

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ ΑΛΑΤΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΑΝΑΛΙΑ

A Τζαχρήστας^{1,2}, P.-E. Μαλαμούδη², Δ.Γ. Κανελλοπούλου^{1,2}, Χ.Α. Παρασκευά^{1,2}, Π.Γ. Κουτσούκος, Β. Συγγούνη^{1,2,*}

¹Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας/Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Σταδίου, Πλατάνι, 26504 Πάτρα, Ελλάδα

²Πανεπιστήμιο Πατρών/Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Καραθεοδωρή 1, 26504 Πάτρα, Ελλάδα
(*sygouni@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι διεργασίες ροής πολλών φάσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την ανάκτηση πετρελαίου, την αποθήκευση CO₂ ή φυσικού αερίου σε υπόγειους ταμιευτήρες, κατά την παραγωγή και τη χρήση γεωθερμικής ενέργειας, τη διήθηση μέσω μεμβρανών κ.α. συνοδεύονται από ανεπιθύμητα φαινόμενα καταβύθισης αλάτων εντός των πόρων, στις επιφάνειες των πετρωμάτων ή άλλων πορωδών υλικών καθιστώντας τις διεργασίες λιγότερο αποδοτικές. Οι διεργασίες αυτές εξαρτώνται από την μορφολογία και τη δομή του πορώδους μέσου, τη διαβροχή της επιφάνειας, το λόγο των ιξωδών των ρευστών κ.α. Καθώς οι αποθέσεις αδιάλυτων αλάτων μπορούν να μειώσουν την τοπική διαπερατότητα των πετρωμάτων και να οδηγήσουν στο φράξιμο των σωλήνων, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των αλάτων είναι αρκετά δαπανηρές. Οι κύριες παράμετροι που μελετούνται κατά την καταβύθιση αλάτων είναι το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία ή η απουσία ξένης ουσίας και η επίδρασή της στην καταβύθιση αλάτων. Προηγούμενες εργασίες έδειξαν πως η παρουσία οργανικής φάσης μη αναμίξιμης με την υδατική φάση, επιταχύνει την ανάπτυξη των κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου ενώ παράλληλα ανάλογα με το βαθμό υπερκορεσμού αναπτύσσονται διαφορετικές μορφές αλάτων ανθρακικού ασβεστίου όπως βατερίτης, αραγωνίτης. Στην παρούσα εργασία μελετάται η επιτόπου καταβύθιση και η κρυσταλλική ανάπτυξη ανθρακικού ασβεστίου σε πορώδη μέσα διαφορετικής διαβροχής μέσω *μικροροϊκής προσέγγισης* (microfluidics). Η κρυσταλλική ανάπτυξη του ανθρακικού ασβεστίου πραγματοποιήθηκε απουσία ελαϊκής φάσης μέσω ανάμιξης υπέρκορων διαλυμάτων σε υδρόφιλα μικροκανάλια.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αποθέσεις δυσδιάλυτων αλάτων απαντώνται σε πληθώρα βιομηχανικών, περιβαλλοντικών και βιολογικών εφαρμογών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η βιομηχανία εξόρυξης πετρελαίου και αξιοποίησης του φυσικού αερίου^[1,2,3], όπου ο σχηματισμός και η ανάπτυξη δυσδιάλυτων αλάτων οδηγούν σε σημαντικά λειτουργικά προβλήματα συντελώντας στην απόφραξη των διόδων διέλευσης του πετρελαίου και στη σταδιακή υποβάθμιση του μηχανολογικού εξοπλισμού, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού παραγωγής και την αύξηση του κόστους άντλησης και συντήρησης του εξοπλισμού. Επίσης, παρόμοια προβλήματα που δημιουργούνται από τις αποθέσεις δυσδιάλυτων αλάτων εντοπίζονται και σε άλλες εφαρμογές, όπως κατά την αφαλάτωση του νερού με χρήση μεμβρανών διήθησης^[4,5], κατά την εκμετάλλευση γεωθερμικής ενέργειας, κατά τη χρήση εναλλακτών θερμότητας και την αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε υπόγειους ταμιευτήρες νερού και υδρογονανθράκων^[6,7].

