



ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΑΛΑΤΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΑΝΑΛΙΑ

Α Τζαχρήστας, Ρ.-Ε. Μαλαμούδη , Δ.Γ. Κανελλοπούλου, Χ.Α. Παρασκευά, Π.Γ. Κουτσούκος, Β. Συγγούνη

ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ

Τμήμα Χημικών Μηχανικών Π.Π.

Εισαγωγή

- Οι επικαθίσεις δυσδιάλυτων αλάτων αποτελούν μείζον πρόβλημα σε βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές.
- Το φαινόμενο είναι γνωστό στη βιομηχανία ως fouling ή scaling.
- Αποτελεί πρόβλημα σε:
 - Βιομηχανία εξόρυξης πετρελαίου, αξιοποίησης του φυσικού αερίου, αποθήκευση CO₂ σε υπόγειους ταμιευτήρες
 - Διεργασίες εκμετάλλευσης της γεωθερμικής ενέργειας
 - Διεργασίες διαχωρισμού υγρών μιγμάτων μέσω της χρήσης μεμβρανών

Ενώ επιδιώκεται:

- Κατά τη συσσωμάτωση ψαθυρών, αμμωδών κτλ- υλικών και χαλαρών εδαφών, με σκοπό τη σταθεροποίησή τους.



Αποθέσεις δυσδιάλυτων αλάτων σε σωλήνες από τις εγκαταστάσεις του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Εισαγωγή

- CaCO_3
- Κύρια μορφή scaling
- Κρυσταλλική πολυμορφία: τρεις άνυδρες (ασβεστίτης, αραγωνίτης, βατερίτης) και τρεις ένυδρες μορφές



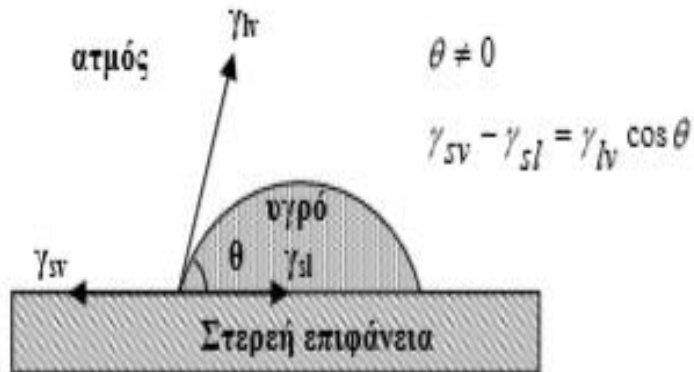
Μορφές ανθρακικού ασβεστίου	Κρυσταλλικό σύστημα (space group)	Εξισώσεις pKs (T σε K, t σε °C)	Θερμοκρασίες	$-\log K_s$ (25 °C)
Ασβεστίτης	Τριγωνικό (R3c)	$171.9065 + 0.077993 \cdot T - 2839.319/T - 71.595 \cdot \log(T)$ [46]	$0 < t < 90^\circ\text{C}$	8.48 [46]
Αραγωνίτης	Ορθορομβικό (Pmcn)	$171.9773 + 0.077993 \cdot T - 2903.293/T - 71.595 \cdot \log(T)$ [46]	$0 < t < 90^\circ\text{C}$	8.34 [46]
Βατερίτης	Εξαγωνικό (P6mm)	$172.1295 + 0.077996 \cdot T - 3074.688/T - 71.595 \cdot \log(T)$ [46]	$0 < t < 90^\circ\text{C}$	7.91 [46]
Άμορφο (ACC)	-	$6.1987 + 0.0053369 \cdot t + 0.0001096 \cdot t^2$ [51]	$10 < t < 55^\circ\text{C}$	6.40 [51]
Μονοένυδρο ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Τριγωνικό (P3 ₁ 21)	$7.05 + 0.000159 \cdot t^2$ [52]	$0 < t < 50^\circ\text{C}$	7.14
Ικαίτης $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Μονοκλινές (C2/c)	$2011.1/T - 0.1598$ [53]	$0 < t < 25^\circ\text{C}$	6.62 [54]

Εισαγωγή

Παράγοντες που επηρεάζουν την καταβύθιση

- υπερκορεσμός
- συγκέντρωση διαλυμάτων
- το pH
- η θερμοκρασία
- η παρουσία ή η απουσία ξένης ουσίας οργανικής αναμίξιμης ή μη αναμίξιμης με την υδατική φάση
- η ύπαρξη φάσεων όπως κρύσταλλοι (seeds)
- η διαβροχή της επιφάνειας των πόρων

Διαβροχή



(«Μια νέα μέθοδος μέτρησης της κλασματικής διαβροχής πορώδων μέσων από πειράματα εκτόπισης δύο φάσεων», Διδακτορική Διατριβή Β. Συγγούνη, 2007).

- Ιδιότητα που εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός ρευστού ή ενός συστημάτων ρευστών και μιας στερεής επιφάνειας.
- $\gamma_m = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \cos \theta$
- γ_{sl} η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια της διεπιφάνειας στερεού/υγρού
- γ_{sv} η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια της διεπιφάνειας στερεού/αέρα (ατμού)
- Όσο πιο μικρή είναι η γωνία επαφής μιας ρευστής φάσης με μια στερεή επιφάνεια τόσο περισσότερο αυτή η επιφάνεια διαβρέχεται από το συγκεκριμένο ρευστό

Προηγούμενες Μελέτες

Μελέτη των μηχανισμών καταβύθισης και κρυσταλλικής ανάπτυξης CaCO_3 κανάλι (plexiglass , μήκος: 60 mm, πλάτος: 1mm, βάθος: 0.3 mm) (Jaho et al., 2016)

- απουσία οργανικών φάσεων
- παρουσία οργανικής φάσης μη αναμίξιμης με την υδατική (δωδεκάνιο)
- παρουσία οργανικής φάσης πλήρους αναμίξιμης με την υδατική (αιθυλενογλυκόλη)



SEM (a) ασβεστίτης , (b) αραγωνίτης και (c) βατερίτης (SRinitial = 21.28 παρουσία δωδεκανίου, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, IS = 0.15 M NaCl).

Jaho et al., 2017

Μ.Δ.Ε. «Κρυσταλλική ανάπτυξη ανθρακικού ασβεστίου σε πορώδες μέσο παρουσία ελαϊκής φάσης» Σ. Γιάχο, 2017.

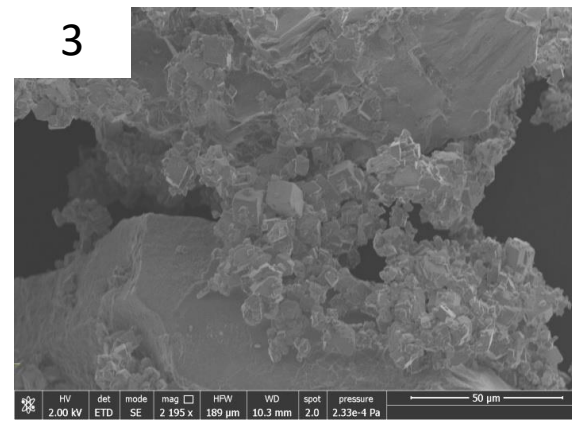
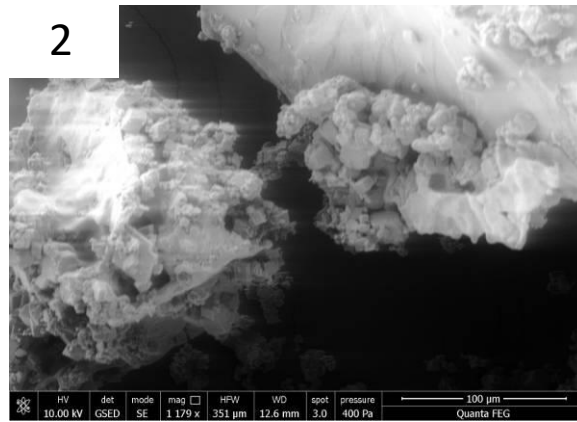
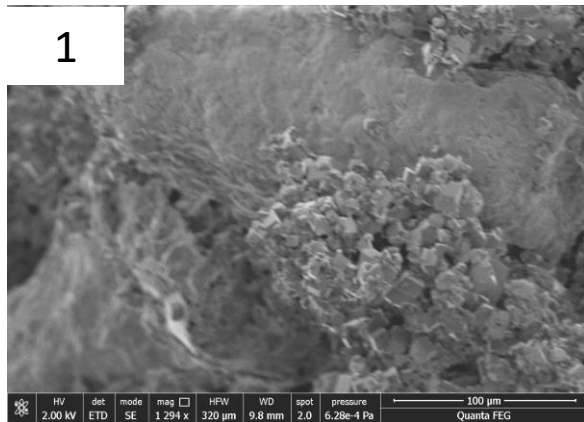
Παρουσία οργανικών φάσεων:

1. Μειώνεται ο χρόνος οπτικής παρατήρησης του πρώτου σχηματιζόμενου κρυστάλλου.
2. Αυξάνεται ο αριθμός των παρατηρούμενων κρυστάλλων.
3. Παρατηρούνται και άλλες μορφές του CaCO_3 όπως βατερίτης και αραγωνίτης.

