε ήταν το PEG 4.000 (M.W=4.000). Τα αποτελέσματα της μελέτης του βρίσκονται στο παρακάτω πίνακα.

Χρόνος	Control	(PEG-4000) 20ppm	(PEG-4000) 40ppm	(PEG-4000) 60ppm	(PEG-4000) 80ppm	(PEG-4000) 100ppm
1h	380	353	388	421	402	435
2h	320	319	364	410	377	399
3h	278	282	327	389	375	351
4h	254	257	314	378	392	380
5h	232	237	300	373	349	364
6h	215	221	272	358	330	359
7h	205	201	265	355	305	353
8h	200	204	248	318	290	307

Πίνακας 6 Αποτελέσματα 8ωρου πειράματος του PEG-4000.



Γράφημα 6 Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> με τη προσθήκη PEG 4.000 σε 8ωρο πείραμα.



Οι οπτικές παρατηρήσεις έδειξαν πως από τη δόση των 40ppm μέχρι και των 100ppm ήταν πολύ θολό ενώ στα 20ppm ήταν λιγότερο θολό.

Φαίνεται πως από τη δόση 40 μέχρι και την 100 δρα ικανοποιητικά. Η δόση των 20 ppm κυμαίνεται στα πλαίσια του control. Η βέλτιστη δόση είναι στα 100ppm. Η γενική διαπίστωση είναι πως κατατάσσεται ως ένας μέτριος παρεμποδιστής.

#### 4.6 Παρεμποδιστική δράση των PPGs σε τριήμερα πειράματα.

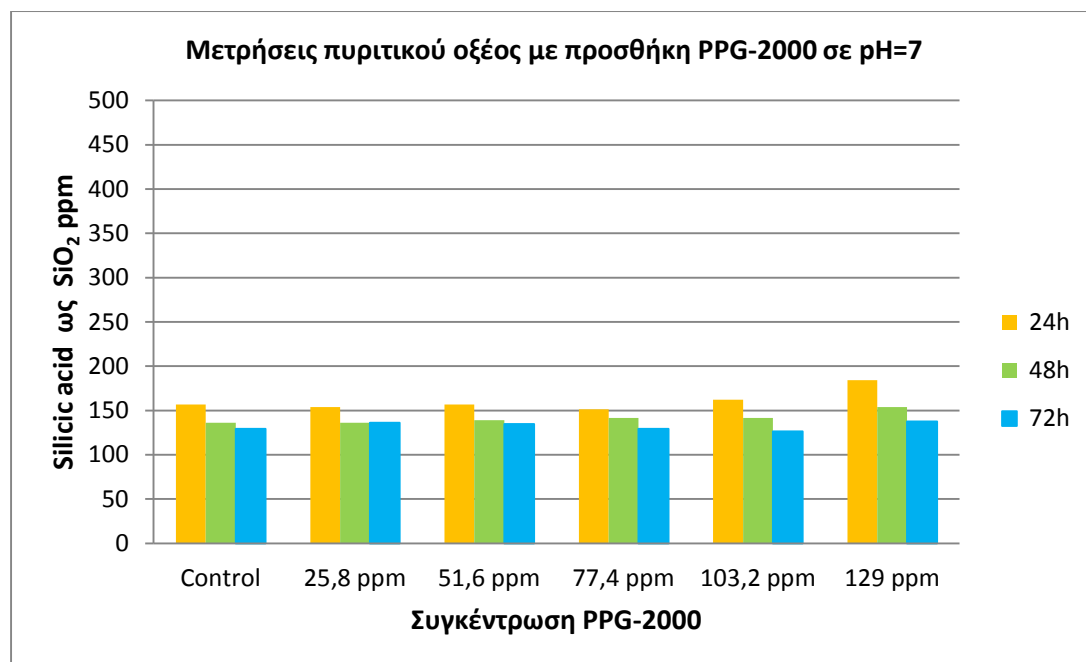
Ο πρώτος παρεμποδιστής που εξετάστηκε ήταν το PPG 2.000 (M.W=2.000). Στο συγκεκριμένο παρεμποδιστή επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις 25,8 ,51,6 ,77,4 ,103,2 και 129ppm γιατί σκοπός ήταν η σύγκριση του PPG 2000 με το PEG 1550 και έτσι προσαρμόστηκαν οι συγκεντρώσεις ώστε να έχουν παραπλήσιες μονάδες το PEG με το PPG. Στο PPG λοιπόν, παρατηρείται μία σταθερότητα στις τιμές από την δόση 25,8ppm μέχρι και την 103,2ppm σε κάθε 24ωρο πολύ κοντά στις τιμές του control. Εδώ και πάλι υπάρχει η φθίνουσα τάση σε κάθε δόση με το πέρασ των ημερών. Τα 129ppm απέχουν από το control και συγκεκριμένα σε αυτή τη δόση στο πρώτο 24ωρο εμφανίζεται η βέλτιστη τιμή.

