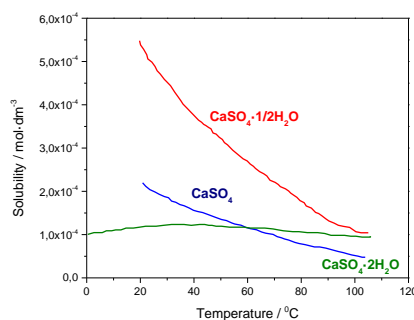


ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΙΣ ΘΕΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΣΕ ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ**Β.Η.Κούγιας¹, Π.Δ.Νάτση^{1,2}, Π.Γ.Κουτσούκος^{1,2*}**¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τ.Κ.26504, Πάτρα, Ελλάδα²Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Έρευνας/ΙΕΧΜΗ, FORTH-ICEHT, Τ.Κ 26504, Πάτρα, Ελλάδα(*pgk@chemeng.upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η συσσώρευση ανεπιθύμητων επικαθίσεων (scale deposits) στις μεταλλικές επιφάνειες, είναι ένα από τα σημαντικά προβλήματα της σύγχρονης βιομηχανικής παραγωγής. Μεταξύ των δυσκολότερα αντιμετωπίσιμων επικαθίσεων είναι και οι αντίστοιχες οι οποίες αποτελούνται από άλατα του θειικού ασβεστίου (CaSO_4). Σκοπός της παρούσας εργασίας, ήταν η μελέτη του σχηματισμού εναποθέσεων θειικού ασβεστίου σε δοκίμια ανοξειδωτού χάλυβα σε θερμοκρασία 80°C. Έγινε θερμοδυναμική ανάλυση του ρευστού για τον υπολογισμό του υπερκορεσμού σε ρευστά διαφορετικής σύστασης, ταυτοποιήθηκαν οι σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις και υπολογίστηκε η ολοκληρωμένη ταχύτητα σχηματισμού των εναποθέσεων. Ενώ επιπλέον μελετήθηκε ο ρόλος της παρουσίας του 1,3,5-τριαζινοφωσφονικού οξέος στα υπέρκορα διαλύματα στο σχηματισμό εναποθέσεων θειικού ασβεστίου. Συγκεντρώσεις της τάξεως των 20 ppm είχαν ως αποτέλεσμα της μείωσης του συνολικού ρυθμού δημιουργίας επικαθίσεων κατά 90%.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι εναποθέσεις δυσδιάλυτων αλάτων και άλλων ανεπιθύμητων σωματιδιακών επικαθίσεων (fouling) σχηματίζονται στις εσωτερικές αλλά και εξωτερικές επιφάνειες του εξοπλισμού, οι οποίες έρχονται σε επαφή με υδατικά ρευστά, τα οποία συμμετέχουν σε διάφορες διεργασίες. Εναλλάκτες θερμότητας, λέβητες παραγωγής ατμών αλλά και εξοπλισμός άντλησης και μεταφοράς πετρελαίου αποτελούν περιπτώσεις εξοπλισμού, στις οποίες σχηματίζονται με μεγαλύτερη συχνότητα και με μη αντιστρεπτό τρόπο δυσδιάλυτα άλατα, τα οποία μειώνουν δραματικά τη θερμική αγωγιμότητα των αντιστοιχών επιφανειών ^[1]. Η πρόληψη ή η επιβράδυνση του σχηματισμού επικαθίσεων, επιτυγχάνεται με τη χρήση υδατοδιαλυτών ουσιών, οι οποίες διαθέτουν κατά κανόνα ιοντισμένες ομάδες στην τιμή του pH του ρευστού, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η αλληλεπίδρασή τους με τα αντίστοιχα κέντρα θετικού ή αρνητικού φορτίου του(ων) κρυσταλλικού(ών) στερεού(ών) των επικαθίσεων ^[2]. Σε κάθε περίπτωση, η αντιμετώπιση του σχηματισμού επικαθίσεων, προϋποθέτει τη γνώση τόσο της θερμοδυναμικής κινούσας δύναμης για το σχηματισμό στερεών από την υγρή φάση, όσο και της κινητικής του σχηματισμού τους. Από τη σχέση του ρυθμού σχηματισμού των στερεών συναρτήσει της κινούσας δύναμης συνάγονται συμπεράσματα για τον αντίστοιχο μηχανισμό. Ο σχηματισμός εναποθέσεων θειικού ασβεστίου (CaSO_4) εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αλλά τυπικά κατακρημνίζεται λόγω της μείωσης της πίεσης ή την αύξηση των σχετικών συγκεντρώσεων του ασβεστίου ή/ και θειικών. Η διαλυτότητα CaSO_4 είναι ανεξάρτητη από το pH με αποτέλεσμα να μη είναι δυνατή η απομάκρυνσή του με οξίνιση.



