

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΤΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΦΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΚΑΙ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΜΕ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ

Β. Χ. Κελεσιδης, Ν. Πασαδάκης

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100 Χανιά

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αναδεικνύει φυσικοχημικές ιδιότητες Ελληνικών λιγνιτών που επιδρούν θετικά ή αρνητικά στην βελτίωση των ρεολογικών και διηθητικών ιδιοτήτων υδατικών πολφών μπεντονίτη με προσθήκη λιγνίτη που έχουν υποστεί θερμική γήρανση. Χρησιμοποιήθηκαν αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών και επιδιώχθηκε η ανεύρεση καταλλήλων συσχετίσεων με χρήση του συντελεστή Pearson και με την μέθοδο των κυρίων συνιστωσών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η πρώτη κυρία συνιστώσα δίνει πρόβλεψη για τον όγκο σιτηθήματος και επεξηγεί την μεταβλητότητα του πλαστικού ιξώδους αλλά η τάση διολίσθησης δεν συσχετίζεται, ίσως διότι όλα τα δείγματα είχαν ικανοποιητικές τιμές τάσης διολίσθησης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Υδατικά αιωρήματα μπεντονίτη χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες σε γεωτρήσεις, με τις γεωτρήσεις υδρογοναθράκων να χρησιμοποιούν τις μεγαλύτερες ποσότητες, ενώ έχουν και τις μεγαλύτερες απαιτήσεις ιδιαίτερα όσον αφορά την θερμική σταθερότητα για υλοποίηση γεωτρήσεων σε μεγάλα βάθη που απαντώνται υψηλές θερμοκρασίες, με την βιομηχανία πολφών γεωτρήσεων να ανέρχεται σε τζίρους δισεκατομμυρίων δολλαρίων [1]. Ο μπεντονίτης δίδει ιδιαίτερα ρεολογικά και διηθητικά χαρακτηριστικά στα ρευστά γεωτρήσεων αλλά σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως μεγαλύτερες των 120°C οι πολφοί αλλοιώνονται δημιουργώντας γέλες με πολύ υψηλό ιξώδες και πολύ υψηλή τάση διολίσθησης [2,3,4] ενώ περιορίζεται σημαντικά η διηθητική τους ικανότητα προκαλώντας μεγάλα προβλήματα επιμόλυνσης των πετρελαιοφόρων σχηματισμών [5]. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα για αύξηση της θερμικής σταθερότητας που μπορεί να είναι οργανικές ενώσεις, φυσικής προέλευσης ή συνθετικές. Ένα από τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται είναι ο λιγνίτης που δίδει σταθερότητα έως και 180°C [6,7].

Η χρήση ελληνικού λιγνίτη από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, για την βελτίωση ρεολογικών και διηθητικών χαρακτηριστικών υδατικών πολφών μπεντονίτη έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα επιτυχής στο πρόσφατο παρελθόν [8,9,10]. Τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών έδειξαν ότι η προσθήκη λιγνίτη σε ποσοστό 3% σε υδατικά αιωρήματα 6.42% μπεντονίτη που υφίσταντο θερμική γήρανση στους 177°C, έδωσε χαμηλές επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες ενώ διατηρούσε τα καλά διηθητικά χαρακτηριστικά. Αντίθετα, τα αιωρήματα χωρίς τον λιγνίτη μετά την θερμική γήρανση δημιουργούσαν γέλες που δεν είχαν τα απαιτούμενα ρεολογικά και διηθητικά χαρακτηριστικά. Η ανάδειξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των λιγνιτών που ρυθμίζουν ευνοϊκά τις ρεολογικές και διηθητικές ιδιότητες των πολφών δεν κατέστη δυνατόν, έως σήμερα, να επιτευχθεί.

Η συγκεκριμένη εργασία επιχειρεί να διερευνήσει την πιθανή συσχέτιση ανάμεσα σε φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των λιγνιτών που χρησιμοποιήθηκαν και στις τιμές των ρεολογικών και διηθητικών ιδιοτήτων τους. Για το λόγο αυτό αρχικά προσδιορίστηκε ο πολυπαραμετρικός συντελεστής Pearson, ώστε να εντοπιστούν και να οπτικοποιηθούν οι ισχυρότερες των συσχετίσεων που υφίστανται μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών (φυσικοχημικές ιδιότητες των λιγνιτών) και των εξαρτημένων μεταβλητών (ρεολογικές και διηθητικές ιδιότητες των πολφών). Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA) με στόχο να διερευνηθεί ο βαθμός εξάρτησης των εξαρτημένων μεταβλητών από τις ανεξάρτητες καθώς και η δυνατότητα να εκφραστούν οι ρεολογικές και διηθητικές ιδιότητες των πολφών ως γραμμικός συσχετισμός των φυσικο-χημικών ιδιοτήτων των λιγνιτών.

