

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΦΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕΤΑ ΑΠΟ
ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ**

ΛΥΤΡΑ ΣΟΦΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ Γ. (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΕΞΑΔΑΚΤΥΛΟΣ Γ.

ΜΑΡΙΝΑΚΗΣ Δ.

ΧΑΝΙΑ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ, 2016

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία υλοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο Κρήτης, στο Τμήμα Μηχανικών ορυκτών Πόρων και μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες πολφών μπεντονίτη μετά από ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλα θα θέλω να ευχαριστήσω από καρδιάς, τον κ. Χρηστίδη για την υποστήριξη, την καθοδήγηση, τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας καθώς για την άριστη και άμεση συνεργασία.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Μαρινάκη για την βοήθεια και την κατανόηση του καθώς και τον κ. Εξαδάκτυλο για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για την υπομονή τους και για τα υπέροχα φοιτητικά χρόνια που περάσαμε μαζί και ιδιαίτερα την Ευγενία, για την κατανόηση και την συμπαράσταση της αλλά και την Αθηνά, τον Μανώλη και την Βασιλική για την τεχνική υποστήριξη τους κατά την διάρκεια της συγγραφής της εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Στρατάκη, την κ. Ροτόντο, την κ. Λεοντοπούλου για την βοήθεια τους στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας καθώς και στον κ. Γαγάνη για τις συμβουλές του.

Η εργασία αυτή ***αφιερώνεται στην οικογένεια μου***, στον πατέρα μου Βαγγέλη, στην μητέρα μου Γωγή και στην αδερφή μου Γεωργία, που με την αγάπη της με στήριξε και με στηρίζει όλα τα αυτά τα χρόνια τόσο ηθικά όσο και υλικά. Η στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια ήταν καθοριστική για την ακαδημαϊκή μου πορεία αλλά και για την πορεία μου σαν άνθρωπος.

Περίληψη

Οι άργιλοι και ειδικότερα ο μπεντονίτης χρησιμοποιούνται ευρέως ως ρευστά γεώτρησης διότι σχηματίζουν σταθερούς και παχύρευστους πολφούς. Μελετώντας την δομή του μπεντονίτη είναι εφικτό να ερμηνευτεί και η ρεολογική συμπεριφορά που παρουσιάζει και ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ανάγκη για πραγματοποίηση γεωτρήσεων σε μεγαλύτερα βάθη δηλαδή σε νέα πιο απαιτητικά περιβάλλοντα είναι πλέον γεγονός. Η ρεολογική συμπεριφορά του μπεντονίτη είναι περίπλοκη, μη νευτώνεια και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και οι αλλαγές που παρουσιάζει με αύξηση της θερμοκρασίας δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως. Εφαρμόστηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού των μπεντονιτών όπως XRD και XRF, με στόχο τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων και της χημικής σύστασης αντίστοιχα, των δειγμάτων. Επιπλέον, μελετήθηκαν ορισμένες ιδιότητες του σμεκτίτη (κύριο συστατικό του μπεντονίτη) όπως είναι η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC), η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης και το φορτίο κρυσταλλικής δομής (layer charge) ώστε να έχουμε μια πιο πλήρη εικόνα των δειγμάτων. Για την εξέταση των ρεολογικών ιδιοτήτων, πολφοί με 5% περιεκτικότητα σε στερεά υπέστησαν δυναμική γήρανση σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 25°C έως 176°C, έγινε μέτρηση του ιξώδους τους σε δύο εργαστηριακά ιξωδόμετρα και προσδιορισμός των διηθητικών ικανοτήτων τους. Επιπλέον, οι ρεολογικές παράμετροι υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (API13A). Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν ότι το ιξώδες των αιωρημάτων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ οι υπόλοιπες ρεολογικές παράμετροι που υπολογίστηκαν μεταβάλλονται και αυτές. Με τις πειραματικές διαδικασίες που έλαβαν χώρα δεν επιτεύχθηκε η πλήρης κατανόηση των μεταβολών που εμφανίστηκαν, ωστόσο τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εκτεταμένη μελλοντική έρευνα.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Πρόλογος	ii
Περίληψη	iii
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	iii
Κατάλογος Πινάκων	iii
Κατάλογος Εικόνων.....	iv
Εισαγωγή.....	v
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ ΚΑΙ ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ	1
1.1. Μπεντονίτης	1
1.1.1 Γένεση Μπεντονίτη	1
1.1.2. Χρήσεις Μπεντονίτη.	3
1.1.3 Αξιολόγηση Μπεντονιτών.....	4
1.2 Σμεκτίτης	5
1.2.1. Δομή Σμεκτίτη	5
1.2.2 Ιδιότητες σμεκτίτη	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΦΟΙ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ- ΠΟΛΦΟΙ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ	12
2.1. Πολφοί Γεωτρήσεων	12
2.2. Πολφοί Μπεντονίτη	13
2.3 Ρεολογικές Ιδιότητες Πολφών Μπεντονίτη.....	14
2.3.1 Γενικά στοιχεία	14
2.3.2 Πυκνότητα πολφού	14
2.3.3 Ιξώδες πολφού	15
2.3.4 Πλαστικό ιξώδες (PV).....	18
2.3.5 Θερμοκρασία και Ιξώδες	18
2.3.6 Πηκτώματα (γέλες, gel).....	20
2.4 Διηθητικές Ιδιότητες.....	20
2.4.1 Γενικά	20
2.4.2 Στατική Διήθηση	21
2.4.3 Δυναμική Διήθηση	22
2.5 Πολφοί Γεωτρήσεων σε Υψηλές Θερμοκρασίες.....	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΡΕΟΛΟΓΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	33
4.1 Προετοιμασία δειγμάτων	33
4.2 Πειράματα Χαρακτηρισμού Δειγμάτων	33
4.2.1 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων – Χ (X-Ray Diffraction Analysis, XRD)	33
4.2.2 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων – Χ (X-ray fluorescence).....	35
4.2.3 Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα	37
4.2.4 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) / Θερμοβαρυμετρία (TG).....	38
4.3 Πειράματα Ρεολογίας.....	39
4.3.1 Προετοιμασία Πολφου	39
4.3.2 Ωρίμανση Πολφών.....	40
4.3.3 Μέτρηση στο ιξωδόμετρο FANN	41
4.4 Προσδιορισμός Ρεολογικού Μοντέλου Ρευστού	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ	45
5.1 Χαρακτηρισμός των Μπεντονιτών	45
5.1.1 Αποτελέσματα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων – Χ (XRD)	45
5.1.2 Αποτελέσματα Χημικής Αναλύσης – XRF.....	50
5.1.3 Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα (CEC).....	51
5.1.4 Θερμική Ανάλυση - Θερμογραφήματα (TDG)	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΡΕΟΛΟΓΙΑΣ	55
6.1 Ρεολογική Συμπεριφορά και Ρεογράμματα	55
6.2 Παράμετροι Ρεολογίας	64
6.2.1 Φαινόμενο Ιξώδες και Πλαστικό Ιξώδες.....	64
6.2.2 Τάση Διολίσθησης	70
6.3 Αποτελέσματα Διήθησης	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	80
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	85