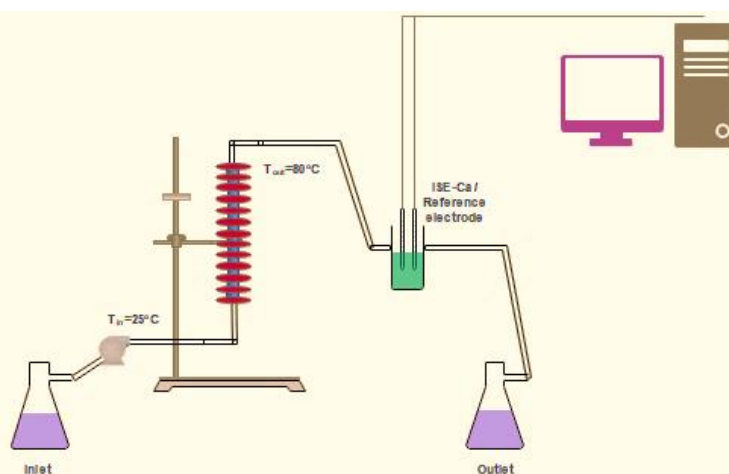
Σχήμα 1. Διάγραμμα διαλυτότητας των φάσεων του θειικού ασβεστίου στο νερό, επανυπολογισμένα δεδομένα από ^[3]