Η ανάλυση PCA ουσιαστικά μετασχηματίζει ένα σύνολο δεδομένων (μεταβλητών) σε ένα νέο σύνολο “παράγωγων” μεταβλητών οι οποίες είναι ανεξάρτητες (μη-συσχετίσιμες) μεταξύ τους. Έτσι ο αρχικός πειραματικός χώρος των (p) πρωτογενών μεταβλητών, μετασχηματίζεται σε ένα νέο χώρο (n) συνιστωσών, οι οποίες, ζυγισμένες με τα αντίστοιχα βάρη, αναπαράγουν ακριβώς τον αρχικό πίνακα δεδομένων. Η αξία της ανάλυσης έγκειται στη δυνατότητα χρήσης ενός περιορισμένου αριθμού συνιστωσών ($n \ll p$), οι οποίες αποδίδουν ένα ικανοποιητικό ποσοστό της αρχικής μεταβλητότητας των δεδομένων. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η οπτικοποίηση της θέσης των δειγμάτων σε ένα χώρο δύο ή και τριών διαστάσεων αντί του αρχικού των (p) και η αποτίμηση της συνεισφοράς των αρχικών μεταβλητών (φυσικο-χημικών ιδιοτήτων των λιγνιτών στην παρούσα μελέτη) στην διαφοροποίηση τους.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Χρησιμοποιήθηκαν φυσικο-χημικά δεδομένα από 26 δείγματα λιγνιτών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, που περιλαμβάνουν συνολικά 16 μεταβλητές με στοιχεία ανόργανης και οργανικής ανάλυσης, όπως οι περιεκτικότητες σε τέφρα, πτητικά συστατικά, χουμικά και φουλβικά οξέα, χουμίνες, καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες καθώς και παράμετροι όπως, η ειδική επιφάνεια, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα και η θερμογόνος δύναμη [8,9]. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν μία διηθητική παράμετρος, η απώλεια διηθήματος κατά τα πρότυπα του American Petroleum Institute και οι δύο ρεολογικές παράμετροι με την προσαρμογή των ρεολογικών δεδομένων στο μοντέλο πλαστικό Bingham, ήτοι, το πλαστικό ιξώδες, μ_p , και η τάση διολίσθησης, τ_y [11,12],

$$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1).$$

όπου τ είναι η διατμητική τάση και $\dot{\gamma}$ ο ρυθμός διάτμησης. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται κατά κόρον από την βιομηχανία γεωτρήσεων [13] παρά το γεγονός ότι τα αιωρήματα αυτά παρουσιάζουν μη γραμμική συμπεριφορά, ιδιαίτερα σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, και το μοντέλο τριών παραμέτρων Herschel-Bulkley είναι καλύτερο [8,14,15] διότι το μοντέλο Bingham είναι σχετικά απλό και οι δύο παράμετροι μπορούν να αποδώσουν καλύτερη την φυσική έννοια που αντιπροσωπεύουν, ήτοι την διασύνδεση των φυλλιδίων του μπεντονίτη σε ένα δίκτυο που δίδει ιδιότητες γέλης, η τάση διολίσθησης, τ_y , και το ιξώδες του υγρού, μ_p .

Τα 26 δείγματα λιγνιτών προέρχονται από διάφορες λεκάνες της Ελλάδας [8,9] και οι παράμετροι που διερευνήθηκαν όσον αφορά την σημαντικότητα της επίπτωσης στην τάση διολίσθησης και το πλαστικό ιξώδες αλλά και στην απώλεια διηθήματος, εκφραζόμενης ως όγκος (ml) διηθήματος αναφέρονται στον Πίνακα 1. Η συλλογή των δεδομένων έχει περιγραφεί στο παρελθόν [8,9] και περιελάμβανε δημιουργία αιωρημάτων μπεντονίτη 6.42% με 3% λιγνίτη, ενυδάτωση των συστατικών σε φούρνο στους 177°C για 16 hrs, και μέτρηση της ρεολογίας και της απώλειας διηθήματος σε θερμοκρασία δωματίου, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου [11,12].