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής διόγκωσης (region I) και της οσμωτικής διόγκωσης (region II) βασισμένο στην ποσότητα νερού που προσροφάται (από Norrish, 1954).	10
Διάγραμμα 3.2: γραφική αναπαράσταση ρεολογικών μοντέλων. (από Christidis, 2011).	30
Διάγραμμα 3.3: Γραφική αναπαράσταση τυπικών θιξοτροπικών και ρεοπηκτικών ρευστών. (από Christidis, 2011).	31
Διάγραμμα 5.1: Θερμογραφήματα δειγμάτων μπεντονίτη.	54
Διάγραμμα 6.1(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα 3.	57
Διάγραμμα 6.1(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα 3.	57
Διάγραμμα 6.2(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα Α.	58
Διάγραμμα 6.2(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα Α.	58
Διάγραμμα 6.3(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα Β.	60
Διάγραμμα 6.3(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα Β.	60
Διάγραμμα 6.4(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα C.	61
Διάγραμμα 6.4(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα C.	61
Διάγραμμα 6.5(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα D.	62
Διάγραμμα 6.5(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα D.	62
Διάγραμμα 6.6(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα AK1.2.	63
Διάγραμμα 6.6(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα AK1.2.	63
Διάγραμμα 6.7.A: Διάγραμμα φαινόμενου ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο FANN.	68
Διάγραμμα 6.7.B: Διάγραμμα φαινόμενου ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο Grace.	68
Διάγραμμα 6.8.A: Διάγραμμα πλαστικού ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο FANN.	69
Διάγραμμα 6.8.B: Διάγραμμα πλαστικού ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο Grace.	70
Διάγραμμα 6.9.A: Τάση διολίσθησης σε σχέση με την θερμοκρασία Ιξωδόμετρο Fann.	72
Διάγραμμα 6.9.B: Τάση διολίσθησης σε σχέση με την θερμοκρασία Ιξωδόμετρο Grace.	72
Διάγραμμα 6.10 : Ιστόγραμμα απώλειας διηθηματος κάθε υλικού σε συνάρτηση με την θερμοκρασία δυναμικής γήρανσης.	74
Διάγραμμα 6.11.A: Απώλεια διηθήματος του δείγματος Α σε σχέση με τον χρόνο διήθησης.	75
Διάγραμμα 6.11.B: Απώλεια διηθήματος του δείγματος Β σε σχέση με τον χρόνο διήθησης.	75