Έχουν επινοηθεί διάφορες μέθοδοι για τον περιορισμό ή και την πρόληψη της καταβύθισης και κατ' επέκταση του σχηματισμού εναποθέσεων αλάτων στις επιφάνειες των εναλλακτών μεταφοράς θερμότητας. Οι περισσότερες τεχνικές αφορούν στη μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων που ευθύνονται για το σχηματισμό δυσδιάλυτων αλάτων αλλά περιλαμβάνουν τη χρήση αναστολέων, χημικών ενώσεων, οι οποίες προστίθενται στο νερό και αναστέλλουν ή παρεμποδίζουν πλήρως το σχηματισμό των στερεών. Η δεύτερη μέθοδος, είναι η συχνότερα εφαρμοζόμενη για την αντιμετώπιση του σχηματισμού εναποθέσεων^[4]. Ιδιαίτερη είναι η σημασία της χρήσης αναστολέων για την πρόληψη του σχηματισμού αλάτων, η διαλυτότητα των οποίων δεν εξαρτάται από την τιμή του pH της υδατικής φάσης, όπως το θειικό ασβέστιο και οι διάφορες ένυδρες φάσεις του.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του σχηματισμού εναποθέσεων θειικού ασβεστίου τόσο σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου όσο και θερμαινόμενες επιφάνειες χάλυβα. Μελετήθηκε ο ρόλος της παρουσίας 1,3,5-τριαζινοφωσφονικού οξέος ($C_3N_3P_3O_9H_9$, ΤΑΤΡΑ) στην κινητική πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης του θειικού ασβεστίου σε υπέρκορα διαλύματά του.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Διαλύματα κορεσμένα σε θερμοκρασία δωματίου ως προς τη σταθερότερη θερμοδυναμικά κρυσταλλική φάση, το γύψο ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) παροχετεύονταν με τη βοήθεια αντλίας HPLC από δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα 316 (Φ6 mm), θερμαινόμενων με εξωτερική αντίσταση, με ρυθμό 1ml/min. Χρησιμοποιήθηκαν ευθύγραμμα δοκίμια (μήκους 33 cm). Τα διαλύματα λόγω ανύψωσης της θερμοκρασίας γίνονταν υπέρκορα ως προς όλες τις κρυσταλλικές φάσεις του θειικού ασβεστίου (Σχ.1) και ξεκινούσε η διαδικασία σχηματισμού των εναποθέσεων κατά τη διέλευση του ρευστού. Δείγματα του διαλύματος λαμβάνονταν στην είσοδο και στην έξοδο των δοκιμίων. Στην έξοδο του δοκιμίου αφού το διάλυμα έφτανε σε θερμοκρασία δωματίου, μετρείτο η ενεργότητα ιόντων ασβεστίου με επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ασβεστίου (ISE-Ca). Η μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου στο ρευστό μεταξύ των σημείων εισόδου και εξόδου συναρτήσε του χρόνου ήταν ενδεικτική του σχηματισμού εναποθέσεων θειικού ασβεστίου. Η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο σημείων (εισόδου και εξόδου) συναρτήσε του χρόνου αυξανόταν αρχικά βραδύτερα και αργότερα απότομα, σηματοδοτώντας τη συνεχώς αυξανόμενη ποσότητα επικαθίσεων θειικού ασβεστίου. Κάθε πείραμα διαρκούσε 48h. Μετά το πέρας της καταβύθισης, το σχηματιζόμενο στερεό χαρακτηρίστηκε με φυσικοχημικές μεθόδους (XRD, TGA, DSC). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται σχηματικό περίγραμμα της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση της πειραματικής διάταξης για τη μελέτη επικαθίσεων θειικού ασβεστίου σε θερμαινόμενους σωλήνες.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες για τη μελέτη του σχηματισμού εναποθέσεων θειικού ασβεστίου.

Πίνακας 1. Συνθήκες πειραμάτων εναπόθεσης σε ευθύγραμμο χαλύβδινα δοκίμια SS 316.

	Αρχική συγκέντρωση [Ca ²⁺] /mM	ΤΑΤΡΑ /ppm	Θερμοκρασία εισόδου, T _{in} (°C)	Θερμοκρασία εξόδου, T _{out} (°C)
<i>Linear 1</i>	10	0		
<i>Linear 5</i>	13	0	25	80
<i>Linear 6</i>	13	10		
<i>Linear 7</i>	13	20		

Από τις μετρήσεις της συγκέντρωσης ασβεστίου στην έξοδο προέκυψαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 2.

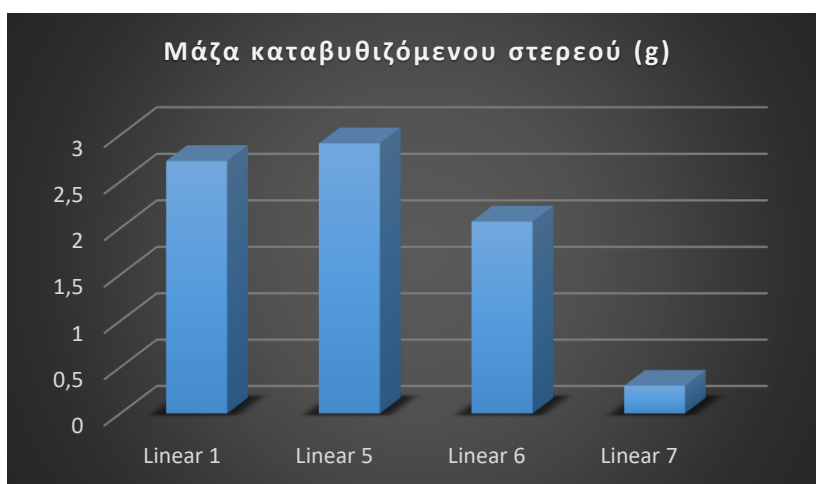
Πίνακας 2. Μετρούμενη αρχική και τελική συγκέντρωση ασβεστίου.