Στη βιομηχανία εξόρυξης πετρελαίου και αξιοποίησης του φυσικού αερίου από υπόγειους ταμιευτήρες, οι αποθέσεις δυσδιάλυτων αλάτων δημιουργούν σημαντικά προβλήματα στην εξόρυξη με μείωση κυρίως του ρυθμού εξόρυξης λόγω των αποθέσεων αλάτων, γνωστών και πρόβλημα scaling. Τα συνηθέστερα άλατα που απαντώνται στη βιομηχανία εξόρυξης του πετρελαίου είναι τα άλατα του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) και του θειϊκού ασβεστίου (CaSO₄), τα οποία δημιουργούνται κυρίως λόγω απότομων μεταβολών των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, αντίστοιχα^[8].

Η διαβροχή (wettability) είναι η ιδιότητα που εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός ρευστού ή ενός συστήματος ρευστών και μιας στερεής επιφάνειας και εξαρτάται από τη χημική συνάφεια των ρευστών και του στερεού υποστρώματος. Όταν μια σταγόνα ενός ρευστού αφεθεί να πέσει ελεύθερα πάνω σε στερεή επιφάνεια (υπόστρωμα) μπορεί να απλωθεί πλήρως σε αυτήν ή να συρρικνωθεί. Στην πρώτη περίπτωση, η στερεή επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως πλήρως διαβρέξιμη από το ρευστό, ενώ στη δεύτερη περίπτωση είναι μερικώς ή καθόλου διαβρέξιμη. Αναφορικά με τη βιομηχανία εξόρυξης πετρελαίου και αποθήκευσης CO₂, τα πετρώματα χαρακτηρίζονται ως ετερογενή καθώς δε διαβρέχονται στον ίδιο βαθμό από την υδατική ή την ελαϊκή φάση. Η κλασματική (fractional) διαβροχή αυτών των πετρωμάτων επηρεάζει τη ροή των ρευστών και η παρουσία του πετρελαίου στους πόρους των πετρωμάτων μπορεί να αλλάξει τη διαβροχή, καθιστώντας τα πετρώματα περισσότερο ελαιοδιαβρεκτά (oil-wet)^[9]. Πρόσφατες πειραματικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν παρουσία οργανικής φάσης μη αναμίξιμης με την υδατική φάση, επιταχύνει την ανάπτυξη των κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου ενώ παράλληλα ανάλογα με το βαθμό υπερκορεσμού αναπτύσσονται διαφορετικές μορφές αλάτων ανθρακικού ασβεστίου όπως ο βατερίτης και ο αραγωνίτης^[10].

Σκοπός της παρούσης ερευνητικής εργασίας είναι η μελέτη των μηχανισμών καταβύθισης του ανθρακικού ασβεστίου από υπέρκορα διαλύματά του σε πορώδη μέσα μέσω μικροροϊκής προσέγγισης. Με τη χρήση της μικροροϊκής, με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία για πρώτη φορά, θα αποκτηθεί μια λεπτομερέστερη και πλέον αντιπροσωπευτική εικόνα των βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ρευστών και των βασικών μηχανισμών, οι οποίοι λαμβάνουν χώρα κατά την καταβύθιση αλάτων σε διαφορετικές συνθήκες διαβροχής και για διαφορετικά συστήματα ρευστών καθώς η μέθοδος παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα^[11]. Η μικροροϊκή προσέγγιση πραγματοποιείται σε πολύ μικρές ποσότητες ρευστών, χρησιμοποιώντας κανάλια με διαστάσεις δεκάδων έως εκατοντάδων μικρομέτρων, οπτικοποιούνται πολύ μικροί όγκοι, χρησιμοποιούνται πολύ μικρές ποσότητες δειγμάτων και αντιδραστηρίων ενώ έχει χαμηλό κόστος και υψηλή ανάλυση και ευαισθησία.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταβύθισης άλατος ανθρακικού ασβεστίου σε ένα υδρόφιλο και σε ένα υδρόφοβο μικροκανάλι (microchip) για δυο τιμές υπερκορεσμού (SR=40 και 50). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε οπτική παρατήρηση της ανάπτυξης των κρυστάλλων προκειμένου να διερευνηθεί αν η διαβροχή της επιφάνειας του μικροκαναλιού επηρεάζει την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Επίσης, λήφθηκαν δείγματα από την έξοδο του καναλιού για μετρήσεις της υπολειπόμενης συγκέντρωσης των ασβεστίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η επί τόπου καταβύθιση του δυσδιάλυτου άλατος του ανθρακικού ασβεστίου από την ανάμιξη υπέρκορων διαλυμάτων, όπως το διένυδρο χλωριούχο ασβέστιο (CaCl₂·2H₂O) και το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) λάμβανε χώρα εντός ενός μικροκαναλιού (Εικόνα 1), το οποίο είχε διαστάσεις μήκους, πλάτους και ύψους 22.5mm x 15.0mm x 4mm, αντίστοιχα. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε υδρόφιλο και υδρόφοβο μικροκανάλι (Dolomite Y-Junction microchip). Η εσωτερική γεωμετρία του μικροκαναλιού είναι της μορφής Y με 2 εξόδους και 2 εισόδους και με 100μm βάθος και 205μm πλάτος.