Στις οπτικές παρατηρήσεις δεν προβλέπεται κάποια διαφορά από το control και υπάρχει σε όλες τις δόσεις διαύγεια.

Συνοψίζοντας, το PPG 2.000 δεν θεωρείται καλός παρεμποδιστής καθώς όλες οι δόσεις κυμαίνονται στις τιμές του control και κάτω από αυτές.

pH=7	Πυριτικό οξύ (ως ppm SiO <sub>2</sub> )		
	24h	48h	72h
Συγκέντρωση PPG-2000			
Control	157	136	129
25,8 ppm	154	136	136
51,6 ppm	157	139	135
77,4 ppm	151	142	129
103,2 ppm	162	142	127
129 ppm	184	154	138

Πίνακας 7 Αποτελέσματα PPG 2.000 σε 3ήμερο πείραμα.



Γράφημα 7 Διακύμανση πυριτικού οξέος με τη προσθήκη PPG 2.000 σε 3ήμερο πείραμα.

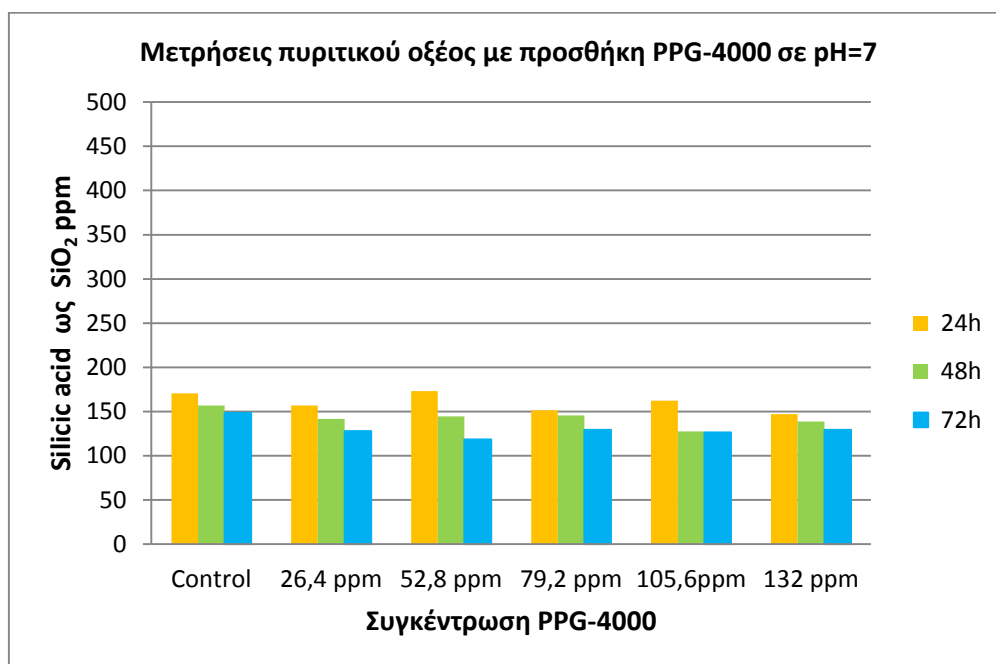
Ο δεύτερος παρεμποδιστής ήταν το PPG 4.000 (M.W=4.000). Σε αυτό το PPG οι συγκεντρώσεις διαμορφώθηκαν ως εξής 26,4, 52,8, 79,2, 105,6 και 132ppm για να συγκριθούν με το PEG 4.000 το οποίο ήταν το πλησιέστερο στις μονάδες (units). Αυτό που φαίνεται είναι πως σε κάθε πολυμερές η φθίνουσα τάση κάθε δόσης με το πέρασ των ημερών. Επιπλέον, δεν παρατηρείται καλή παρεμποδιστική ικανότητα στο PPG, διότι όλες οι τιμές σε όλες τις δόσεις είναι σε κάθε 24ώρο είναι χαμηλότερες από το control. Εξαιρεση αποτελούν τα 52,8ppm στο πρώτο 24ωρο που η τιμή της συγκέντρωσης αγγίζει την τιμή του control και θεωρείται η βέλτιστη τιμή του PPG 4.000.