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 5.1 : Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα AutoQuan 2.80.	46
Πίνακας 5.2: Ποσοστιαία αναλογία Μοντοριλλονίτη-Βειδελλίτη στα δείγματα.	49
Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας χημικών αναλύσεων των δειγμάτων.	51
Πίνακας 5.4: Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα των δειγμάτων.	52
Πίνακας 6.1: Συγκεντρωτικός πίνακας του ρεολογικού μοντέλου κάθε πολφού σε σχέση με την θερμοκρασία.	64

Πίνακας 6.2 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων υπολογισμού φαινόμενου και πλαστικού ιξώδους για τα δύο ιξωδόμετρα	66
Πίνακας 6.3 : Τάση διολίσθηση των δειγμάτων και λόγος YP/PV.	71
Πίνακας 6.5: Απώλεια διήθησης των πολφών των δειγμάτων μπεντονίτη στις διάφορες θερμοκρασίες δυναμικής γήρανσης	73

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της δομής του σμεκτίτη 2:1 (Ghadiri, 2015).	6
Εικόνα 1.2: κρύσταλλοι μοντοριλλονίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (από Fesharaki et al., 2007).	7
Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της αποσυσσωμάτωσης μέσω οσμωτικής διόγκωσης ενός συσσωματώματος κρυστάλλων σμεκτιτών (Laird, 2006).	9
Εικόνα 2.1 : Σχηματική αναπαράσταση ρευστού ανάμεσα σε δύο πλάκες(www.engineeringarchives.com).	15
Εικόνα 3.1:Σχηματική αναπαράσταση α) στρωτής ροής b) τυρβώδους ροής(art-naia.blogspot.gr)	25
Εικόνα 4.1: Φασματοσκόπιο ακτίνων-X φθορισμού εργαστηρίου γεωχημείας.	36
Εικόνα 4.2 : Διάταξη Kjeldahl	38
Εικόνα 4.4: Ιξωδόμετρο FANN 35S.	42
Εικόνα 4.5 : Ιξωδόμετρο Grace-M3500.	43
Εικόνα 4.6: Εικόνα από το πρόγραμμα Fitting Model.	44
Εικόνα 5.3: Ακτινογραφήματα δειγμάτων μετά από κορεσμό με λίθιο.	50
Εικόνα 5.4: Ακτινογραφήματα δειγμάτων μετά από κορεσμό με καλίο. ... Error! Bookmark not defined.	

Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι οι μεταβολές των ρεολογικών ιδιοτήτων πολφών μπεντονιτών μετρά από ωρίμανση σε ένα εύρος θερμοκρασιών 25°C έως 176°C. Οι μπεντονιτικοί πολφοί χρησιμοποιούνται ευρέως στα ως πολφοί γεώτρησης, και με τις νέες τεχνικές που εφαρμόζονται, οι γεωτρήσεις θα εκτείνονται σε ακόμα μεγαλύτερα βάθη. Η έκθεση των πολφών επομένως σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις απαιτεί την καλύτερη γνώση των ρεολογικών παραμέτρων που επηρεάζονται. Στόχος της εργασίας ήταν η μέγιστη δυνατή κατανόηση της μεταβολής των ρεολογικών αλλά και των διηθητικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες, των πολφών μπεντονίτη που εξετάστηκαν και η ερμηνεία τους. Στο *1^ο Κεφάλαιο* γίνεται αναφορά για την φύση των μπεντονιτών γενικότερα, καθώς και για τις ιδιότητες που τους χαρακτηρίζουν και σχετίζονται με τον σμεκτίτη που περιέχουν τα δείγματα που εξετάστηκαν. Το *Κεφάλαιο 2^ο*, αναλύει ως ένα βαθμό τους πολφούς γεωτρήσεων και ορισμένα γνωρίσματα τους αλλά κυρίως αναλύει τους μπεντονιτικούς πολφούς και τις κυριότερες ρεολογικές ιδιότητες τους που τους καθιστούν κατάλληλους για ρευστά γεώτρησης. Για την ρεολογικό μέρος της εργασίας, τον διαχωρισμό Νευτώνειων και Μη Νευτώνειων ρευστών αλλά και τα ρεολογικά μοντέλα που εξετάστηκαν δίνονται πληροφορίες στο *Κεφάλαιο 3*. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε τόσο για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων όσο και για τα πειράματα ρεολογίας που έγιναν, αναφέρονται αναλυτικά στο *4^ο Κεφάλαιο*. Στο *5^ο* και το *6^ο Κεφάλαιο* παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργασίας. Στο κεφάλαιο *7^ο* γίνεται προσπάθεια ανάλυσης και συζήτησης των αποτελεσμάτων και παρατίθενται και προτάσεις που θα μπορούσαν να εξελίξουν το αντικείμενο που μελετήθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ ΚΑΙ ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ

1.1. Μπεντονίτης

Ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το έτος 1898 από τον Αμερικάνο γεωλόγο Wilbur C. Knight για να περιγράψει μία άργιλο που βρέθηκε στο Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α.