Εικόνα 1 Φωτογραφική απεικόνιση του μικρομοντέλου.

Το μικροκανάλι μπορεί να λειτουργήσει σε συνθήκες πίεσης μέχρι 30 bar. Το υδρόφιλο μικροκανάλι είναι συμβατό με τις περισσότερες οργανικές και ανόργανες ενώσεις, όπως το υδροχλωρικό οξύ, το καυστικό νάτριο, η μεθανόλη, η ακετόνη και το ακετονιτρίλιο. Σε αντίθεση, το υδρόφοβο μικροκανάλι δεν είναι συμβατό με το υδροχλωρικό οξύ και το καυστικό νάτριο.

Τα διαλύματα διοχετεύονται με την χρήση μικροροϊκών αντλιών τύπου Flow EZ Fluigent που είναι συνδεδεμένη με αντλία αέρος εξασφαλίζοντας έτσι σταθερή παροχή στις εισόδους του μικροκαναλιού, όπου πραγματοποιούνταν η ανάμιξή τους. Η συνολική παροχή των ρευστών σε όλα τα πειράματα ήταν ίση με 0.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ ενώ ο αριθμός $\text{Re} = 0.091$, δηλαδή το καθεστώς ροής ήταν έρπουσα ροή.



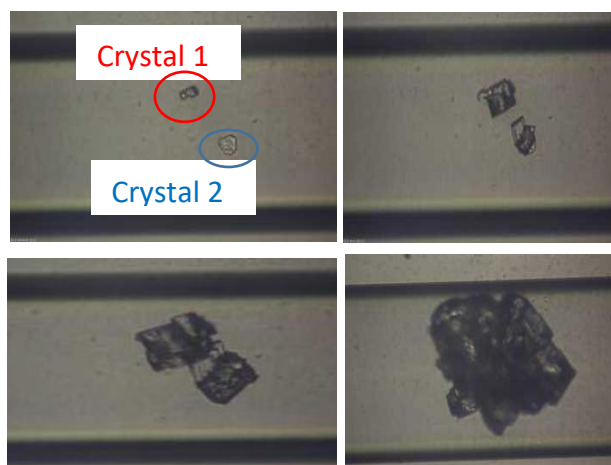
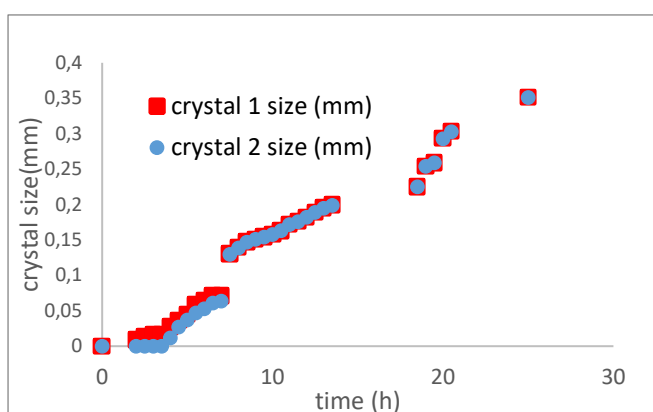
Εικόνα 2 Φωτογραφική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