Προηγούμενες Μελέτες

Μελέτη των μηχανισμών καταβύθισης και κρυσταλλικής ανάπτυξης CaCO_3 σε κλίνες άμμου

- απουσία οργανικών φάσεων,
- παρουσία οργανικής φάσης μη αναμίξιμης με την υδατική
- παρουσία οργανικής φάσης πλήρως αναμίξιμης με την υδατική



SEM κρυστάλλων ασβεστίτη σε 50mM: 1. παρουσία δωδεκανίου, 2. απουσία δωδεκανίου, 3.παρουσία φύτρων ασβεστίτη

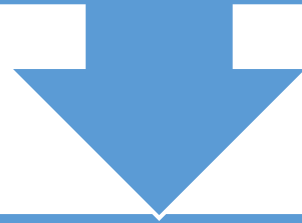
Pavliakou et al., 2015
Μ.Δ.Ε. «Καταβύθιση
δυσδιάλυτων αλάτων σε κλίνες
άμμου», Παυλάκου Ε., 2017

Παρατηρήσεις:

1. Σε όλα τα πειράματα η μόνη μορφή ανθρακικού ασβεστίου που παρατηρήθηκε ήταν ασβεστίτης.
2. Παρουσία δωδεκανίου παρατηρήθηκε επιτάχυνση καταβύθισης ανθρακικού ασβεστίου.

Σκοπός παρούσας μελέτης

Μελέτη της καταβύθισης CaCO_3 στη μικροκλίμακα
επίδραση διαβροχής απουσία οργανικών φάσεων



Χρήση υδρόφιλων και υδρόφοβων μικροκαναλιών (microchips)

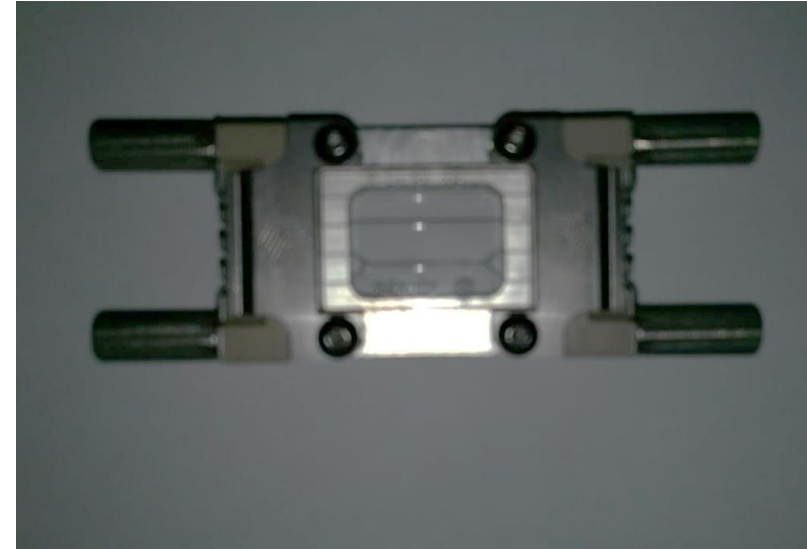
Πλεονεκτήματα

- Γίνεται επεξεργασία ή χρήση μικρών ποσοτήτων, χρησιμοποιώντας κανάλια με διαστάσεις δεκάδων έως εκατοντάδων μικρομέτρων
- Δυνατότητα οπτικοποίησης πολύ μικρών όγκων.
- Χαμηλό κόστος λόγω των μικρών ποσοτήτων
- Υψηλή ανάλυση και ευαισθησία

(Whitesides et al.,2006)

Μικροκανάλι

- Υδρόφιλο και Υδρόφοβο μικροκανάλι (Dolomite Y-Junction microchip)
- Εσωτερική γεωμετρία μικροκαναλιού: Y μορφής με 2 εξόδους και 2 εισόδους
- Λειτουργεί σε συνθήκες πίεσης μέχρι 30 bar
- Υδρόφιλο μικροκανάλι (συμβατό με οργανικές και ανόργανες ενώσεις –HCl, NaOH, CH₃OH, C₃H₆O και το C₃H₃N)
- Υδρόφοβο μικροκανάλι (δεν είναι συμβατό με HCl, NaOH)



Χαρακτηριστικά Μικροσίπ

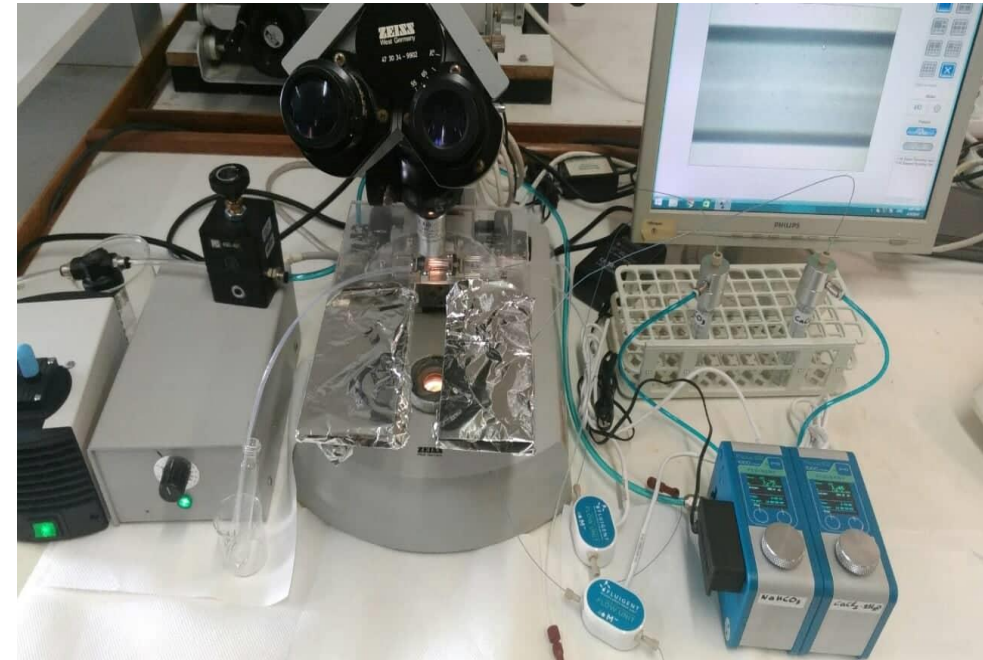
Πλάτος (μm)	205
Μήκος (cm)	1.5
Ύψος (μm)	100
Όγκος μεταξύ των Y junction (μL)	0.2
Όγκος μικροκαναλιού (μL)	0.36
Τραχύτητα μικροκαναλιού (nm)	5

Πειραματική Διάταξη

- Τα διαλύματα διοχετεύονται με την χρήση μικροροϊκών αντλιών τύπου Flow EZ Fluidigent
- Αντλία αέρος εξασφαλίζει σταθερή παροχή στις εισόδους του μικροκαναλιού.
- $Q_{tot} = 0.50 \mu\text{L}/\text{min}$ ή $1 \mu\text{L}/\text{min}$
- $Re = 0.091$ ή 0.18
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Οπτικά Πειράματα

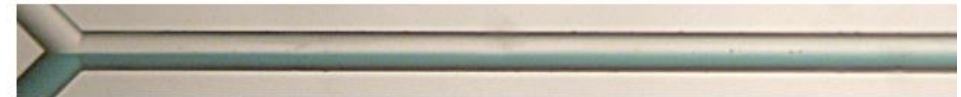
- Χρόνος παρατήρησης πρώτου κρυστάλλου
- Μέγεθος κρυστάλλων => Ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων
- Αριθμός παρατηρούμενων κρυστάλλων
- Μελέτη της μορφολογίας των καταβυθιζόμενων κρυστάλλων (XRD, SEM, Φασματοσκοπία Raman)