	Αρχική συγκέντρωση [Ca ²⁺] /mM	Τελική συγκέντρωση [Ca ²⁺] /mM
<i>Linear 1</i>	10	5.4
<i>Linear 5</i>	13	7.5
<i>Linear 6</i>	13	8
<i>Linear 7</i>	13	12

Σε όλες τις εναποθέσεις, στις συνθήκες των πειραμάτων, ταυτοποιήθηκε ο σχηματισμός ένυδρων (διένυδρο και ημιένυδρο) και ανύδρου θειικού ασβεστίου. Μετρήσεις του ρυθμού σχηματισμού του θειικού ασβεστίου παρουσία 1,3,5-Τριαζινο-τριφωσφονικού οξέος, ΤΑΤΡΑ) σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου στους 25^οC, έδειξαν ότι επιβραδύνεται ο σχηματισμός θειικού ασβεστίου σε δεδομένη τιμή υπερκορεσμού ^[5]. Στις υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας, η αναστολή του σχηματισμού των επικαθίσεων απαίτησε υψηλότερες συγκεντρώσεις λόγω του υψηλότερου υπερκορεσμού ως προς περισσότερες φάσεις του θειικού ασβεστίου.. Συγκέντρωση ΤΑΤΡΑ 20ppm στα υπέρκορα διαλύματα, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των συνολικά σχηματιζόμενων επικαθίσεων, λόγω αναστολής τόσο της πυρηνογένεσης όσο και της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Η μείωση της ποσότητας των εναποθέσεων θειικού ασβεστίου παρουσία ΤΑΤΡΑ επιβεβαιώθηκε και από τη διαφορά βάρους των χαλυβδίνων δοκιμίων, προ και μετά το σχηματισμό επικαθίσεων. Η διαφορά βάρους, οφειλόταν στη συνολικά σχηματιζόμενη ποσότητα του θειικού ασβεστίου κατά μήκος του δοκιμίου. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών, ενώ στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή της μετρούμενης μάζας για καθένα από τα δοκίμια που μελετήθηκαν.

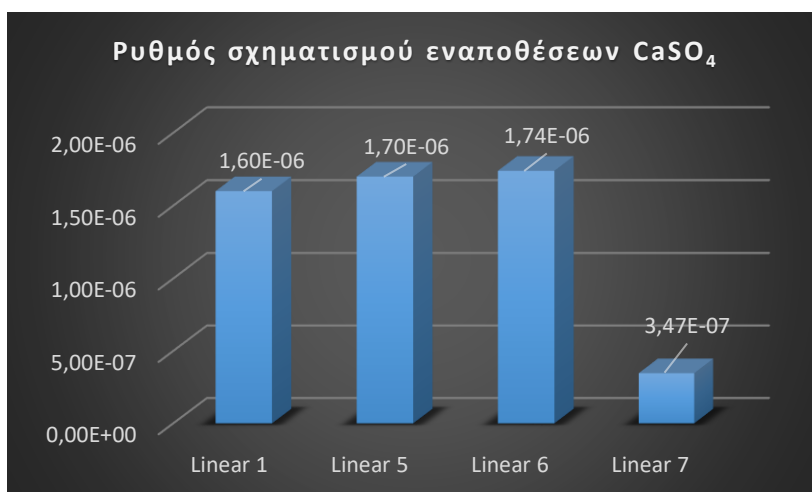
Πίνακας 3. Διαφορά βάρους δοκιμίων λόγω σχηματισμού επικαθίσεων θειικού ασβεστίου και ολοκληρωμένες ταχύτητες εναπόθεσης

	Αρχική μάζα δοκιμίου [g]	Τελική μάζα δοκιμίου [g]	Μάζα καταβυθιζόμενου στερεού [g]	Ρυθμός καταβύθισης, R /x 10 ⁻⁶ mol·min ⁻¹ ·L ⁻¹
<i>Linear 1</i>	40.82	43.54	2.72	1.6
<i>Linear 5</i>	40.83	43.74	2.91	2.0
<i>Linear 6</i>	40.32	42.39	2.07	1.7
<i>Linear 7</i>	40.65	40.95	0.30	0.3



Σχήμα 2. Συγκριτικό διάγραμμα της μάζας του εναποτιθέμενου στερεού κατά μήκος των δοκιμών απουσία και παρουσία TATPA.

