

ΚΑΘΑΛΑΤΩΣΕΙΣ ΘΕΙΪΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ·ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΟΛΗ

Ε. Αθανασόπουλος και Π.Γ.Κουτσούκος

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τ.Κ.26504, Πάτρα

*Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)/Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ),
Σταδίου, Πλατάκι Αχαΐας, Τ.Κ.26504, Πάτρα*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το θειικό βάριο είναι ένα κρυσταλλικό στερεό, το οποίο στη βιομηχανία πετρελαίου απαντάται στις επικαθίσεις που σχηματίζονται στον εξοπλισμό (σωληνώσεις και δεξαμενές νερού) και που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν λόγω της μικρής διαλυτότητάς του αφ' ενός και λόγω της απουσίας επιδράσεως του pH στην διαλυτότητά του..

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η κινητική της καταβύθισης του θειικού βαρίου από υπέρκορα διαλύματά του, στα οποία η αναλογία των ιόντων βαρίου και θειικών ήταν 1:1, όπως και στο καταβυθιζόμενο στερεό, στους 25°C τόσο απουσία όσο και παρουσία υδατοδιαλυτών πρόσθετων. Το εύρος της μετασταθούς ζώνης του θειικού βαρίου προσδιορίστηκε από πειράματα αυθόρμητης καταβύθισης, στα οποία η διεργασία της καταβύθισης έγινε με την τεχνική “free drift”, κατά την οποία, η μόνη ελεγχόμενη παράμετρος είναι η θερμοκρασία. Η παρακολούθηση πορείας της καταβύθισης έγινε με τη βοήθεια αισθητήρα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υπέρκορων διαλυμάτων. Η μετρούμενη ειδική αγωγιμότητα χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στα διαλύματα.

Συμπληρωματικά πειράματα ετερογενούς καταβύθισης του θειικού βαρίου έγιναν στις ίδιες συνθήκες υπερκορεσμού αλλά με τη χρήση της μεθοδολογίας της σποράς με κρυσταλλικά φύτρα BaSO₄. Στα πειράματα αυτά, ο υπερκορεσμός διατηρήθηκε σταθερός καθ' όλη την διάρκεια της καταβύθισης με τη βοήθεια της προσθήκης χλωριούχου βαρίου και θειικού νατρίου με στοιχειομετρική αναλογία. Τα αποτελέσματα της εξάρτησης του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης συναρτήσεως του υπερκορεσμού σε συνδυασμό με την απουσία εξάρτησης του ρυθμού από την συγκέντρωση των φύτρων για τις συγκεκριμένες τουλάχιστον συγκεντρώσεις, έδειξαν ότι ελέγχεται από επιφανειακή διάχυση. Το αποτέλεσμα αυτό σημαίνει ότι υπάρχει δυνατότητα αναστολής της κρυσταλλικής ανάπτυξης και πιθανώς και της πυρηνογενέσεως με την προσθήκη υδατοδιαλυτών ενώσεων οι οποίες διαθέτουν δραστικές ομάδες κατάλληλες για επιφανειακή δέσμευση και ως εκ τούτου μείωση του αριθμού των ενεργών κέντρων κρυστάλλωσης.

Πραγματοποιήθηκε διερεύνηση αυτής της δυνατότητας με την επιλογή υδατοδιαλυτών φωσφορικών ενώσεων, οι οποίες προστέθηκαν στα υπέρκορα διαλύματα κατά τρόπο τέτοιο ώστε να διασφαλίζεται η θερμοδυναμική ισορροπία ρόφησης τους στην επιφάνεια των κρυσταλλικών φύτρων. Το σημαντικό εύρημα στην περίπτωση των φωσφορικών ενώσεων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν ότι η παρουσία τους είχε ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητας του BaSO_4 , γεγονός το οποίο παραγνωρίζεται συστηματικά στη διεθνή βιβλιογραφία. Η παρουσία των ενώσεων οι οποίες μελετήθηκαν, δεν επηρέασε τον μηχανισμό κρυσταλλικής ανάπτυξης, είχε όμως ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης του BaSO_4 έως και κατά 90%. Η αναστολή της κρυσταλλικής ανάπτυξης ήταν μεγαλύτερη σε υψηλότερες τιμές pH. Οι πλέον αλκαλικές τιμές ενίσχυσαν προφανώς την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των ιοντισμένων ομάδων με τα θετικά φορτισμένα κέντρα των κρυσταλλικών φύτρων (ιόντα Ba^{2+}). Η ερμηνεία της συμπεριφοράς των ενώσεων οι οποίες μελετήθηκαν έγινε βάσει της υποθέσεως ότι αυτές ροφούνται στην επιφάνεια των φύτρων σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir. Η υπόθεση αυτή, επαληθεύθηκε από την προσαρμογή των δεδομένων ρυθμών κρυσταλλικής ανάπτυξης απουσία και παρουσία των ενώσεων οι οποίες μελετήθηκαν, συναρτήσει της συγκεντρώσεώς των στα υπέρκορα διαλύματα. Από το κινητικό αυτό μοντέλο υπολογίστηκε η σταθερά συνάφειας των ενώσεων που μελετήθηκαν με το θεϊκό βάριο και βρέθηκε ότι ήταν της αυτής τάξεως μεγέθους με εμπορικά επιτυχείς αναστολής άλλων αλάτων. Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν μορφολογικές αλλαγές στους κρυστάλλους του BaSO_4 λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τις ενώσεις που μελετήθηκαν, γεγονός το οποίο παραπέμπει σε απουσία ειδικότερων αλληλεπιδράσεων με συγκεκριμένες κρυσταλλικές έδρες.