Σε όλα τα πειράματα ο αρχικός υπερκορεσμός του διαλύματος του ανθρακικού ασβεστίου στην υδατική φάση (SR) υπολογίστηκε με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού (Multiscale 6.1 το οποίο είναι ιδιοκτησία της Statoil και έχει αδειοδοτηθεί στην Expro Fluids (Petrotech AS, Haugesund, Norway) και οι τιμές που επιλέχθηκαν ήταν: $\text{SR} = 40$ και 50 . Η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Επίσης, σταθερή διατηρούνταν και η τιμή της ιοντικής ισχύος (IS) των διαλυμάτων με την προσθήκη ποσότητας χλωριούχου νατρίου (NaCl) συγκέντρωσης 0.15 M .

Στην έξοδο του μικροκαναλιού λαμβάνονταν δείγματα ανά μία ημέρα, τα οποία ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία αναλύονταν με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Με τη μέθοδο αυτή μετρούνταν οι συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου ($[\text{Ca}^{+2}]$) του ρευστού στην έξοδο του μικροκαναλιού. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων γινόταν παράλληλα οπτική παρατήρηση του μικροκαναλιού με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ψηφιακή κάμερα και τα στιγμιότυπα λήψης καταγράφονταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη βοήθεια ειδικού προγράμματος (Axis Camera Station). Με χρήση ειδικών λογισμικών (ImageJ/sigma Scan Pro) εκτιμήθηκαν τα μεγέθη των κρυστάλλων και πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις .

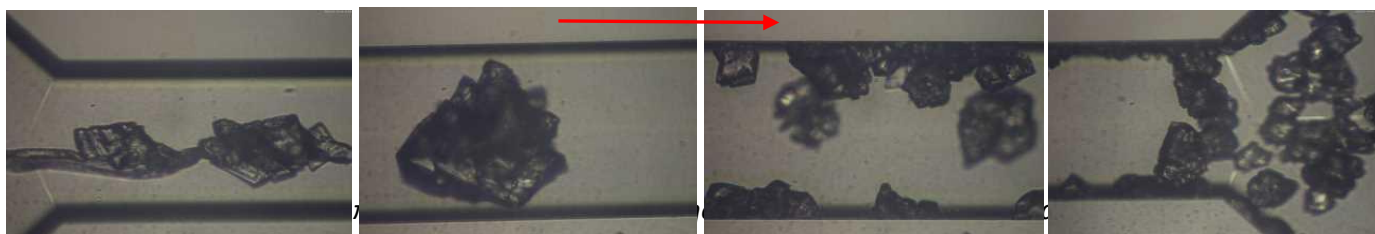
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο πείραμα που αναλύεται μελετήθηκε η ανάπτυξη κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου στο μικροκανάλι σε αρχική τιμή υπερκορεσμού $SR=50$. Στο Σχήμα 1 φαίνεται η αύξηση του μεγέθους δύο οπτικά παρατηρούμενων κρυστάλλων συναρτήσει του χρόνου στην περίπτωση του πειράματος σε $SR=50$, σε μικροκανάλι και δίπλα φαίνονται εικόνες των κρυστάλλων σε διαφορετικούς χρόνους. Ως μέγεθος κρυστάλλου (crystal size) λαμβάνεται το μήκος μιας μέσης διαγωνίου της επάνω επιφάνειας των καταβυθιζόμενων κρυστάλλων $CaCO_3$. Επίσης στις φωτογραφίες που συνοδεύουν το Σχήμα 1 παρατίθενται 4 στιγμιότυπα από την οπτική παρατήρηση της κρυσταλλικής ανάπτυξης για $SR=50$ για χρόνους, $t= 4, 5, 7.5$ και 14 h. Παρατηρήθηκε ότι ο πρώτος κρύσταλλος εμφανίζεται 2h μετά την έναρξη του πειράματος ενώ ο δεύτερος μετά από 4h. Τέλος στις 7.5 h οι δύο κρύσταλλοι συσσωματώνονται δημιουργώντας έναν μεγαλύτερο.



Σχήμα 1. Μέγεθος δυο κρυστάλλων συναρτήσει του χρόνου και στιγμιότυπα οπτικής παρατήρησης ($SR=50$).