Είναι χαρακτηριστικό να αναφερθεί ότι σε κανονικές συνθήκες οι τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στο πεδίο των γεωτρήσεων είναι, πλαστικό ιξώδες μεταξύ 5 και 15 cP, τάση διολίσθησης μεταξύ 3 και 14 Pa και απώλεια διηθήματος μικρότερο από 15 ml [2,13]. Σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών έχει βρεθεί [8,9] ότι οι τιμές διαφοροποιούνται, με μικρή επίπτωση στο πλαστικό ιξώδες (τιμές γύρω στα 20 cP) αλλά σημαντικότερη επίπτωση στην τάση διολίσθησης (μεγαλύτερες των 40 Pa) και απώλεια διηθήματος μεγαλύτερο των 30 με 35 ml. Η προσθήκη λιγνίτη έδωσε ικανοποιητικά χαρακτηριστικά για όλα τα δείγματα λιγνίτη όσον αφορά την τάση διολίσθησης, με βασικό συμπέρασμα ότι δεν υπήρχε συγκεκριμένο συστατικό λιγνίτη που να προσέδιδε τα καλά χαρακτηριστικά του πολφού. Παρόμοια συμπεράσματα ίσχυσαν και για το διήθημα, με την διαφορά ότι υπήρξε διαφοροποίηση ως

προς την συνεισφορά των διαφόρων δειγμάτων με συνέπεια να υπάρχουν καλοί και λιγότεροι καλοί λιγνίτες, ενώ το πλαστικό ιξώδες δεν είχε μεγάλη διαφοροποίηση.

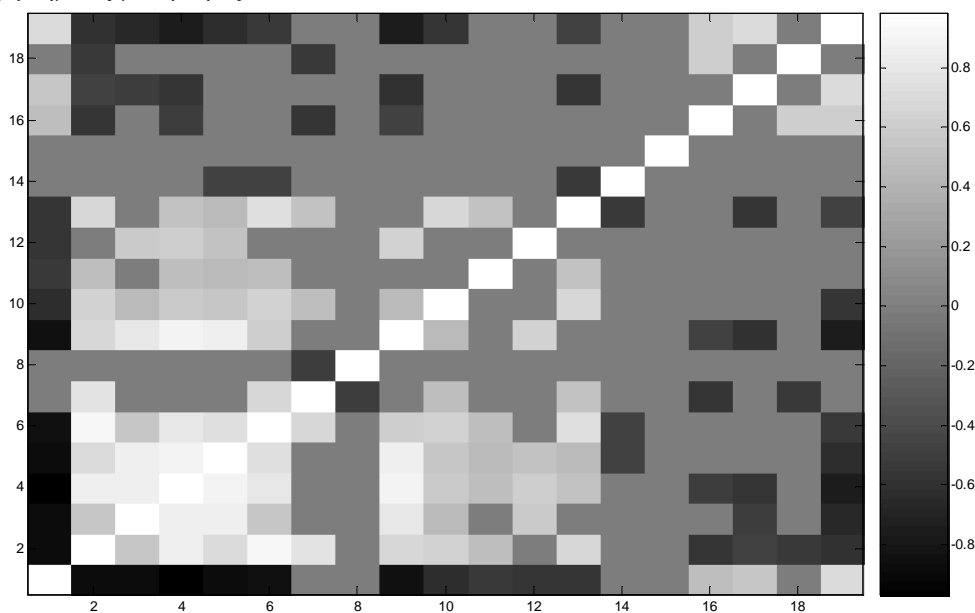
Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά λιγνιτών για αξιολόγηση επίπτωσης*

1	Τέφρα	% κ.β	8	Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg
2	Πτητικά	% κ.β	9	Χουμικά	% κ.β
3	Μόνιμος C	% κ.β	10	Φουλβικά	% κ.β
4	C	% κ.β	11	Χουμίνες	% κ.β
5	H	% κ.β	12	-COOH	meq/g
6	O	% κ.β	13	-OH	meq/g
7	N	% κ.β	14	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.	meq/100g
8	S	% κ.β	15	Ειδική επιφάνεια	m ² /g