Στο εν λόγω πολυμερές η οπτική παρατήρηση σε όλες τις δόσεις σε κάθε 24ώρο ήταν η διαύγεια.

Ανακεφαλαιώνοντας, το PPG 4.000 δεν σταθεροποιεί το πυριτικό οξύ καλά καθώς οι τιμές του είναι παραπλήσιες με αυτές του control.

pH=7 Συγκέντρωση PPG-4000	Πυριτικό οξύ (ως ppm SiO <sub>2</sub> )		
	24h	48h	72h
Control	171	157	149
26,4 ppm	157	142	128
52,8 ppm	173	144	118
79,2 ppm	151	146	129
105,6ppm	162	128	127
132 ppm	147	139	129

Πίνακας 8 Αποτελέσματα 3ημερου πειράματος PPG 4.000.



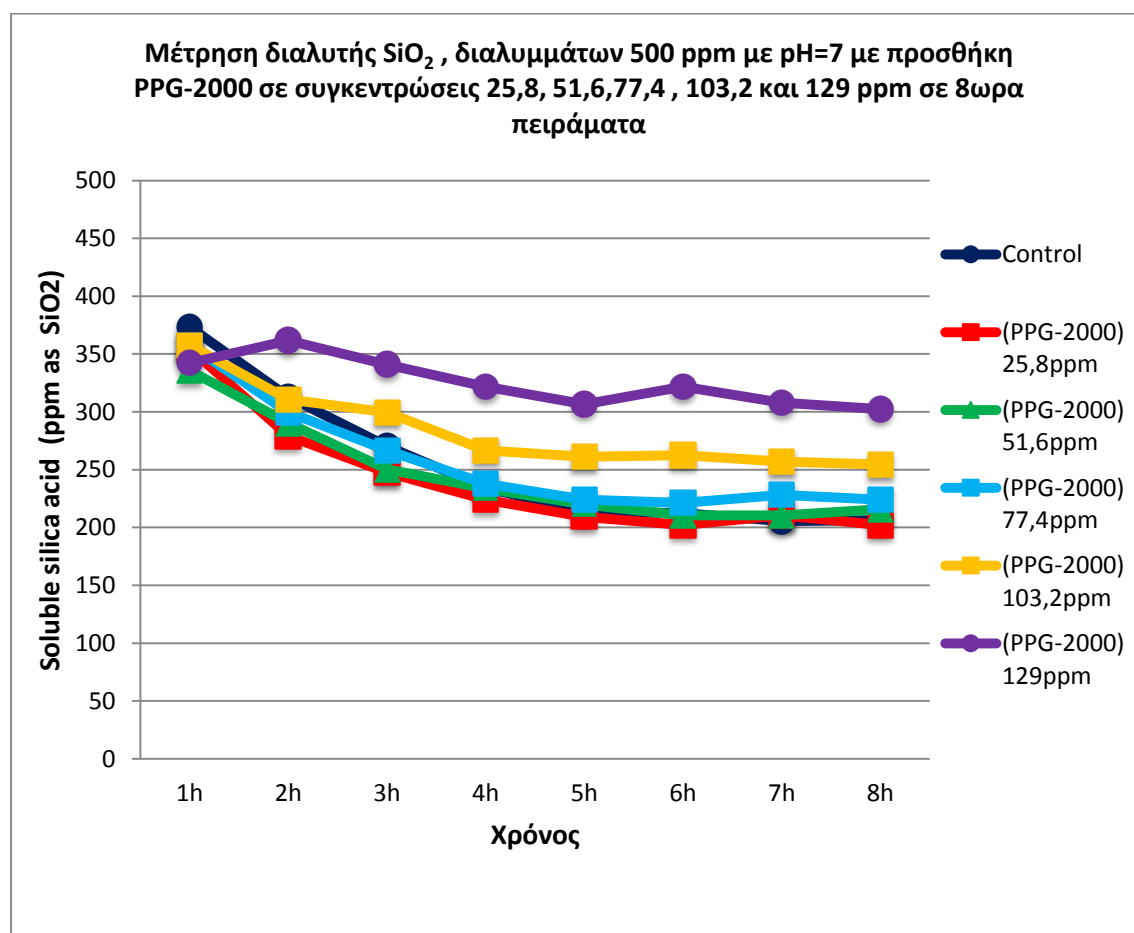
Γράφημα 8 Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> με τη προσθήκη PPG 4.000 σε 3ήμερο πείραμα.