Ο πιο πλήρης ορισμός του μπεντονίτη σαν βιομηχανικό ορυκτό δόθηκε στο παγκόσμιο συνέδριο αργίλων στην Μαδρίτη της Ισπανίας το 1972 από τον R.E.Grim (από Lefond, 1983). Ο μπεντονίτης ορίστηκε ως μια άργιλος, η οποία αποτελείται κατά μέρος από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κύριο αντιπρόσωπο τον μοντμοριλλονίτη ανεξάρτητα από το μηχανισμό γένεσης. Είναι ιζηματογενή πετρώματα και σχηματίζονται συνήθως από επί τόπου (in situ) εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας. Ανάλογα με τον τρόπο γένεσης, εμφανίζουν διάφορες προσμίξεις – σύνδρομα ορυκτά όπως χαλαζία, άστριους και οπάλιο CT, οι οποίες ως επί το πλείστον έχουν αρνητική επίδραση στις ιδιότητες τους. Οι μπεντονίτες θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως μια “ανωμαλία” της φύσης καθώς σε συνθήκες ισορροπίας θα είχε σχηματιστεί ιλλίτης ή τάλκης. Έχουν ευρεία ποικιλία εφαρμογών οι οποίες οφείλονται στις ιδιότητες των σμεκτιτών που περιέχουν.

1.1.1 Γένεση Μπεντονίτη

Κατά τους Christidis & Huff (2009) οι μπεντονίτες δύναται να δημιουργηθούν με οποιοδήποτε από τους ακόλουθους τρεις τρόπους :

- Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής νέλου.

Αποτελεί τον πιο συνήθη τρόπο γένεσης των μπεντονιτών. Στους μπεντονίτες αυτούς, συναντώνται τεμάχια ηφαιστειακού γυαλιού ή άλλων μορφών ηφαιστειακής τέφρας και χαρακτηριστικά μη αργιλικά ορυκτά πυριγενούς προέλευσης. Σε διάφορες θέσεις παρατηρείται βαθμιαία μετάβαση του κοιτάσματος σε γειτονικά στρώματα μη εξαλλοιωμένης τέφρας ή τόφφων. Σε κάποιες περιπτώσεις που λείπουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά, καθίσταται πιθανός αυτός ο τρόπος γένεσης λόγω του ευρύτερου γεωλογικού πλαισίου. Υπάρχουν, βέβαια και κάποιες

περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν στην περιοχή ενδείξεις ηφαιστειακής δραστηριότητας, παρόλα αυτά βάσει άλλων παραγόντων (π.χ. χημισμού), πιθανολογείται ο εν λόγω μηχανισμός γένεσης (Grim & Guven, 1978)

- *Υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακής νέλου.*

Διακρίνεται σε δύο κατηγορίες :

1. Εξαλλοίωση όπου η ενεργειακή πηγή για την θέρμανση του νερού βρίσκεται σε μεγάλο βάθος και συνδέεται με μία μαγματική διείσδυση. Είναι αποτέλεσμα της ροής υγρών μέσω διακλάσεων ή ρηγμάτων.
 2. Εξαλλοίωση όπου την ενεργειακή πηγή αποτελεί το ίδιο το πυριγενές πέτρωμα καθώς ψύχεται. Η ψύξη του μητρικού πετρώματος διατηρεί ένα υδροθερμικό σύστημα που οδηγεί στην εξαλλοίωση (Christidis & Huff, 2009).
- *Δημιουργία ιζημάτων πλούσια σε σμεκτίτη.*

Κατά τον τρόπο αυτό δεν απαιτείται κατά ανάγκη η ύπαρξη πυριγενούς ή ηφαιστειογενούς μητρικού πετρώματος. Σαν μηχανισμός απαντάται σε περιοχές με ξηρό κλίμα. Τα ιζηματογενή κοιτάσματα μπεντονίτη περιέχουν τριοκταεδρικούς σμεκτίτες (σαπωνίτης και στιβενσίτης) σε συνήθως μικρές περιεκτικότητες επομένως η ποιότητα τους είναι κατώτερη (Christidis & Huff, 2009).