*Τα ποσοστά αναφέρονται επί ξηρού λιγνίτη. Οι αύξοντες αριθμοί υποδηλώνουν τον αριθμό της ανεξάρτητης παραμέτρου. 17 είναι το πλαστικό ιξώδες, 18 η τάση διολίσθησης και 19 ο όγκος διηθήματος.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η πρώτη διερεύνηση συσχετίσεων έγινε με υπολογισμό του συντελεστή συσχέτισης Pearson για τον προσδιορισμό των σημαντικά συσχετίσιμων παραμέτρων όπου έχουν κανονικοποιηθεί τα στοιχεία σύστασης. Συνολικά υπήρχαν 26 δείγματα με διαθέσιμες 16 ανεξάρτητες και 3 εξαρτημένες μεταβλητές.



Σχήμα 1. Γραφική παράσταση συντελεστή συσχέτισης Pearson για τις 16 ανεξάρτητες και τις τρεις εξαρτημένες παραμέτρους

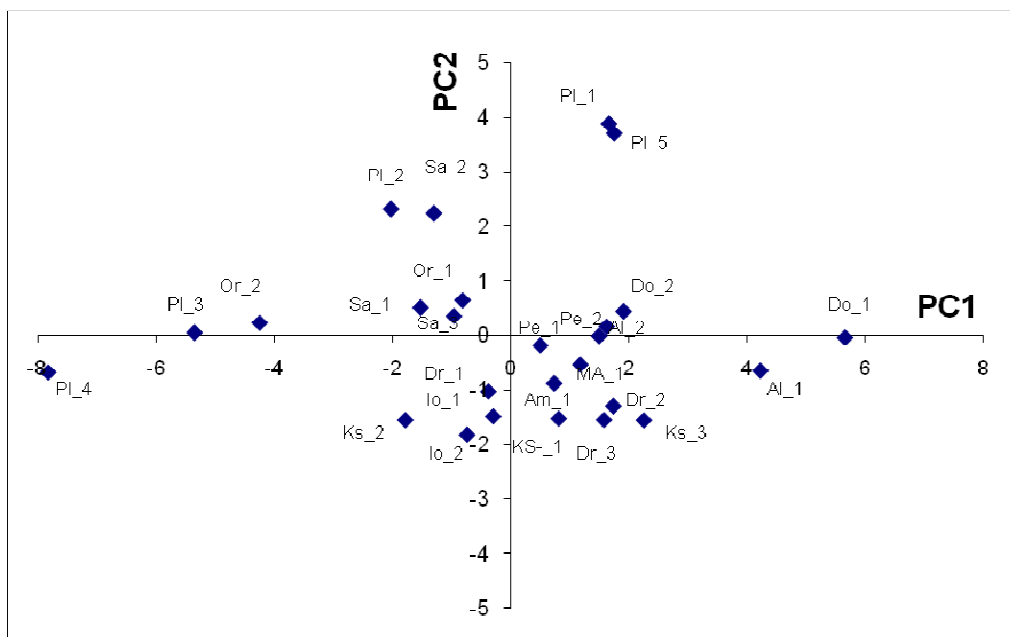
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 1. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται με γκρι χρώμα οι τιμές των συντελεστών που είναι μικρότερες του 0.45 για ευκολία. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του διαγράμματος οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Οι εξαρτημένες μεταβλητές πλαστικό ιξώδες (17) και απώλεια διηθήματος (19) είναι συσχετίσιμες, μεταξύ τους, ενώ η τάση διολίσθησης (18) είναι ασυσχέτιστη με το πλαστικό ιξώδες (αναμενόμενο) και την απώλεια διηθήματος, που είναι μη αναμενόμενο.