#### 4.7 Παρεμποδιστική δράση των PPGs σε οχτάωρα πειράματα.

Η μελέτη της επίδρασης του PPG 2.000 στην σταθεροποίηση τους πυριτικού οξέος σε πειράματα διάρκειας 8ωρών παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα.

Χρόνος	Control	(PPG-2000) 25,8ppm	(PPG-2000) 51,6ppm	(PPG-2000) 77,4ppm	(PPG-2000) 103,2ppm	(PPG-2000) 129ppm
1h	373	355	336	358	358	342
2h	313	279	290	300	311	362
3h	270	248	250	267	300	341
4h	234	224	234	238	267	322
5h	214	209	220	224	261	307
6h	212	202	210	221	263	322
7h	206	210	210	228	257	308
8h	206	202	216	224	254	303

Πίνακας 9 Αποτελέσματα PPG 2.000 σε 8ωρα πειράματα.

Γράφημα 9 Διακύμανση διαλυτότητας  $\text{SiO}_2$  με τη προσθήκη PPG 2.000 8ωρο πείραμα.

Οι οπτικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι στις δόσεις από 23,8ppm μέχρι και την 77,4ppm ήταν τα διαλύματα διαυγή ενώ στην 103,3ppm το διάλυμα ήταν ελάχιστα θολό και στην 129ppm θολό.