Τα μπεντονιτικά κοιτάσματα απαντούν στην φύση ως στρωματοειδή, στρωματοκαθοριζόμενα ή κοιτάσματα ακανόνιστου σχήματος γύρω από δομικά συστατικά (π.χ. ρήγματα). Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη χαρακτηρίζονται από φυσικοχημικές διαφοροποιήσεις στην σύστασή τους. Συνήθως, εμφανίζονται υπό μορφή φακών και έχουν πάχος λίγο μέτρων (Clem and Doehler, 1961). Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων γίνεται με την μέθοδο ανοικτής εκσκαφής. Τα στείρα ορυκτά πρέπει να αφαιρεθούν προσεκτικά, ώστε να μην μολυνθεί το κοιτάσμα από τα υπερκείμενα στρώματα. Ο εξορυγμένος μπεντονίτης έχει περιεχόμενη υγρασία 25-10% (Christidis, 2011). Ακολουθεί η ξήρανση, η λειοτρίβηση του υλικού καθώς και η ενεργοποίηση του αν έχουμε ασβεστούχους μπεντονίτες. Η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει είτε εν ξηρώ είτε εν υγρώ. Η τελική υγρασία που πρέπει να έχει το υλικό είναι 15%. Στην Ελλάδα σημαντικά κοιτάσματα μπεντονίτη απαντούν στα νησιά Μήλος, Κίμωλος και Χίος με σπουδαιότερα αυτά της ανατολικής Μήλου. Η

χώρα μας είναι η δεύτερη παραγωγός μπεντονίτη στον κόσμο μετά τις Η.Π.Α. με παραγωγή περίπου 1,4 εκατομμύρια τόνους ανά έτος (Χρησιτίδης, 2012).

Είναι βιομηχανικά ορυκτά και έχει πολλές εφαρμογές στη χαλυβουργία, στις γεωτρήσεις πετρελαίου, σε έργα πολιτικού μηχανικού, στην προστασία του περιβάλλοντος, στην χαρτοβιομηχανία, στην κεραμική, στον κατασκευαστικό κλάδο ως δομικά υλικά, στην παρασκευή χρωμάτων και φαρμάκων κλπ.

1.1.2. Χρήσεις Μπεντονίτη.

Όπως αναφέρθηκε πριν οι μπεντονίτες έχουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, εξαιτίας των σημαντικών ιδιοτήτων των σμεκτιτών. Οι σημαντικότερες εφαρμογές από άποψη κατανάλωσης είναι οι εξής:

Πολφοί Γεωτρήσεων: Οι ρεολογικές ιδιότητες των μπεντονιτών, βοηθούν στην μεταφορά των τριμμάτων που παράγονται κατά την γεώτρηση στην επιφάνεια, στην λίπανση του κοπτικού άκρου αλλά και στην στεγανοποίησης τοιχωμάτων του φρέατος.

Χυτήρια: Στα χυτήρια χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων βάσει του τύπου του κράματος και του μεγέθους των χυτών. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μείγματα προϊόντων που περιέχουν ανθρακικά υλικά και άλλα πρόσθετα στη μέθοδο της άμμου καλουπιών χυτηρίων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό της άμμου για την κατασκευή των καλουπιών.

Έργα πολιτικού Μηχανικού: Συνιστάται ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή και αποκατάσταση των χώρων ταφής απορριμμάτων, διασφαλίζοντας μακροχρόνια προστασία των υπόγειων υδάτων από ρυπαίνουσες ουσίες. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως υλικό χαμηλής διαπερατότητας για τη στεγανοποίηση της βάσης και της επικάλυψης των χωματερών, καθώς επίσης και για την κατασκευή περιφερειακών, καθέτων τοιχωμάτων που λειτουργούν ως διαφράγματα (www.ima-na.org).

Άμμοι υγιεινής: Κόκκοι αργίλων μεγέθους 10-30 mesh χρησιμοποιούνται ως άμμοι υγιεινής, για οικόσιτα ζώα. Η άργιλος χρησιμοποιείται ως προσροφητικό μέσο και ως αφαιρετικό της οσμής οπότε πρέπει να έχει αρκετά μεγάλη ικανότητα προσρόφησης. Οι άργιλοι θερμαίνονται σε

θερμοκρασίες πάνω από 100°C και κάτω από 1000°C για να αναπτύξουν προσροφητικές ικανότητες και για να παραχθεί ένα υλικό, το οποίο δε διασπάται σε μικρότερα κομμάτια είτε χρησιμοποιείται ξηρό είτε ενυδατωμένο (Χατζηστάμου, 2005).

1.1.3 Αξιολόγηση Μπεντονιτών

Η αξιολόγηση των μπεντονιτών γίνεται με στόχο τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων για να διαπιστωθεί εάν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συγκεκριμένες βιομηχανικές εφαρμογές. Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης συγκρίνονται με προδιαγραφές και πρότυπα

Υπάρχουν δύο στάδια αξιολόγησης η γενική αξιολόγηση και η ειδική αξιολόγηση (Christidis, 2011, Χρηστίδης 2012).

1.Γενική Αξιολόγηση

Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει μετρήσεις για να διαπιστωθεί α) η ποιότητα και β) η περιεκτικότητα

α) ποιότητα (quality). Με τον όρο αυτό εκφράζεται η αναμενόμενη συμπεριφορά του υλικού στις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Η αλκαλική ενεργοποίηση του μπεντονίτη (κυρίως ασβεστούχου), βελτιώνει τις ρεολογικές του ιδιότητες. Επίσης γίνεται προσδιορισμός του δείκτη διόγκωσης (swelling index), είναι του όγκου του πηκτώματος (γέλης,gel) που δημιουργεί μια συγκεκριμένη ποσότητα αργίλου σε απιονισμένο νερό (Christidis, 2011). Το όριο υδαρότητας (Liquid Limit) είναι η ποσότητα του νερού πέρα του οποίου η άργιλος ρέει υπό το βάρος της, και μετράται συνήθως με την συσκευή Casagrande.