0.5ul/min:



1.0ul/min:



5.0ul/min:



Πειραματικές Συνθήκες

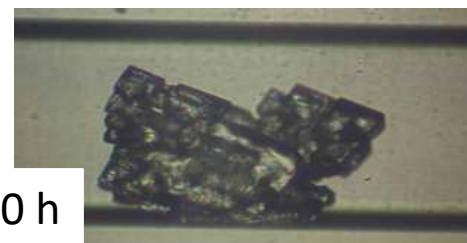
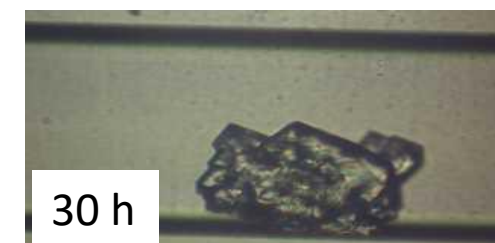
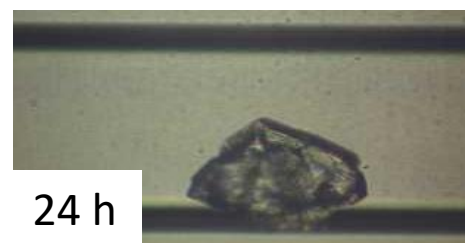
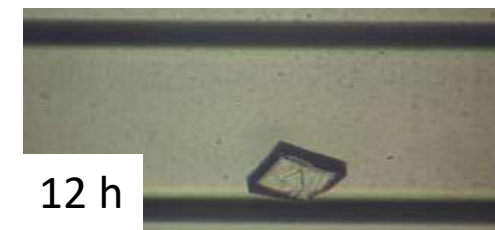
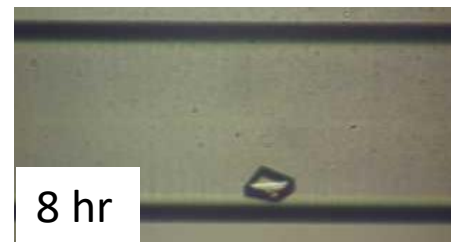
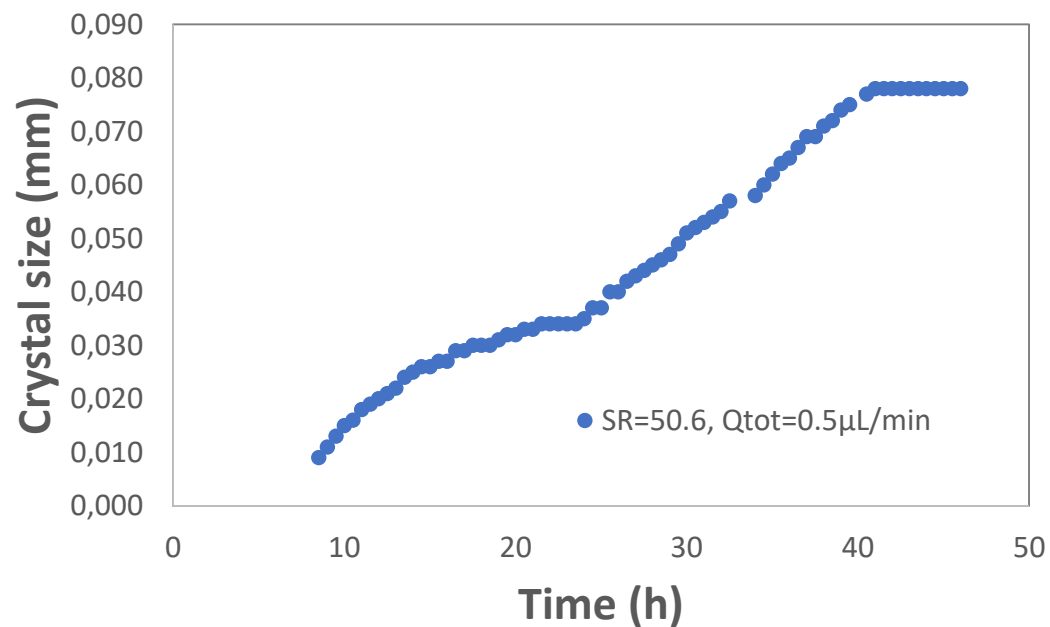
A/A	Μέσο	Αρχικές Συγκεντρώσεις (mmol/L)		Αρχικός Υπερκορεσμός (SR)	Ολική παροχή (μL/min)	Χρόνος παρατήρησης πρώτου κρυστάλλου (h)
		CaCl ₂ ·2H ₂ O	NaHCO ₃			
1	Υδρόφιλο	35	35	50.6	0.50	8
2	Υδρόφιλο	40	40	61.7	0.50	4
3	Υδρόφιλο	40	40	61.7	1	0.75
4	Υδρόφοβο	40	40	61.7	0.50	0.5

*Σταθερή τιμή ιοντικής ισχύος: 0,15M (προσθήκη NaCl)

Αποτελέσματα

Υδρόφιλο Μικροσίπ

Μέγεθος Κρυστάλλου συναρτήσει του χρόνου
(SR=50.6 , $Q_{tot}=0.5\mu\text{L}/\text{min}$)

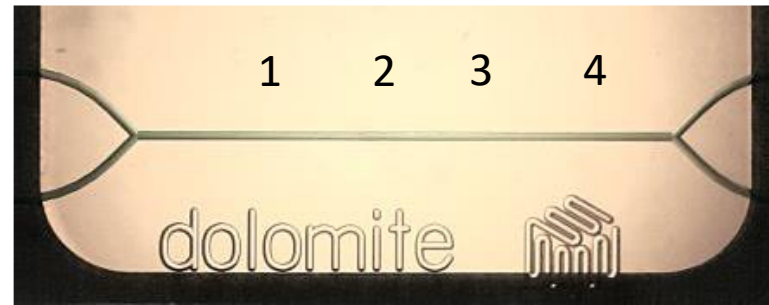


Στιγμιότυπα οπτικής παρατήρησης κατά μήκος του μικροκαναλιού στο τέλος του πειράματος

Υδρόφιλο Μικροσίπ

SR=50.6 , Q= 0.50 $\mu\text{L}/\text{min}$

Κατεύθυνση ροής

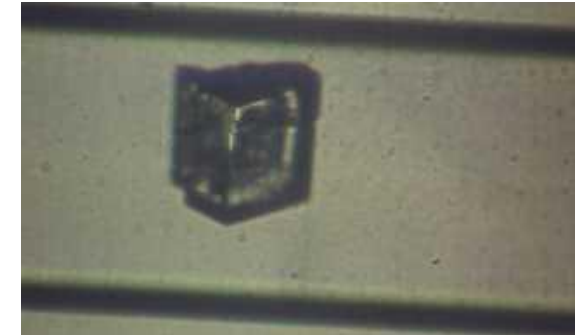
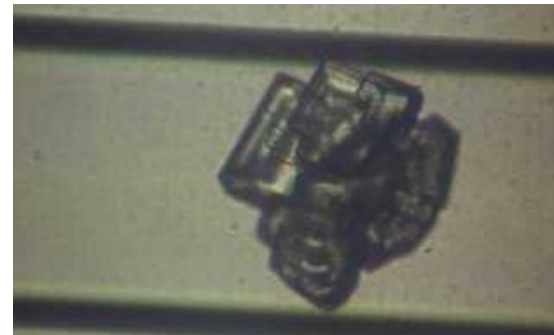
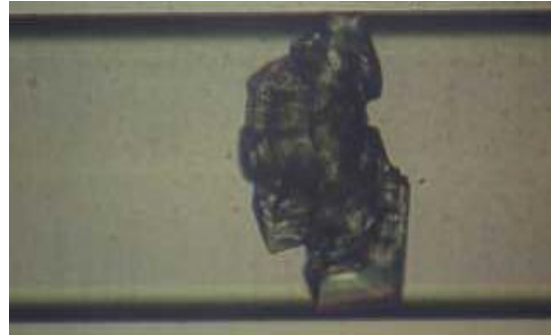