Όπως φαίνεται η παρουσία 20 ppm TATPA (Linear 7) περιόρισε το ποσοστό της εναποτιθέμενης μάζας αποδεικνύοντας την ανασταλτική δράση αυτής της φωσφονικής ένωσης. Το ποσοστό αναστολής παρουσία 20ppm TATPA ήταν περίπου 90% ενώ για τα 10ppm TATPA ήταν 30%, σε σύγκριση με το ρυθμό απουσία TATPA για την ίδια τιμή οδηγούσας δύναμης.

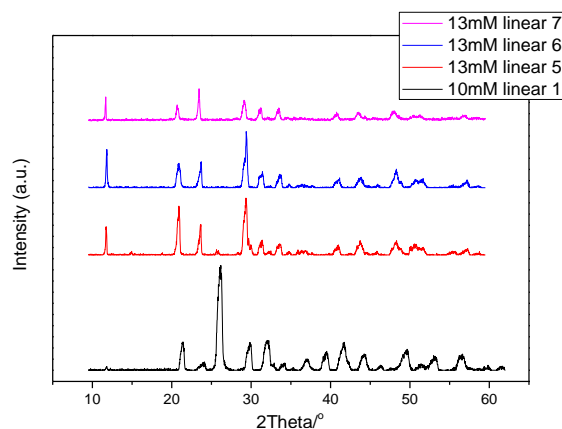


Σχήμα 3. Ρυθμός καταβύθισης CaSO₄ σε δοκίμια ανοξειδωτού χάλυβα απουσία και παρουσία TATPA, 80°C.

Στο καταβυθιζόμενο στερεό ταυτοποιήθηκαν όλες οι κρυσταλλικές φάσεις του θειικού ασβεστίου (ένυδρες και άνυδρες). Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των σχηματιζόμενων φάσεων θειικού ασβεστίου, απουσία και παρουσία TATPA.

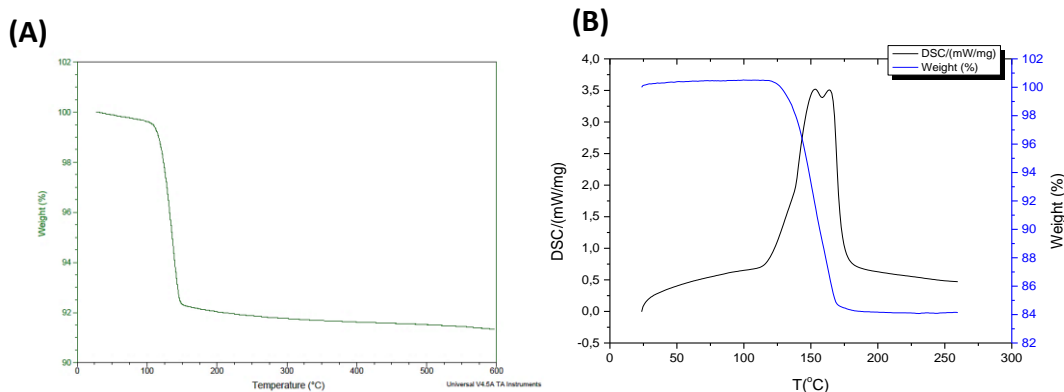
Πίνακας 3. Σχηματιζόμενες φάσεις θειικού ασβεστίου απουσία και παρουσία TATPA..