β) περιεκτικότητα σε σμεκτίτη (grade). Εκφράζει τον περιεχόμενο σμεκτίτη. Ο έλεγχος γίνεται σε ολικό δείγμα και η αξιολόγηση του μπορεί γίνει είτε απευθείας, με ποσοτική ανάλυση του με XRD (Bish & Ploetze, 2011), είτε εμμέσως, με προσδιορισμό της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του δείγματος.

Η ποιότητα εξαρτάται από τα κρυσταλλοχημικά χαρακτηριστικά του περιεχόμενου σμεκτίτη, κυρίως από την κατανομή του φορτίου (Christidis, 2011), ενώ η περιεκτικότητα επηρεάζεται από τις προσμίξεις που μπορεί να υπάρχουν στο δείγμα.

2. Ειδική Αξιολόγηση

Έλεγχος της καταλληλότητας του μπεντονίτη για τις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές όπως χυτήρια, πολφοί γεωτρήσεων κλπ. Στους πολφούς γεωτρήσεων γίνεται έλεγχος της πυκνότητας, του pH, της μεταβολής του ιξώδους και των διηθητικών ικανοτήτων του πολφού του μπεντονίτη. Η αξιολόγηση αυτή είναι απαραίτητη γιατί δείχνει αν το υλικό είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως λάσπη γεώτρησης. Αν ο έλεγχος δεν γίνει σωστά, μπορεί να στοιχίσει μεγάλα ποσά στην βιομηχανία.

1.2 Σμεκτίτης

Οι σμεκτίτες είναι ομάδα αργιλικών ορυκτών. Ανάλογα με το είδος του κύριου ανταλλάξιμου κατιόντος διακρίνονται σε

- Νατρούχος σμεκτίτης
- Ασβεστούχος σμεκτίτης
- Μαγνησιούχος σμεκτίτης
- Καλιούχος σμεκτίτης
- Λιθιούχος – Μαγνησιούχος σμεκτίτης (εκτορίτης)

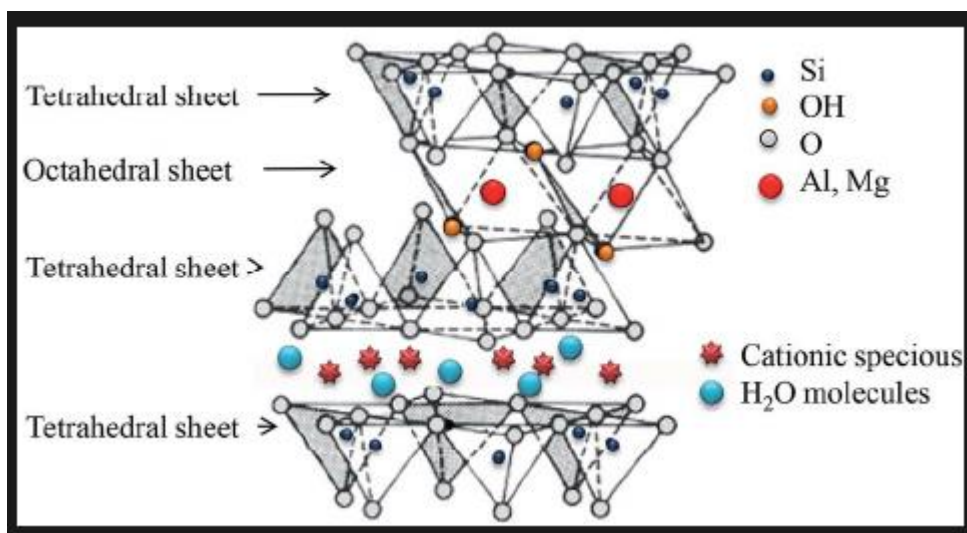
Τα κυριότερα ορυκτά είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο βειδελλίτης, ο νοτρονίτης, ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης. Στα ελληνικά κοιτάσματα ο μοντμοριλλονίτης και ο βειδελλίτης συνυπάρχουν.

Αξίζει να αναφερθεί ότι ο εκτορίτης είναι σπάνιο ορυκτό, όμως κατασκευάζεται συνθετικός εκτορίτης με την ονομασία λαπονίτης. Η εμπορική αξία του είναι μεγάλη καθώς το συνθετικό αυτό ορυκτό είναι καθαρό φυλλοπυριτικό και έχει εξαιρετικές επιβραδυντικές ιδιότητες (ελαττώνει την διαπερατότητα σε αέρια), για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται στις σακούλες polybag.