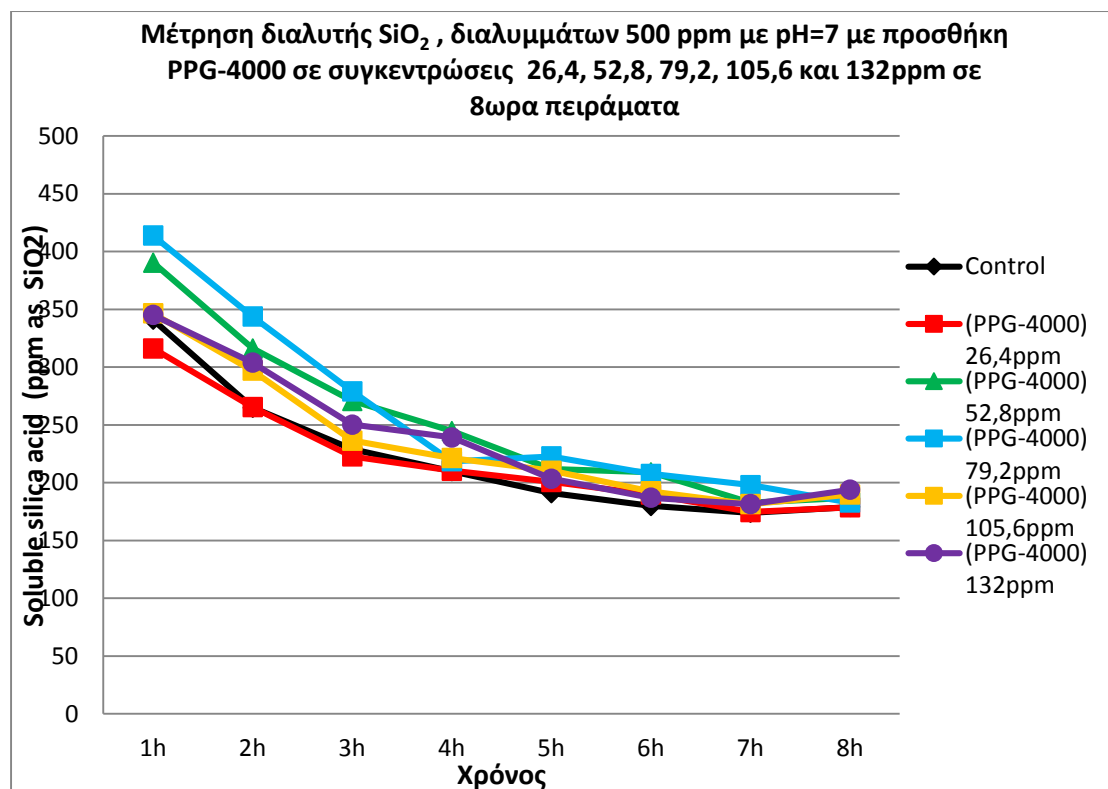
Γενικότερα , μόνο οι δόσεις 103,2 και 129ppm απέχουν από το control στη διάρκεια του 8ώρου. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η βέλτιστη δόση βρίσκεται στα 77,4 και 103,2ppm στην 1<sup>η</sup> ώρα.

Άρα το PPG 2.000 φαίνεται να δρα μέτρια στη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος στα 8ωρα πειράματα.

Το τελευταίο PPG που μελετήθηκε ήταν το PPG 4.000. Σε αυτό διεξήχθησαν 8ωρα πειράματα και η συμπεριφορά του φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

Χρόνος	Control	(PPG-4000) 26,4ppm	(PPG-4000) 52,8ppm	(PPG-4000) 79,2ppm	(PPG-4000) 105,6ppm	(PPG-4000) 132ppm
1h	341	316	391	414	347	345
2h	265	265	316	344	297	304
3h	229	223	271	279	237	250
4h	210	210	245	219	221	239
5h	191	201	212	223	210	204
6h	180	190	209	208	193	187
7h	174	175	183	198	182	182
8h	179	179	187	183	190	194

Πίνακας 10 Αποτελέσματα PPG 4.000 σε 8ωρα πειράματα.



Γράφημα 10 Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> με τη προσθήκη PPG 4.000 σε 8ωρο πείραμα.

Σύμφωνα με το 8ωρο το PPG 4.000 στις δόσεις από 52,8 μέχρι και 132 δρα ικανοποιητικά σε σχέση με το control (0ppm). Η βέλτιστη δόση είναι στα 79,2ppm την 1<sup>η</sup> ώρα.

Όσον αφορά τις οπτικές παρατηρήσεις όλα τα διαλύματα ήταν διαυγή όπως και το διάλυμα του control.