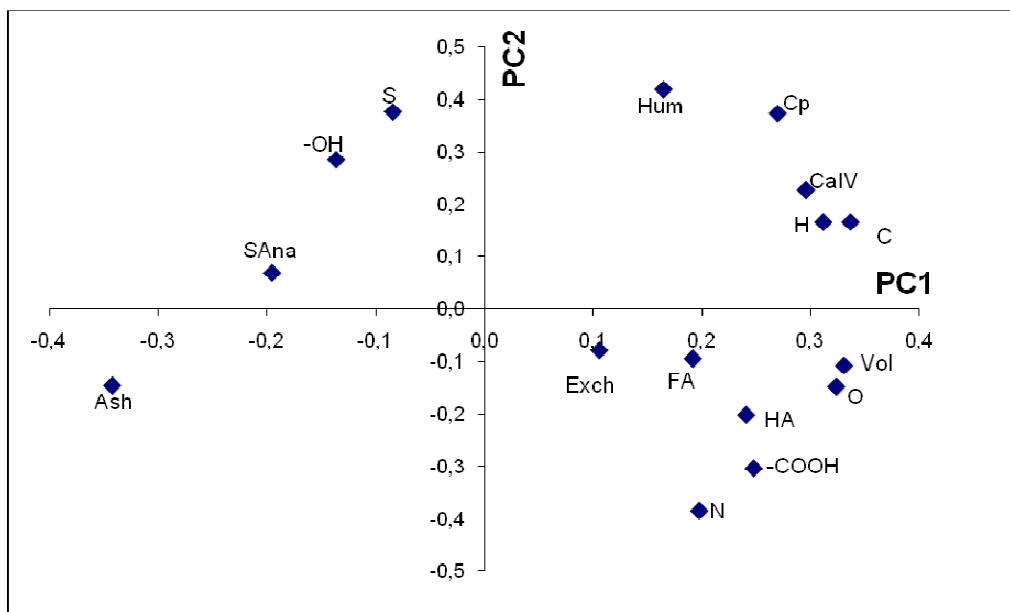
Τούτο ίσως να αναδεικνύει την ικανότητα των πολφών με λιγνίτη να δίδουν καλές διηθητικές ιδιότητες ανεξάρτητα από την τάση διολίσθησης, όπως έχει παρατηρηθεί μόνο από τα πειραματικά αποτελέσματα στο παρελθόν [8] και όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

2. Η απώλεια διηθήματος (19) είναι αρνητικά συσχετισμένη με τις μεταβλητές πτητικές ουσίες, μόνιμο C, C, H, O, Q, χουμικά, και -COOH (2,3,4,5,6,9,10,13), ενώ είναι σε θετική συσχέτιση με τέφρα και ειδική επιφάνεια λιγνίτη (1,16). Η αρνητική συσχέτιση με το ποσοστό χουμικών και του -COOH έχουν αναφερθεί ως οι ισχυρότεροι παράμετροι επίπτωσης σε προηγούμενες μελέτες [7] αλλά και έχουν αναδειχθεί για τους ελληνικούς λιγνίτες με απλή συσχέτιση [8,9], ενώ για C, H, η συσχέτιση αυτή δεν έχει αναδειχθεί έως σήμερα. Είναι πολύ ενδιαφέρουσα η μεγάλη θετική συσχέτιση της απώλειας διηθήματος με το ποσοστό της τέφρας (1) που αντιπροσωπεύει την ανόργανη ουσία στους λιγνίτες πράγμα που δηλώνει ότι είναι η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία που βοηθά στην διατήρηση της διηθητικής ικανότητας.
3. Η τάση διολίσθησης (18) είναι αρνητικά συσχετισμένη με το ποσοστό των πτητικών ουσιών και ποσοστό N (2,7), και θετικά με την ειδική επιφάνεια (16).
4. Το πλαστικό ιξώδες (17) είναι θετικά συσχετισμένο με το ποσοστό τέφρας (1) και αρνητικά με το ποσοστό πτητικών, μόνιμο C και C, Q και -COOH (2,3,4,9,13).

Με βάση τα παραπάνω πραγματοποιήθηκε ανάλυση κυρίων συνιστωσών (PCA) με δεδομένα εισαγωγής όλες τις ανεξάρτητες (16) μεταβλητές. Τα διαγράμματα των δύο πρώτων τιμών (scores) και των βαρών (loadings) παρουσιάζονται παρακάτω, με τα σύμβολα να δηλώνουν την περιοχή που πρέχονται τα δείγματα.