1

2

3

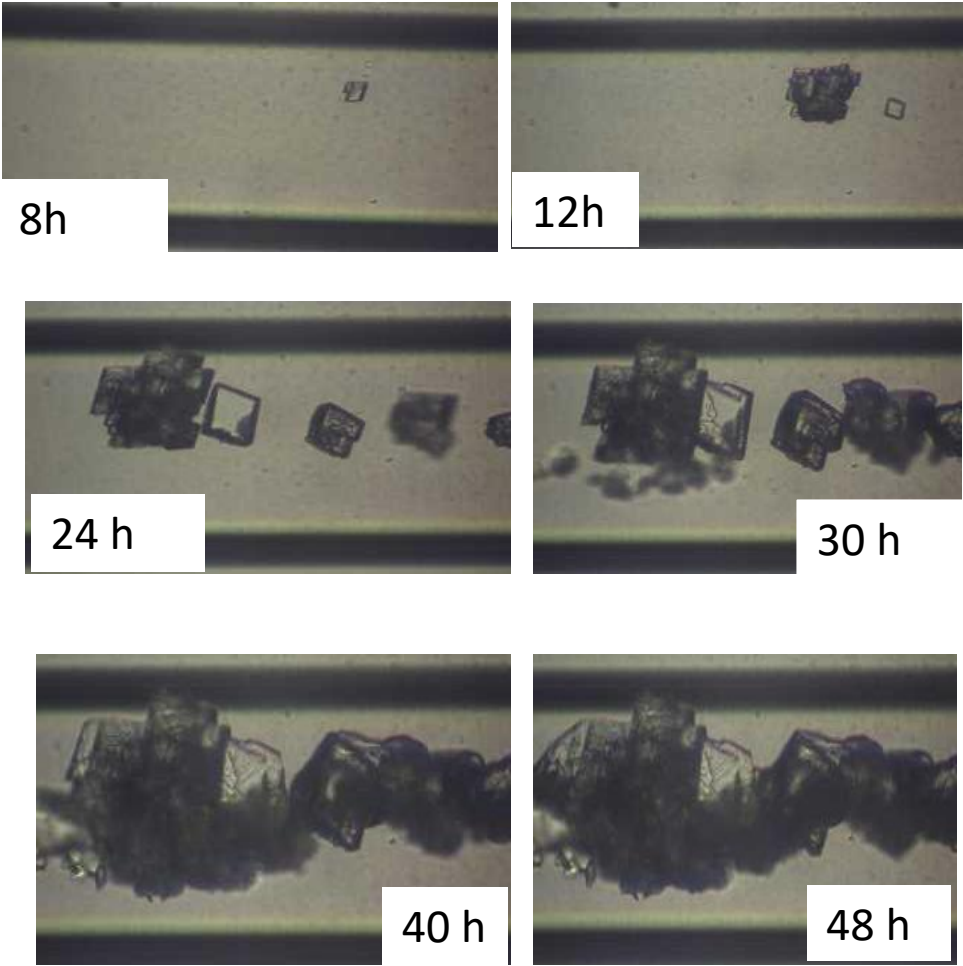
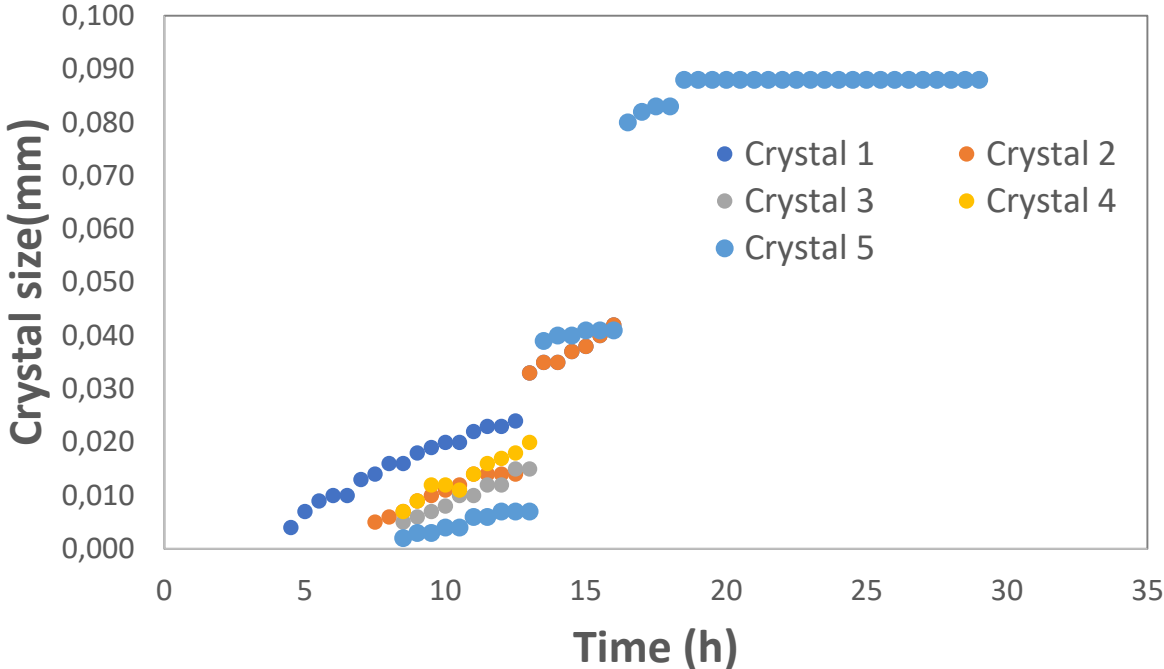
4



*Οι κρύσταλλοι 2,3,4 δημιουργήθηκαν αφού μεγάλωσε και έφραξε το κανάλι ο πρώτος κρύσταλλος (1).

Υδρόφιλο Μικροτσιπ

Μεγέθη κρυστάλλων συναρτήσει του χρόνου
(SR=61.7, Q_{tot}=0.5μL/min)

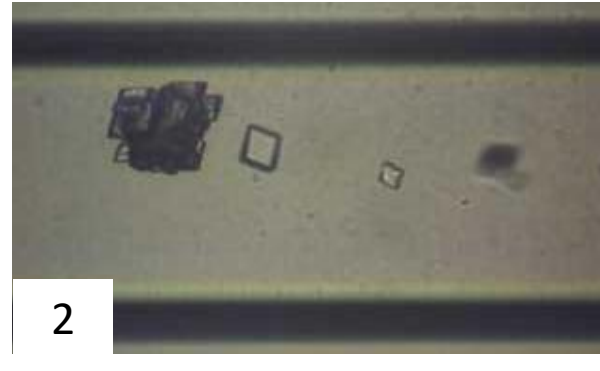
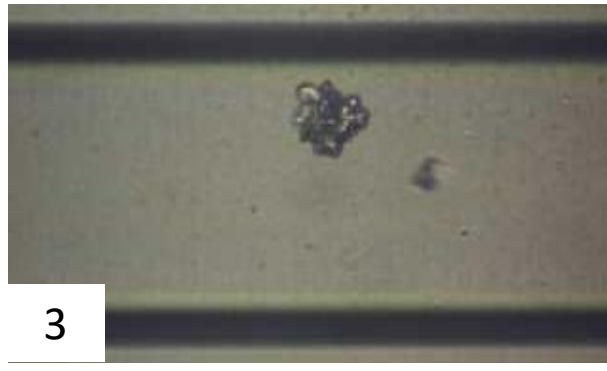
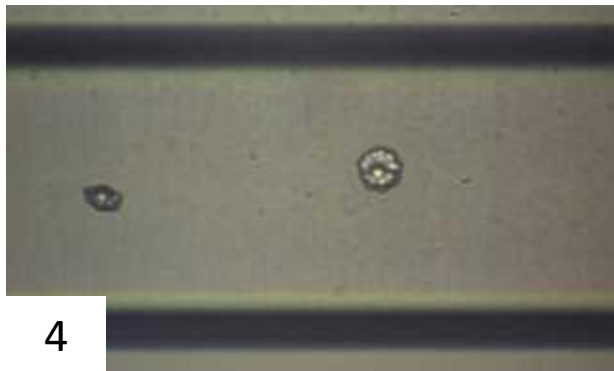
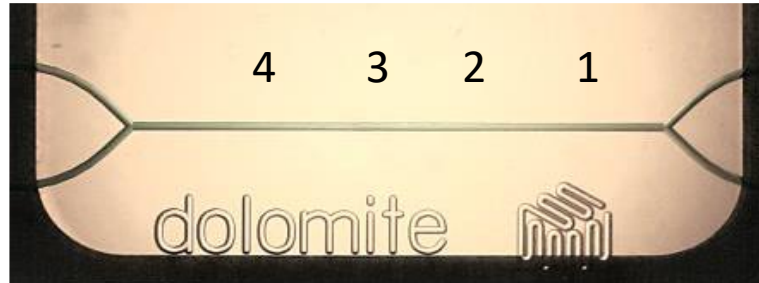