	Γύψος CaSO ₄ ·2H ₂ O	Βασανίτης CaSO ₄ ·½ H ₂ O	Ανυδρίτης CaSO ₄
Linear 1	√	√	√
Linear 5	√	√	√
Linear 6	√	x	x
Linear 7	√	x	x



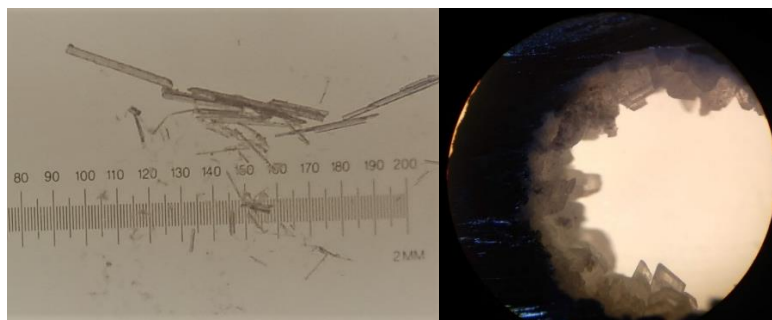
Σχήμα 3. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων-x επικαθίσεων θειικού ασβεστίου οι οποίες σχηματίστηκαν απουσία και παρουσία TATPA.

Μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης, TGA αλλά και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, DSC επιβεβαίωσαν το σχηματισμό των φάσεων του διένυδρου θειικού ασβεστίου. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4 (A), απουσία της φωσφονικής ένωσης TATPA η απώλεια μάζας ήταν περίπου 8%. Αντίθετα στο Σχήμα 4(B) παρουσία 20ppm TATPA παρουσιάζεται η απώλεια βάρους (~16%) και τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης Η κορυφή στους 153°C οφείλεται στην απώλεια ½ μορίου νερού και αντιστοιχεί στη μετατροπή του διένυδρου θειικού ασβεστίου σε ημίενυδρο (βασανίτης). Η εξώθερμη μετατροπή στους 164 °C αποδίδεται στην απώλεια ½ μορίου νερού επιπλέον με αποτέλεσμα τη μετατροπή του βασανίτης σε άνυδρο θειικό ασβέστιο.



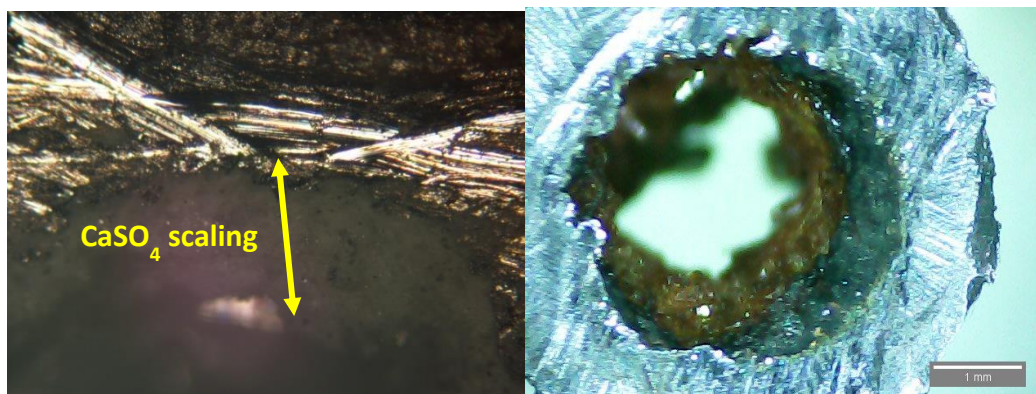
Σχήμα 4. (A) Απώλεια βάρους κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) απουσία του TATPA και για στερεό που καταβυθίστηκε από υπέρκορα διαλύματα στα οποία Ολικό Ca=10mM (Linear 1) (B) Απώλεια βάρους κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση και αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) στερεού το οποίο σχηματίστηκε σε δοκίμια ανοξειδωτο σωλήνα παρουσία 20 ppm TATPA (Linear 7).

Από το στερεό που συλλέχθηκε ελήφθησαν και φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου, όπου όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4 υπήρχαν καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι γύψου στα τοιχώματα του δοκιμίου.