Σχήμα 2. Διάγραμμα των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών (scores) για τα 26 δείγματα λιγνιτών από την ανάλυση PCA



Σχήμα 3. Διάγραμμα των δύο πρώτων βαρών (loadings) για τα 26 δείγματα λιγνιτών από την ανάλυση PCA

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 2 δείχνουν ότι δεν παρατηρείται ομαδοποίηση των δειγμάτων ανάλογα με τον σχηματισμό προέλευσης τους, υποδεικνύοντας ότι επομένως πρόκειται για ανομοιογενείς ως προς την σύσταση τους σχηματισμούς. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 3 δείχνουν ότι η περιεκτικότητα σε τέφρα και η ειδική επιφάνεια από τη μία και τα στοιχεία της σύστασης του οργανικού κλάσματος από την άλλη διατάσσουν τα δείγματα λιγνιτών κατά μήκος του άξονα PC1, ο οποίος περιγράφει το 58% της αρχικής μεταβλητότητας.

Στην συνέχεια διερευνήθηκε η πιθανή συσχέτιση της πρώτης κύριας συνιστώσας (PC1) με τις εξαρτημένες μεταβλητές. Για την τάση διολίσθησης δεν φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση (δεν παρουσιάζεται διάγραμμα) ενώ για τις υπόλοιπες δύο η συσχέτιση είναι φανερή και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4. Σημειώτέον ότι οι δύο αυτές μεταβλητές είχαν θετική συσχέτιση μεταξύ τους (Σχήμα 1). Αναδεικνύεται έτσι μία παράμετρος, η PC1, βάσει της οποίας μπορεί να εκτιμηθεί η ικανότητα του πολφού να δώσει ικανοποιητικό ή λιγότερο ικανοποιητικό διήθημα. Αντίστοιχα η PC1 μπορεί να εξηγήσει και την μεταβλητότητα του πλαστικού ιξώδους. Επομένως οι ιδιότητες των πολφών που δημιουργούνται με πρόσθετο τον Ελληνικό λιγνίτη εξαρτώνται από τις επιμέρους ιδιότητες του υλικού αυτού (Σχ. 3), η δε εξάρτηση μπορεί να μοντελοποιηθεί χρησιμοποιώντας τις τιμές των κυρίων συνιστωσών από την ανάλυση PCA.

Η ανάλυση αυτή δείχνει και τον δρόμο για τα επόμενα βήματα όσον αφορά στην δυνατότητα πιθανής πρόβλεψης των συγκεκριμένων ρεολογικών και διηθητικών ιδιοτήτων των πολφών με την χρήση και προσθήκη ποσοτήτων λιγνιτών από ορισμένες περιοχές που θα έχουν και τα απαιτούμενα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

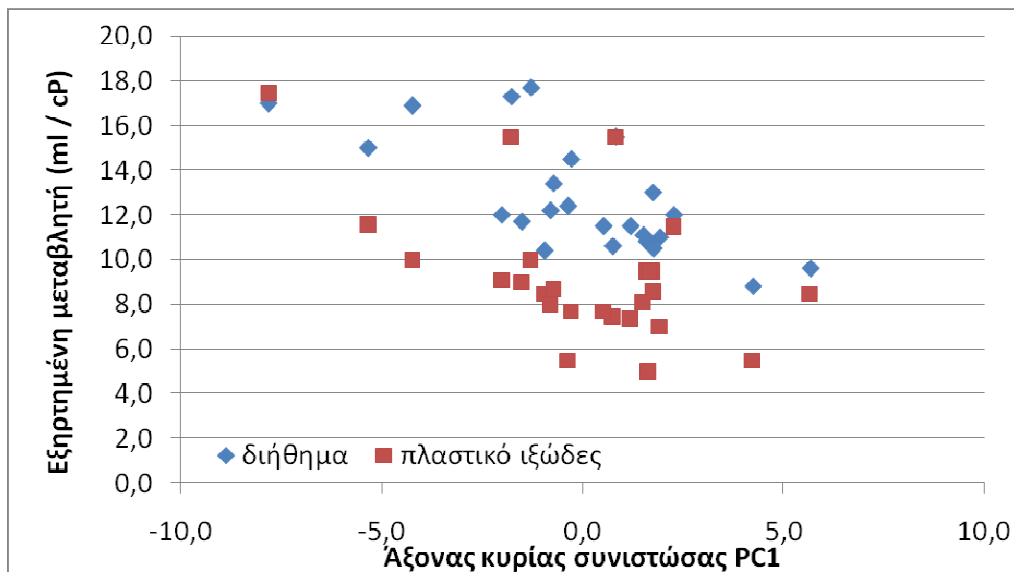
Αναλύθηκαν τα αποτελέσματα ρεολογικών και διηθητικών μετρήσεων πολφών μπεντονίτη με λιγνίτη ως προς την εξάρτησή τους από φυσικοχημικές ιδιότητες των λιγνιτών για την ανάδειξη των κυρίων παραμέτρων που επιδρούν θετικά στην θερμική σταθερότητα των πολφών.