Στιγμιότυπα οπτικής παρατήρησης κατά μήκος του μικροκαναλιού στην αρχή του πειράματος

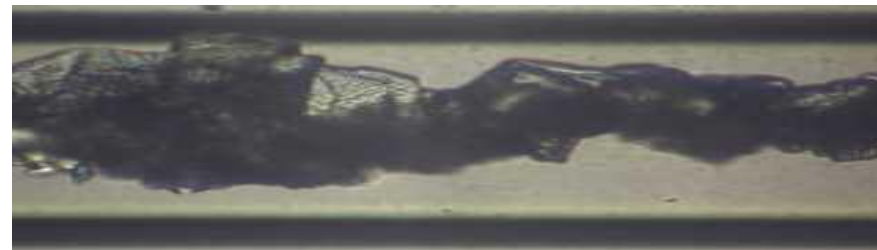
SR=61.7, Q= 0.50 μ L/min

Υδρόφιλο Μικροτσιπ

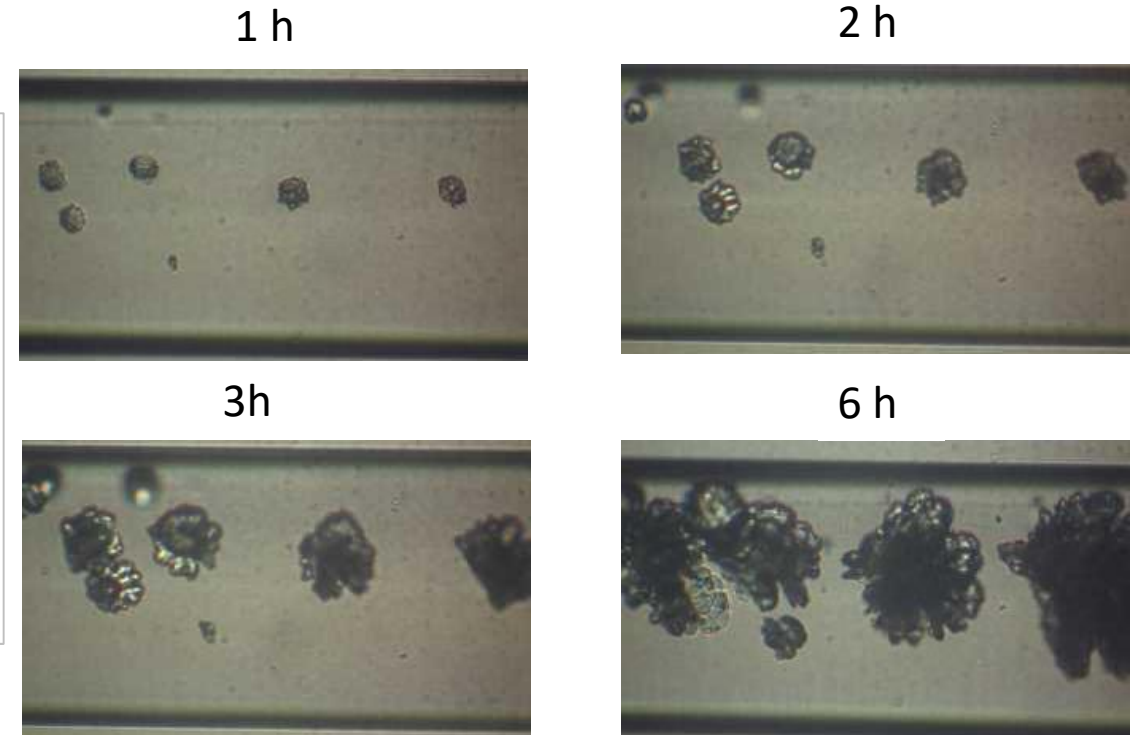
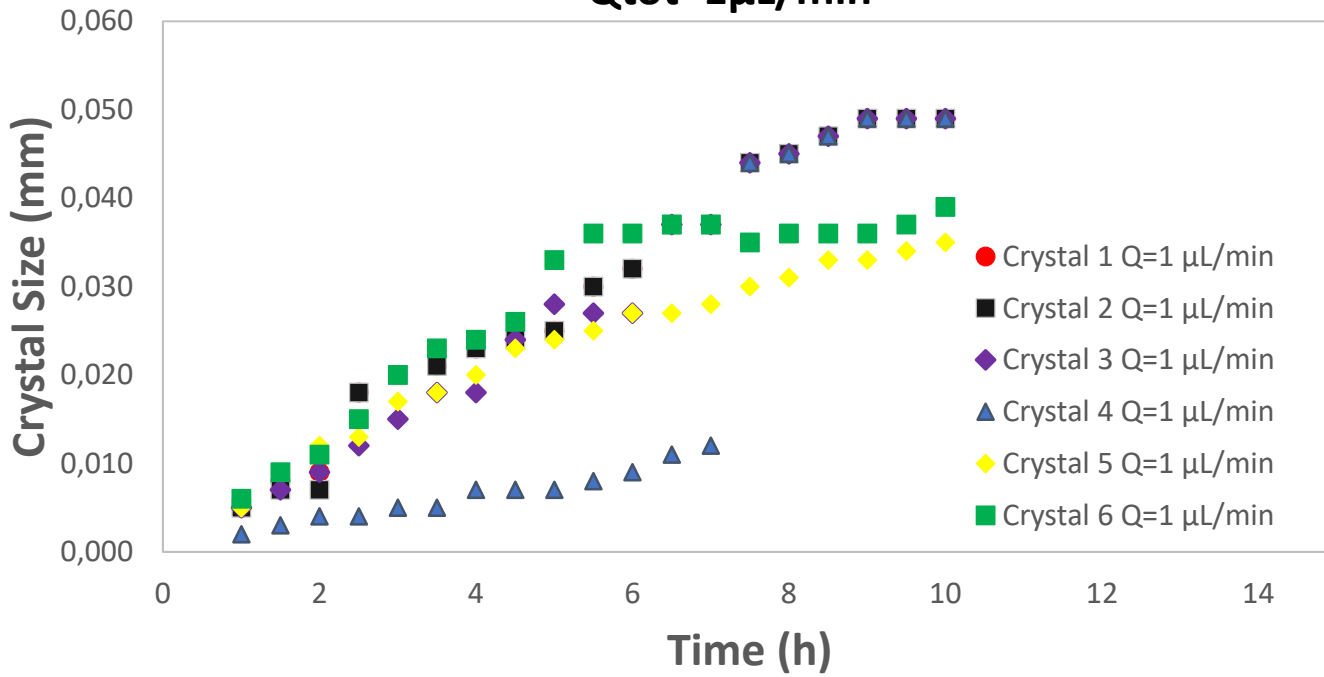
Κατεύθυνση ροής



Στιγμιότυπο οπτικής παρατήρησης κατά μήκος του μικροκαναλιού στο τέλος του πειράματος (48 h)



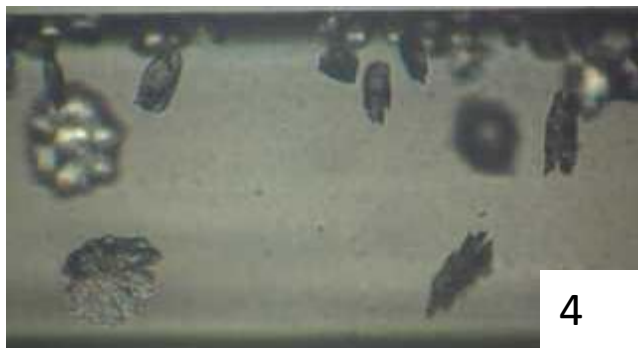
Μέγεθος κρυστάλλων συναρτήσει του χρόνου (SR=61.7, $Q_{tot}=1\mu\text{L}/\text{min}$)