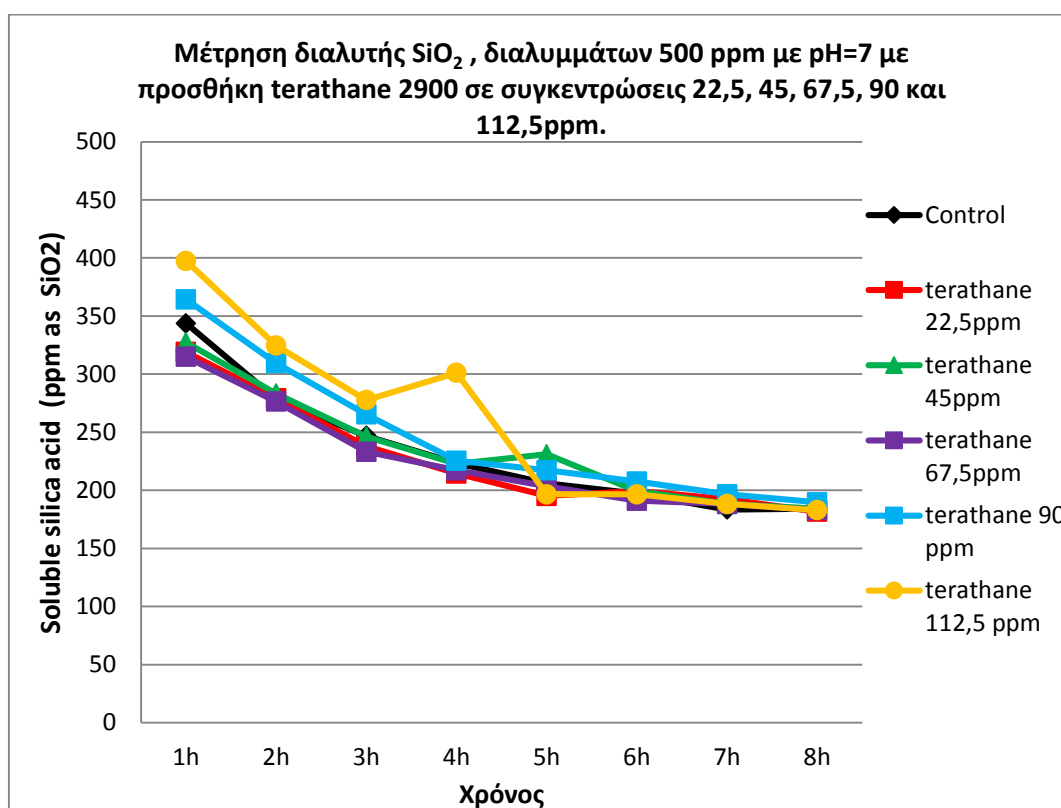
Ανακεφαλαιώνοντας το PPG 4.000 μπορεί να καταταχθεί ως ένας κακός παρεμποδιστής για το πυριτικό οξύ.

#### 4.8 Παρεμποδιστική δράση του Terathane 2.900 σε οχτάωρα πειράματα.

Ένα τελευταίο πολυμερές που μελετήθηκε ήταν το Terathane 2.900 με (M.W=2.900). Στο terathane πραγματοποιήθηκαν 8ωρα πειράματα. Τα αποτελέσματα του 8ωρου πειράματος βρίσκονται στον ακόλουθο πίνακα.

Χρόνος	Control	terathane 22,5ppm	terathane 45ppm	terathane 67,5ppm	terathane 90 ppm	terathane 112,5 ppm
1h	344	319	327	315	364	397
2h	278	279	283	276	309	325
3h	247	238	246	233	265	278
4h	223	215	223	217	226	301
5h	206	195	231	204	217	197
6h	197	199	199	191	208	197
7h	184	193	188	188	197	188
8h	184	182	184	183	190	183

Πίνακας 11 Αποτελέσματα terathane σε 8ωρα πειράματα.



Γράφημα 11 Διακύμανση διαλυτότητας SiO<sub>2</sub> με τη προσθήκη terathane σε 8ωρο πείραμα.

Το terathane συνολικά βρίσκεται στα επίπεδα του control. Η βέλτιστη δόση είναι τη 1<sup>η</sup> ώρα στη δόση 112,5ppm.

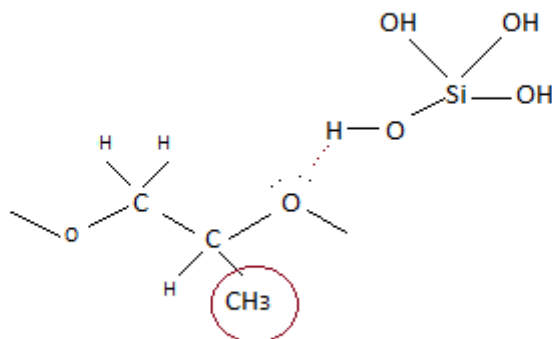
Σε όλα τα διαλύματα υπήρχε διαύγεια όπως και στο διάλυμα του control.