Η ανάλυση με τον υπολογισμό του συντελεστή συσχέτισης Pearson έδειξε ορισμένες ιδιότητες των λιγνιτών που επιδρούν θετικά στις ρεολογικές και διηθητικές παραμέτρους. Χαμηλή απώλεια διηθήματος δίδουν υψηλές συγκεντρώσεις σε πηκτικές ουσίες, υψηλές συγκεντρώσεις C, H, O, χουμικών και -COOH καθώς και υψηλή θερμογόνο δύναμη. Υψηλό

πλαστικό ιξώδες δίδει υψηλό ποσοστό τέφρας και χαμηλές συγκεντρώσεις πτητικών, C, -COOH και θερμογόνου δύναμης. Υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας δίδει υψηλές τιμές τάσης διολίσθησης.

Επιδιώχθηκε η ανεύρεση συσχέτισης των παραμέτρων με την μέθοδο των κυρίων συνιστωσών που έδειξε ότι τα δείγματα λιγνίτη προέρχονται από ανομοιογενείς σχηματισμούς και ότι υπάρχει μία κυρία συνιστώσα που περιγράφει 58% της αρχικής μεταβλητότητας.

Η πρώτη κυρία συνιστώσα είναι σε ικανοποιητική γραμμική συσχέτιση με τον όγκο διήθηματος, άρα μπορούμε να εκτιμήσουμε την ικανότητα πολφού να δώσει ικανοποιητικό διήθημα και με το πλαστικό ιξώδες, συνεπώς μπορούμε να εξηγήσουμε την μεταβλητότητα αυτής της παραμέτρου.



Σχήμα 4. Διάγραμμα συσχέτισης διήθηματος και πλαστικού ιξώδους με την πρώτη κύρια συνιστώσα PC1.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Kelessidis V.C., Sustainable drilling for oil and gas: challenging drilling environments demand new formulations of bentonite based drilling fluids, 3rd International Conference on Sustainable Development Indicators in the Minerals Industry, June 17-20, Milos, Greece (2007)
- [2]. Gray H.C.H., Darley G.R., Composition and properties of oil - well drilling fluids., 6th ed. Houston, USA: Gulf Publishing Co (1980).
- [3]. Luckham P.F. and Rossi S., Adv Colloid Interfac **82**:43 (1999).
- [4]. Briscoe B.J., Luckham P.F., Ren S.R., Phil. Trans. R. Soc. London Series A **348**:179 (1994)
- [5]. Ghalambor A., Economides M.J., SPE J; **March**:4 (2002).
- [6]. Russell J.A., Patel B.B., US patent 4.704.214 (1987).
- [7]. Gavrilof B.M., Koledin D.M., Gorlof E.G., Daduka L.A., Moika U.N., Khimiya Tverdovo Topliva **75**:9 (1999) (In Russian).
- [8]. Kelessidis V.C., Christidis G.E., Makri P., Hadjistamou H, Tsamantaki V, Michalakis A., Papanicolaou C., Foscolos A., Applied Clay Sci. **36**:221 (2007).
- [9]. Kelessidis V.C., Tsamantaki C., Michalakis A., Christidis G.E., Makri P., Papanicolaou C., Foscolos A., Fuel **86**:1112 (2007).
- [10]. Kelessidis V.C., Papanicolaou C., Foscolos A., International Journal of Coal Geology **77**:394 (2009).
- [11]. American Petroleum Institute Specifications 13A. (1993).
- [12]. American Petroleum Institute Specifications 13I. (2000).

- [13].Bourgoyne AT, Chenevert ME, Millheim KK, Young FSJr. Applied Drilling Engineering, SPE Textbook Series, Vol. 2, Richardson, TX, (1991).
- [14].Fordham, E.J., Bittleston, S.H., Tehrani,M.A. Ind. Eng. Chem. Res. **29**: p. 517–524 (1991).
- [15].Kelessidis V.C., R. Maglione, C. Tsamantaki and Y. Aspirtakis J. Petrol. Sci. Eng., **53**: p. 203 (2006).