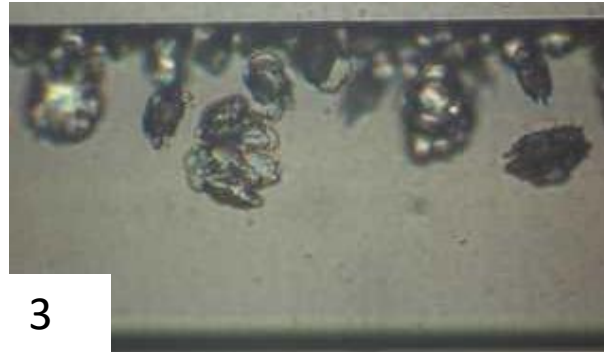
Στιγμιότυπα οπτικής παρατήρησης κατά μήκος του μικροκαναλιού στην αρχή του πειράματος (6h)

SR=61.7, Q= 1.0 μ L/min

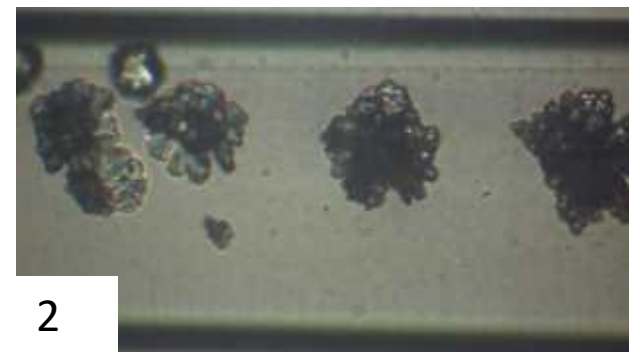
Υδρόφιλο Μικροσίπ



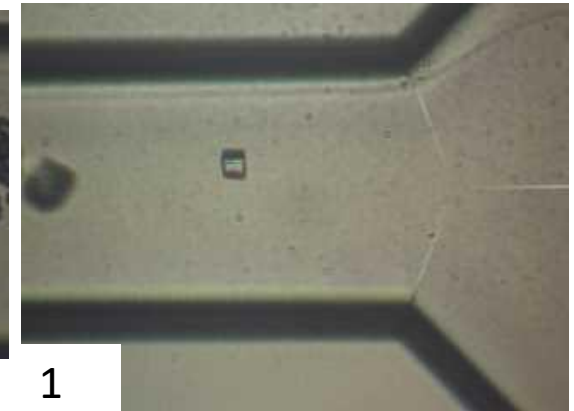
4



3

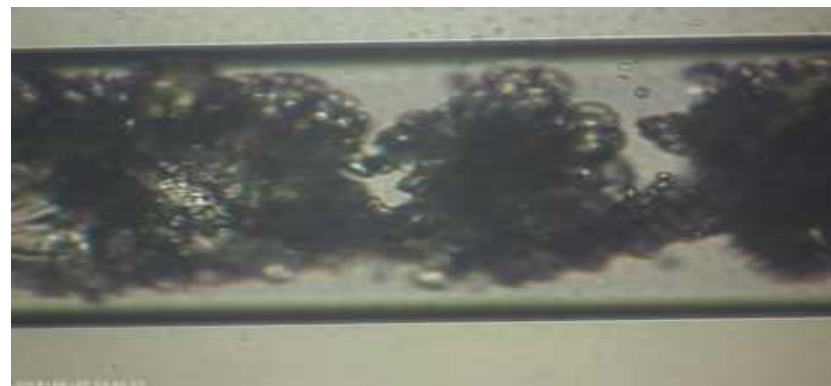


2

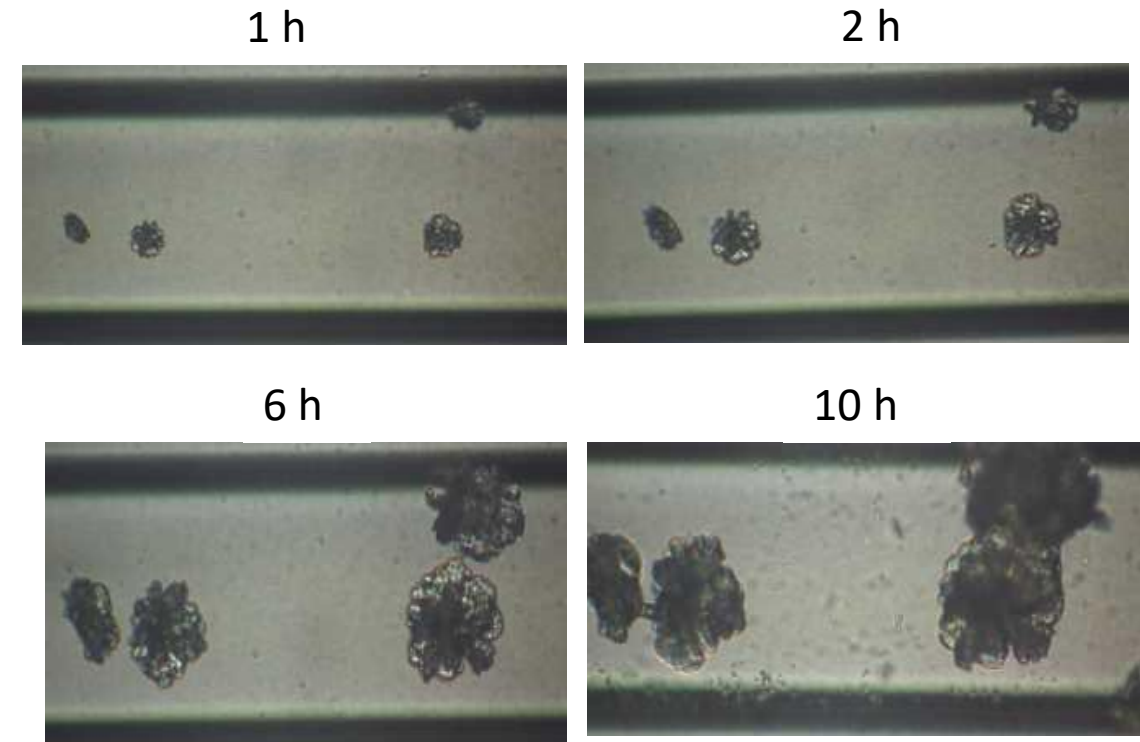
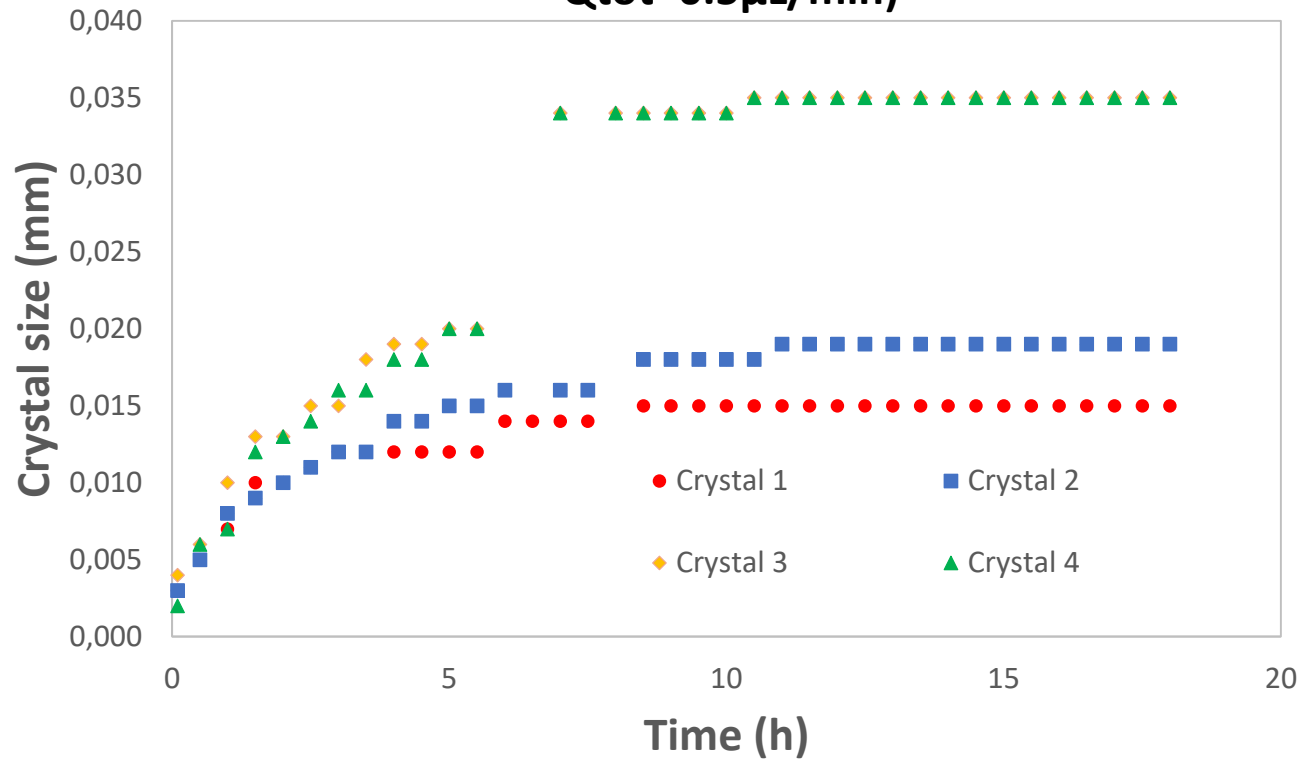