Συνολικά, το terathane θεωρείται κακός παρεμποδιστής καθώς φαίνεται πως οι τιμές του πλησιάζουν τις τιμές του control.

## 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

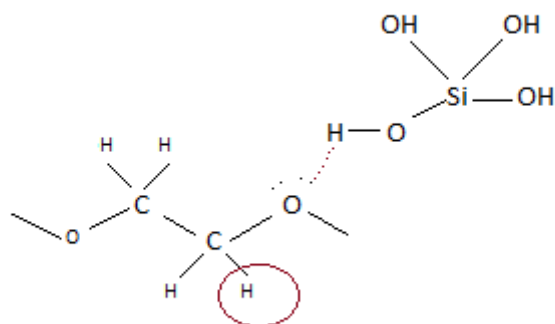
Η εύρινα των παραπάνω παρεμποδιστών οδήγησε σε πολλά συμπεράσματα. Αρχικά, η πρώτη γενική διαπίστωση είναι πως όσο τα PEGs αλλά τόσο και τα PPGs με την αύξηση του μοριακού βάρους λειτουργούν ως καλύτεροι παρεμποδιστές. Πιο αναλυτική μελέτη παρουσιάστηκε στη διπλωματική εργασία της Μελίνας Πρεάρη με τίτλο «Συστηματική μελέτη παρεμποδιστικής ικανότητας ουδέτερων πολυμερών με βάση το πολυαιθυλενοξείδιο στον πολυμερισμό του πυριτικού οξέος» [1], που πραγματοποιήθηκε στο ίδιο εργαστήριο. Με την αύξηση του μοριακού βάρους οι τιμές, στα πειράματα, των πολυμερών σε σχέση με του control ολοένα και αυξάνονται δηλαδή σταθεροποιούν καλύτερα το πυριτικό οξύ.

Επιπλέον, ο σκοπός που επιλέχθηκαν τα PPGs για να μελετηθούν ήταν επειδή έχουν την ίδια δομή με τα PEGs και διαφέρουν μόνο σε μία μεθυλομάδα. Τα PEGs έχουν την ικανότητα να παρεμποδίζουν τη σταθεροποίηση του πυριτικού οξέος αλλά όπως έδειξαν τα αποτελέσματα τα PPGs δεν λειτουργούν ικανοποιητικά. Ακολουθώντας αυτή τη σκέψη, το μεθύλιο (-CH<sub>3</sub>-) των PPGs επειδή είναι μεγάλος υποκαταστάτης, σε σχέση με το υδρογόνο (-H-) των PEGs, παρεμποδίζει στερεοχημικά το οξυγόνο να κάνει δεσμό με το υδρογόνου του Si(OH)<sub>3</sub>.



Εικόνα 12 Αλληλεπίδραση PPG με Si(OH)<sub>3</sub>.





Εικόνα 13 Αλληλεπίδραση PEG με  $Si(OH)_3$ .

Η επιλογή των συγκεκριμένων PEGs και PPGs έγινε επειδή θα μπορούσαν τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Πιο αναλυτικά, το PPG 2.000 με το PEG 1.550 μπορεί να συγκριθεί καθώς χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις (που παρουσιάζονται στη Πειραματική Διαδικασία) ώστε οι μονάδες (units) των πολυμερών να πλησιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο. Έτσι, είναι δυνατόν να συγκριθεί το PPG με το PEG ακόμα και αν διαφέρουν ως προς ένα μεθύλιο ( $-CH_3$ ). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ούτε το PEG ούτε το PPG φαίνεται να μπορούν να παρεμποδίσουν τον σχηματισμό του πυριτικού οξέος αφού και τα δύο δεν έχουν κάποια συγκέντρωση που να ξεπερνά τις τιμές του control. Αυτό δείχνει πως σε χαμηλά μοριακά βάρη τα πολυμερή αυτά δεν μπορούν να συμπεριφερθούν ως καλοί παρεμποδιστές.