1.2.1. Δομή Σμεκτίτη

Τα αργιλικά ορυκτά ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών όπου η κύρια δομή τους είναι το τετράεδρο $[SO_4]^{4-}$. Απαρτίζονται από παράλληλες στρώσεις τετραεδρικών και οκταεδρικών στιβάδων οι οποίες έχουν μεγάλο μήκος συγκριτικά με το πάχος. Ανάλογα με το

πλήθος των στοιβάδων και τον τρόπο διάταξης τους σχηματίζονται τα διάφορα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη.



Εικόνα 1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της δομής του σμεκτίτη 2:1 (Ghadiri, 2015).

Χωρίζονται σε 2 κατηγορίες :

A. Τετραεδρικές στιβάδες με 4 οξυγόνα στις κορυφές και 1 άτομο πυρίτιο στο κέντρο του τετραέδρου.

B. Οκταεδρικές στιβάδες με 6 οξυγόνα ή υδροξύλια στις κορυφές και 1 άτομο αλουμινίου ή μαγνησίου στο κέντρο του οκταέδρου.

Ο τρόπος ένωσης των οκτάεδρων Al ή Mg και των τετραέδρων $[SiO_4]$ σχηματίζει δομή 2:1 ή 1:1

Στην δομή 1:1 μια στοιβάδα τετραέδρου ενώνεται με μια οκταεδρική στοιβάδα και το τέταρτο άτομο οξυγόνου του τετραέδρου μοιράζεται με το οκτάεδρο. Τα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη και του σερπεντίνη χαρακτηρίζονται από την δομή αυτή.

Στην δομή 2:1 μια οκταεδρική στιβάδα αλουμινίου ή μαγνησίου μοιράζεται άτομα οξυγόνου με 2 τετραεδρικές στιβάδες πυριτίου σε κάθε πλευρά. Η θέση της οκταεδρικής στιβάδας είναι ανάμεσα σε 2 τετραεδρικές και τέτοια δομή έχει ο ιλλίτης, ο τάλκης, ο σμεκτίτης ο σεπίόλιθος και ο παλυγορσκήτης.

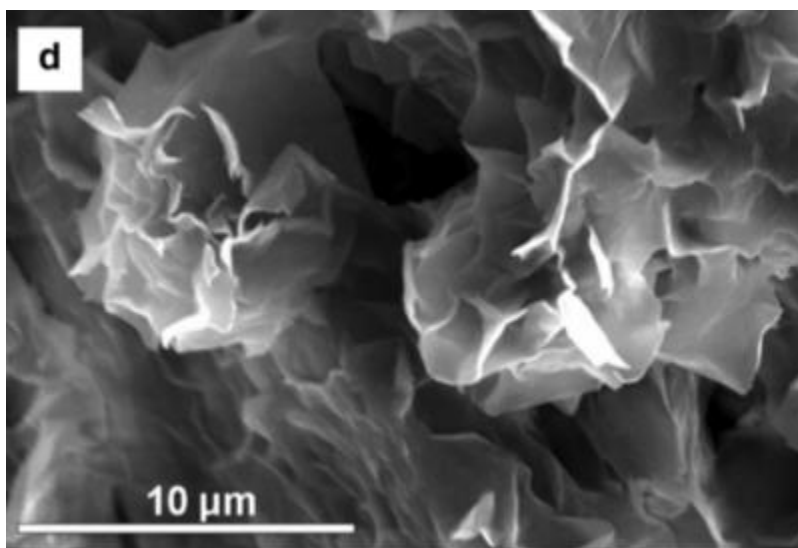
Οι σμεκτίτες λοιπόν είναι φυλλοπηριτικά ορυκτά με δομή 2:1. Μπορεί να είναι διοκταεδρικοί όπως είναι ο μοντοριλλονίτης, ο βεϊδελίτης, και ο νοντρονίτης ή τριοκταεδρικοί όπως ο σαπωνίτης, ο εκτορίτης και ο στιβενσίτης.

1.2.2 Ιδιότητες σμεκτίτη

- **Μικρό μέγεθος κρυστάλλων - μεγάλη ειδική επιφάνεια.**

Το μέγεθος των κρυστάλλων των σμεκτιτών στους μπεντονίτες είναι κατά μέσο όρο 0.5μm, με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Το σχήμα τους ποικίλει από ρομβοεδρικό σε ψευδοεξαγωνικό ενώ μπορεί παρουσιάσουν κυματοειδή ή φυλλώδη μορφή. Οι επιφάνειες των κρυστάλλων είναι ανώμαλες και για τον λόγο αυτό παρατηρούνται ατέλειες στην δομή.



Εικόνα 1.2: κρύσταλλοι μοντοριλλονίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (από Fesharaki et al., 2007).