1

Στιγμιότυπο οπτικής παρατήρησης κατά μήκος του μικροκαναλιού στο τέλος του πειράματος (24 h)



Μεγέθη Κρυστάλλων συναρτήσει του χρόνου (SR=61.7, $Q_{tot}=0.5\mu\text{L}/\text{min}$)

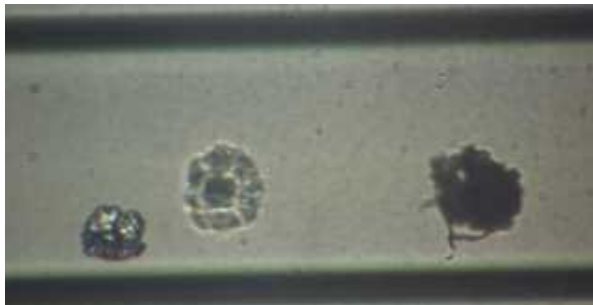
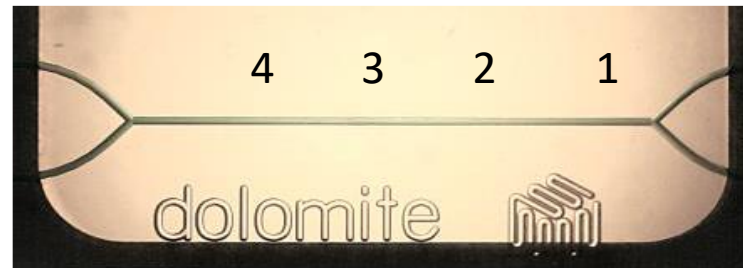


Στιγμιότυπα οπτικής παρατήρησης κατά μήκος του μικροκαναλιού στην αρχή του πειράματος (6h)

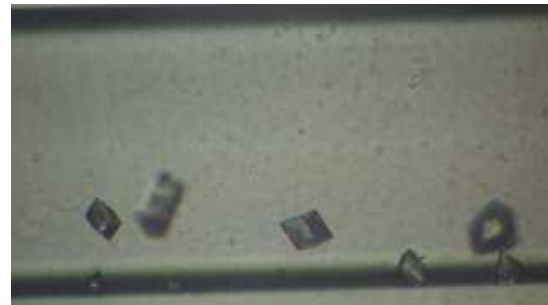
SR=61.7, Q= 0.50 $\mu\text{L}/\text{min}$