Στην Εικόνα 3 παρατίθενται στιγμιότυπα που ελήφθησαν με την χρήση οπτικού μικροσκοπίου σε διάφορες χρονικές στιγμές για $SR=50$ κατά μήκος του μικροκαναλιού. Παρατηρούμε ότι ενώ στην είσοδο του μικροκαναλιού η ανάπτυξη των κρυστάλλων λαμβάνει χώρα κυρίως στο κέντρο του καναλιού ενώ προς την έξοδο υπάρχει έντονη κρυσταλλική ανάπτυξη και στα τοιχώματα. Αυτό το φαινόμενο πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι όσο αυξάνεται η απόσταση από την είσοδο, η διάχυση/ανάμιξη των δύο διαλυμάτων είναι πιο αναπτυγμένη. Αυτού του είδους τα φαινόμενα είναι υπό διερεύνηση.



Εικόνα 3. Στιγμιότυπα οπτικής παρατήρησης κατά μήκος του μικροκαναλιού στην αρχή, μέση, λίγο πριν την έξοδο και στην έξοδο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κύριος στόχος της παρούσης εργασίας είναι η διερεύνηση της καταβύθισης και κρυσταλλικής ανάπτυξης του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) από υπέρκορα διαλύματά σε διαφορετικά μικροκανάλια (υδρόφιλα, υδρόφοβα) και υπό συνθήκες ροής. Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και των αποτελεσμάτων, τα κύρια συμπεράσματα της έρευνας αυτής συνοψίζονται ως εξής:

- Στα πειράματα με υπερκορεσμό $\text{SR}=50$ η εμφάνιση του πρώτου κρυστάλλου πραγματοποιήθηκε σχετικά νωρίς, μετά από 2 ώρες.
- Ο πρώτος κρύσταλλος σχηματίστηκε στην αρχή του μικροκαναλιού.
- Παρατηρήθηκε έντονη κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος του μικροκαναλιού.
- Στην είσοδο του μικροκαναλιού η ανάπτυξη των κρυστάλλων πραγματοποιείται στο κέντρο του καναλιού ενώ καθώς αυξάνεται η απόσταση από το σημείο ανάμιξης των διαλυμάτων, οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται και στα τοιχώματα του καναλιού.
- Η κρυσταλλική ανάπτυξη πραγματοποιείται με έναν μηχανισμό ο οποίος δημιουργεί στρώματα (layers) στις επιφάνειες των αρχικώς σχηματιζόμενων πυρήνων ανθρακικού ασβεστίου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Avraam DG, Payatakes AC (1995), *Journal of Fluid Mechanics*, **293** (25), p207-236
- [2] Moghadasi J, Muller-Steinhagen H, Jamialahmadi M., Sharif J (2004), *Petroleum Sci. Eng.* **43** (3-4), p.201.
- [3] Greenlee, L.F., et al., Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges (2009), *Water Research*. **43**(9): p. 2317-2348.
- [4] Antony, A., et al., Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review (2011), *Journal of Membrane Science*. **383**(1-2): p. 1-16.
- [5] Oelkers, E.H., S.R. Gislason, and J. Matter, Mineral carbonation of CO_2 (2008), *Elements*. **4**(5): p. 333-337.
- [6] Civan, F., Formation Damage Mechanisms and Their Phenomenological Modeling- An Overview, Society of Petroleum Engineers (2010), *SPE Journal*.
- [7] Olivares-Marín, M., et al., Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO_3 precursors on the CO_2 capture performance of CaO derived sorbents, (2013) *Chemical Engineering Journal*. **217**: p. 71-81.
- [8] Drummond, C. and J. Israelachvili, Surface forces and wettability, (2002) *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **33**(1): p. 123-133
- [9] Moghadasi, J., H Muller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, A Sharif et al., Prediction of scale formation problems in oil reservoirs and production equipment due to injection of incompatible waters, (2006) *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*. **14**(3-4): p. 545-566.
- [10] Jaho S, Sygouni V, Rokidi SG, Parthenios J, Koutsoukos PG, Paraskeva CA, (2016) *Cryst. Growth Des.* **16** (12): 6874-6884.
- [11] Whitesides M George., et al., The origins and the future of microfluids, (2006) *Nature*. **442**: p. 368-372.