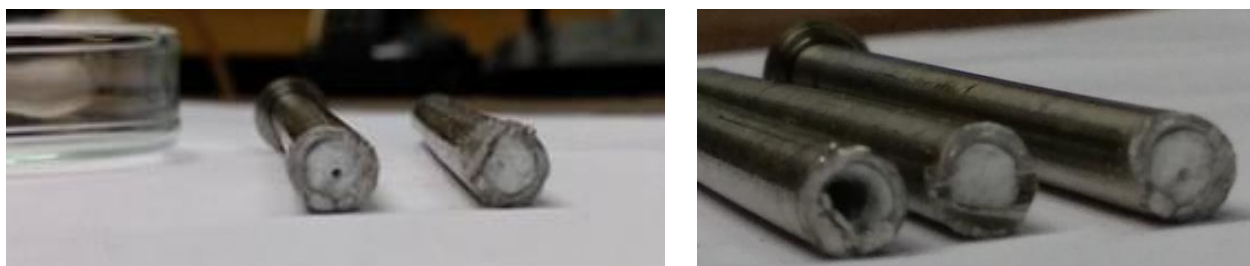


Σχήμα 5. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου κρυστάλλων γύψου επικαθίσεων οι οποίες σχηματίστηκαν στους 80°C απουσία TATPA (αριστερά) και σχηματιζόμενων εναποθέσεων (δεξιά) παρουσία 10ppm TATPA.

Από τα δοκίμια μετά το πέρας των πειραμάτων ελήφθησαν φωτογραφίες με οπτικό μικροσκόπιο, σε θέσεις στις οποίες ήταν εμφανείς οι εναποθέσεις του CaSO_4 οι οποίες, όπως από τις ενδεικτικές φωτογραφίες του Σχήματος 5, είχαν την τάση απόφραξης του δοκιμίου.



Σχήμα 5. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου από τις σχηματιζόμενες εναποθέσεις θειικού ασβεστίου.



Σχήμα 6. Φωτογραφίες από τις σχηματιζόμενες εναποθέσεις θειικού ασβεστίου απουσία ΤΑΤΡΑ.

Όπως παρατηρείται από τις φωτογραφίες των δοκιμίων με τις εναποθέσεις μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, οι σχηματιζόμενες εναποθέσεις δεν σχηματίζονται ομοιόμορφα κατά μήκος του ευθύγραμμου τμήματος, καθώς σε κάποια σημεία το δοκίμιο τείνει προς ολοσχερή απόφραξη.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά τη ροή διαλυμάτων υπέρκορων ως προς το θειικό ασβέστιο από δοκίμια σωλήνων ανοξειδωτού χάλυβα στους 80 °C σχηματίστηκαν και οι τρεις φάσεις του θειικού ασβεστίου. Αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ασβεστίου, ο ρυθμός σχηματισμού των επικαθίσεων ήταν μεγαλύτερος, και η αντίστοιχη μάζα των επικαθίσεων ήταν μεγαλύτερη. Η παρουσία ΤΑΤΡΑ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού σχηματισμού των επικαθίσεων και συνακολούθως το σχηματισμό μικροτέρων ποσοτήτων, ενώ η αναστολή έφθασε περίπου το 90% παρουσία 20ppm ΤΑΤΡΑ. Η παρουσία του ΤΑΤΡΑ στα υπέρκορα διαλύματα, είχε ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του γύψου, στις τιμές υπερκορεσμού της παρούσας εργασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M.H. Maddahi, M.S. Hatamipour, M. Jamialahmadi, Int.J.Therm. Sci. 125(3) (2018) 11-22.
- [2] T. Rabizadeh, C.L. Peacock, L.G. Benning, Min. Mag. 78(6) (2014) 1465-1472.
- [3] W.L. Marshall, R. Slusher, Journal of Physical Chemistry, 70 (12) (1966) pp. 4015-4027.
- [4] Z. Amjad, Tenside Surf Det 41(5) (2004) 214–219.
- [5] S. Rokidi, P.I. Ioannou, P.G. Koutsoukos, (Z.Amjad, Ed.) CRC Press, Boca Raton (2010) 117—132.