Από την άλλη πλευρά αυξάνοντας το μοριακό βάρος και συγκρίνοντας τα PEG 4.000 και PPG 4.000 παρατηρήθηκε ότι βελτιώθηκε η ικανότητά τους στη παρεμπόδιση του πυριτικού οξέος. Το PEG 4.000 από τη δόση 40 μέχρι και την 100 παρεμποδίζει το οξύ και η βέλτιστη δόση εμφανίζεται στα 100ppm όπου την 8<sup>η</sup> ώρα διαφέρει από το control κατά 100 μονάδες. Όμως, το PPG 4.000 αν και φαίνεται να διαφέρει ελάχιστα στις δόσεις 52,8 με 132, οποίες είναι οι όμοιες με τις αντίστοιχες του PEG, παρόλα αυτά η βέλτιστη συγκέντρωση είναι στα 132ppm την 8<sup>η</sup> ώρα αλλά διαφέρει από το control μόλις 20 μονάδες. Έτσι, δικαιολογείται η θεωρία πως το μεθύλιο του PPG παρεμποδίζει τη δημιουργία δεσμού μεταξύ του οξυγόνου του, με το υδρογόνου του πυριτικού οξέος.

Τέλος, το K-1 και το K-3 είναι δομικά ανάλογα των PEGs με τη διαφορά ότι είναι αλκοόλες. Όπως έδειξαν τα πειράματα, το οξυγόνο της αλκοόλης δεν λειτουργεί με τον ίδιο τρόπο όπως στον αιθέρα. Δηλαδή, ενώ το αναμενόμενο αποτέλεσμα θα ήταν πως θα λειτουργήσουν όπως τα PEGs, δεν έπραξαν κατά αυτό τον τρόπο. Το οξυγόνο του υδροξυλίου ( $-OH$ ) δεν έδωσε ένα από τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του

για να συνάψει δεσμό με το υδρογόνου του πυριτικού οξέος. Αυτό φάνηκε από τα πειράματα στα K-1 και K-3 όπου είχαν συμπεριφορά όμοια με του control.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης Μερίνας Πρεάρη, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηράκλειο 2012.
- [2] K.D Demadis, "Combating Heat Exchanger Foulig and Corrosion Phenomena in Process Waters", in Compact Heat Exchangers and Enhancement Technology for the Process Industris, Editor : Shah R.K, Begell House Inc, New York (2003), 483.
- [3] K.D Demadis, E. Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E Neofotistou, C. Matzaridis, "Industial water systems: problems, challenges and solutions for the process industries", Desalination, 213v(2007), 38-46.
- [4] K.D Demadis, "Water Treatment's Gordian Knot". Chemical Processing, (2003), 66(5) (2003), 29.
- [5] K.D Demadis, "Recent Developments in Controlling Silica and Magnesium Silicate Foulants Industrial Water Systems", in The Science and Technology of Industrial Water Treatment, Jahid Amjad, IWA Publishing, London-New York (2010), Chapter 10, 178-203.
- [6] K.Demadis, "Silica Scale Inhibition Relevant to Descalination Techonologies : Progress and Recent Developments" in Desalination Research Progress, Delgado D.J Moreno P. Editors, Nova Science Publishers Inc, New York (2008), Chapter 6, 249-259.
- [7] A. Ketsetzi, A.Stathoulopoulou, K.D Demadis, "Being green in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments" Desalination, 223 (2008), 506-512.
- [8] K.D Demadis, E. Mavredaki, M. Somara, "Additive-Driven Dissolution Enhancement of Colloidal Silica. 1. Basic Principles and Relevance to Water Treatment", Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011), 12587-12595.
- [9] R.K Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York (1979).

[10] R. Sheikholeslami, S Tan, "Effects of water quality on silica fouling of desalination plants", *Desalination*, 126 (1999), 267-280.

[11] Jim E. Greenwood, Vicotr W, Truesdale, Andrew R. Rendell, "Toward an Understanding of Biogenic-silica Dissolution in Seawater- An Initial Rate, Approach Applied between 40 and 90°C", *Aquatic Geochemistry*, 11 (2005). 1-20.