Υδρόφοβο Μικροτσιπ

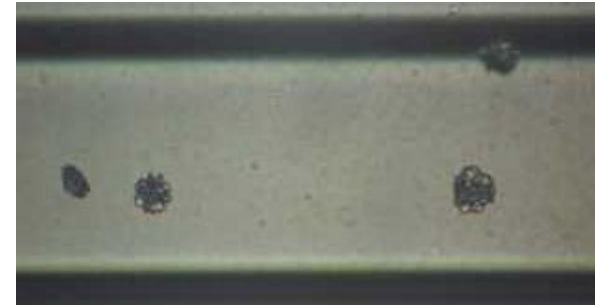
Κατεύθυνση ροής



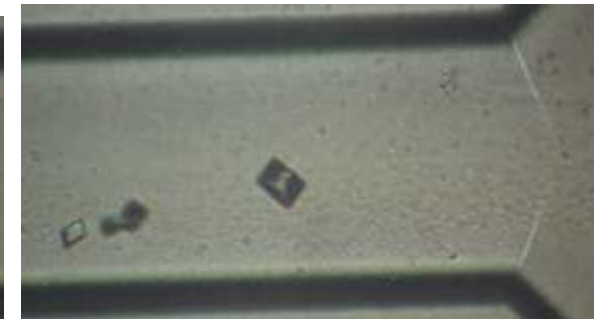
4



3



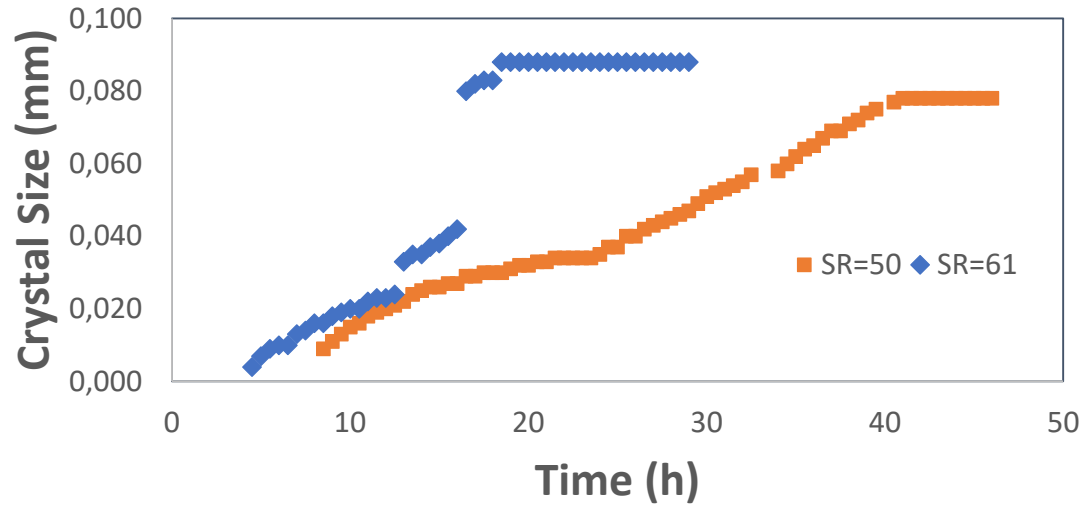
2



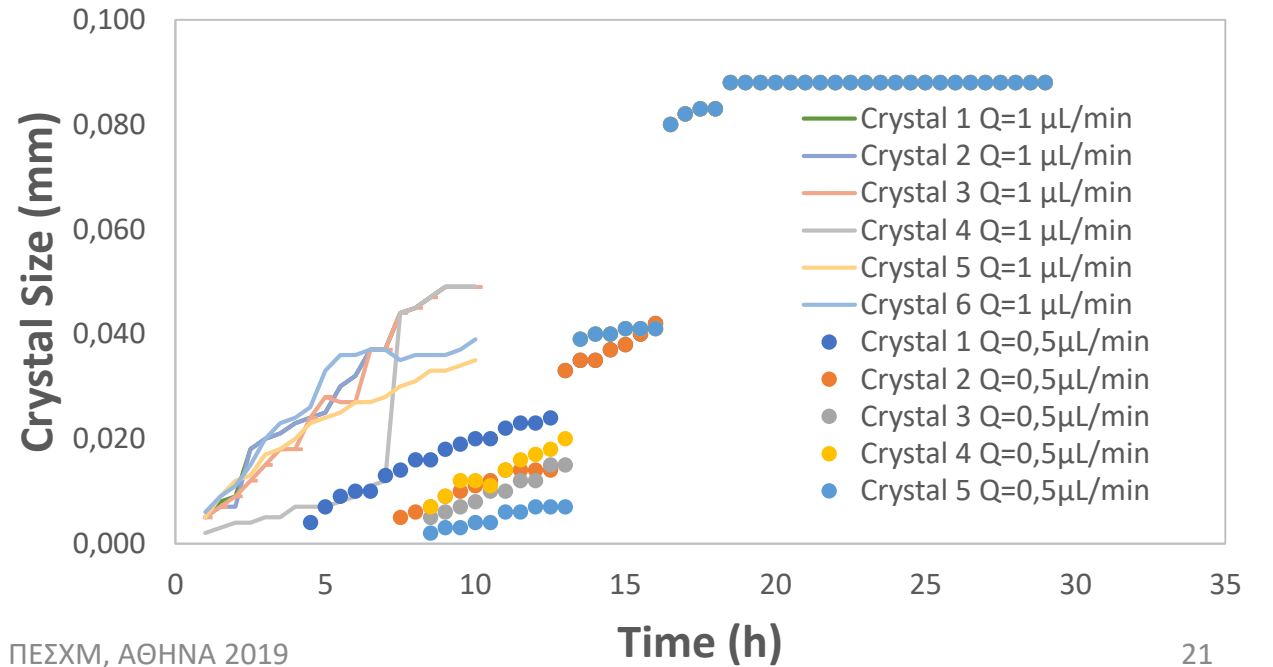
1

Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

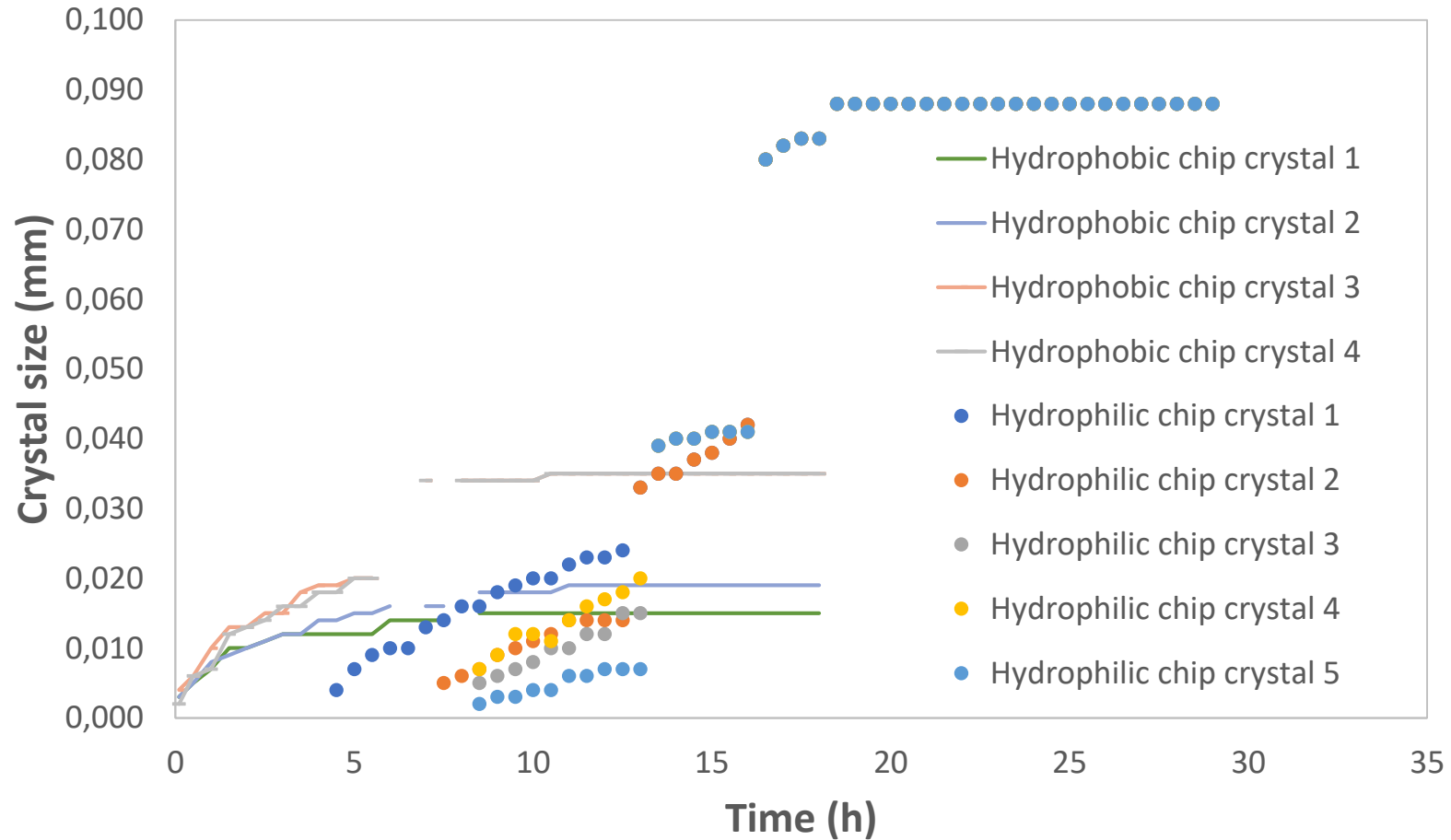
Supersaturation effect ($Q_{tot}=0.5\mu\text{L}/\text{min}$)



Flow Rate effect (SR=61)



Wettability effect (SR=61, $Q_{tot}=0.5\mu\text{L}/\text{min}$)



Συμπεράσματα

- Πρώτη φορά πραγματοποιούνται πειράματα σε τόσο μικρούς αντιδραστήρες και μελετάται η επίδραση της διαβροχής.
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΚΟΡΕΣΜΟΥ SR 50.6 ο πρώτος κρύσταλλος παρατηρείται πιο αργά και η ανάπτυξή του είναι πιο αργή σε σχέση με το SR 61.7 όπου η ανάπτυξη συμβαίνει πιο γρήγορα.
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΚΟΡΕΣΜΟΥ SR 61.7 παρατηρούνται περισσότεροι κρύσταλλοι και συσσωματώματα κρυστάλλων. Παρατηρούμε μόνο ασβεσίτη. Το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο με βάση τις παρατηρήσεις των Jaho et al., 2016 απλά λόγω μικρού αντιδραστήρα απαιτούνται υψηλότεροι υπερκορεσμοί για το σχηματισμό κρυστάλλων.
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΟΧΗΣ Μεγαλύτερη παροχή: ο χρόνος επαγωγής είναι πιο σύντομος (45 min) ενώ δεν λαμβάνουμε πλατώ γιατί είναι πολλοί οι κρύσταλλοι και δημιουργούνται συσσωματώματα. Παρατηρούμε κυρίως βατερίτη και αραγωνίτη.
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΟΧΗΣ Χαμηλότερη παροχή: υπάρχουν και μη συσσωματωμένοι κρύσταλλοι, παρατηρείται πλατώ σε έναν από αυτούς ενώ βλέπουμε κυρίως ασβεσίτη. Η διάχυση εγκάρσια στο κανάλι δεν είναι ανεπτυγμένη σε όλο το μήκος του καναλιού με αποτέλεσμα να παρατηρούνται επιβραδύνσεις του φαινομένου γι' αυτό και βλέπουμε τις μορφές αραγωνίτη και βατερίτη.
- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ στο υδρόφοβο τσιπ οι χρόνοι επαγωγής είναι μικρότεροι, δεν παρατηρούνται συσσωματώματα και λαμβάνονται πλατώ. Παρατηρείται κυρίως αραγωνίτης/βατερίτης. Η ετερογένεια λόγω της υδροφοβικότητας επιταχύνει την εμφάνιση κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι στο υδρόφοβο βρίσκονται κυρίως στο bulk.

Μελλοντικά Πειράματα

Καταβύθιση αλάτων σε υδρόφοβα και υδρόφιλα μικροκανάλια.

Παρουσία και απουσία οργανικών φάσεων.

Παρουσία τασιενεργών ουσιών καθώς και συνδυασμοί τους.

Η ταυτοποίηση των σχηματιζόμενων κρυστάλλων θα γίνει με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και με φασματοσκοπία Raman.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων θα προσομοιωθούν θεωρητικά

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «1η Προκήρυξη Ερευνητικών Έργων ΕΛΙΔΕΚ για την Ενίσχυση Μεταδιδακτόρων Ερευνητών/τριών» (Έργο WetmFluid Κωδικός 172) και χρηματοδοτήθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας.



ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ!

12 ΠΕΣΧΜ, ΑΘΗΝΑ 2019