Οι Grim & Guven το 1978 έκαναν μία διάκριση των σμεκτιτικών κρυστάλλων στις παρακάτω κατηγορίες:

- Σφαιροειδή συσσωματώματα, όπου η διάταξη των σφαιριδίων είναι τυχαία.
- Συσσωματώματα στα οποία οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι έχουν ινώδη μορφή.

- Ελασματοειδή συσσωματώματα.

Η μορφολογία των κρυστάλλων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτών. Προκειμένου να βελτιωθούν οι ρεολογικές ιδιότητες του σμεκτίτη, τα συσσωματώματα πρέπει να διαχωριστούν σε μεμονωμένα φυλλάρια με εφαρμογή ισχυρής διατμητικής τάσης (Odom, 1984).

- **Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα.**

Η ιοντοανταλλακτική Ικανότητα ή Cation Exchange Capacity (CEC) είναι ίσως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του σμεκτίτη. Ορίζεται ως η ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε δεδομένο pH (Bergaya et al., 2006) και παραδοσιακά εκφράζεται σε χιλιοστοϊσοδύναμα (meq) / 100gr αργίλου ξηρής αργίλου (Bergaya & Vayer, 1997). Οφείλεται στο φορτίο κρυσταλλικής δομής της κυψελίδας του σμεκτίτη και πιο συγκεκριμένα είτε στις αντικαταστάσεις στην οκταεδρική και/ή τετραεδρική στιβάδα είτε στα δεσμευμένα κατιόντα που βρίσκονται στα όρια των κρυστάλλων.

Στην πρώτη περίπτωση, του μοντμοριλλονίτη το ηλεκτροστατικό φορτίο που υπάρχει στην κρυσταλλική δομή ενισχύει της των κατιόντων έναντι άλλων οργανικών ή ανόργανων κατιόντων. Τα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το υδρογόνο και το λίθιο. Στην δεύτερη περίπτωση, το φορτίο στα όρια των κρυστάλλων χαρακτηρίζεται ως μεταβλητό καθώς κυρίαρχο ρόλο κατέχει το pH. Αύξηση του pH θα δημιουργήσει αρνητικό φορτίο στα άκρα των σωματιδίων των ορυκτών που είναι ικανά να δεσμευτούν. Κατά τους Anderson & Sposito, 1991 η συνεισφορά του μεταβλητού φορτίου στο ολικό φορτίο εξαρτάται από την μορφολογία των αργιλικών σωματιδίων και το λόγο πλευρικής / βασικής επιφάνειας. Στην περίπτωση των σμεκτιτών ποικίλλει μεταξύ 1 και 10% επί του συνολικού φορτίου (μέσος όρος 5%).

Ο ρόλος των ανταλλάξιμων κατιόντων είναι καθοριστικός καθώς η ικανότητα διόγκωσης και οι ρεολογικές ιδιότητες επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντοανταλλαγή. Έτσι, οι σμεκτίτες με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το ασβέστιο ή το μαγνήσιο ακόμα και σε συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης και υποδεέστερες ρεολογικές ιδιότητες

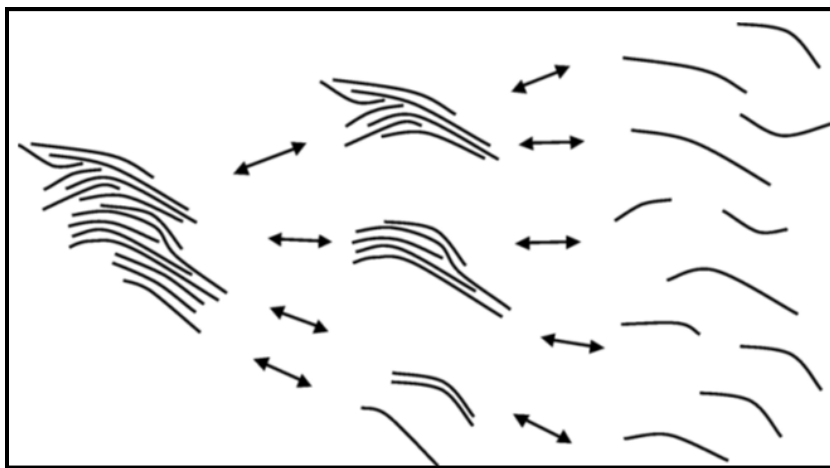
ενώ οι σμεκτίτες με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το νάτριο εμφανίζουν μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων.

- **Ικανότητα Διόγκωσης.**

Τα αργιλικά ορυκτά προσροφούν μόρια νερού στην εξωτερική επιφάνεια τους ή στον ενδοστρωματικό χώρο τους με αποτέλεσμα να ενυδατώνονται και να διογκώνονται.

Ο βαθμός ενυδάτωσης των σμεκτιτών εξαρτάται από α) το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος β) το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων γ) την κατανομή και το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής των παρακείμενων πυριτικών φύλλων.

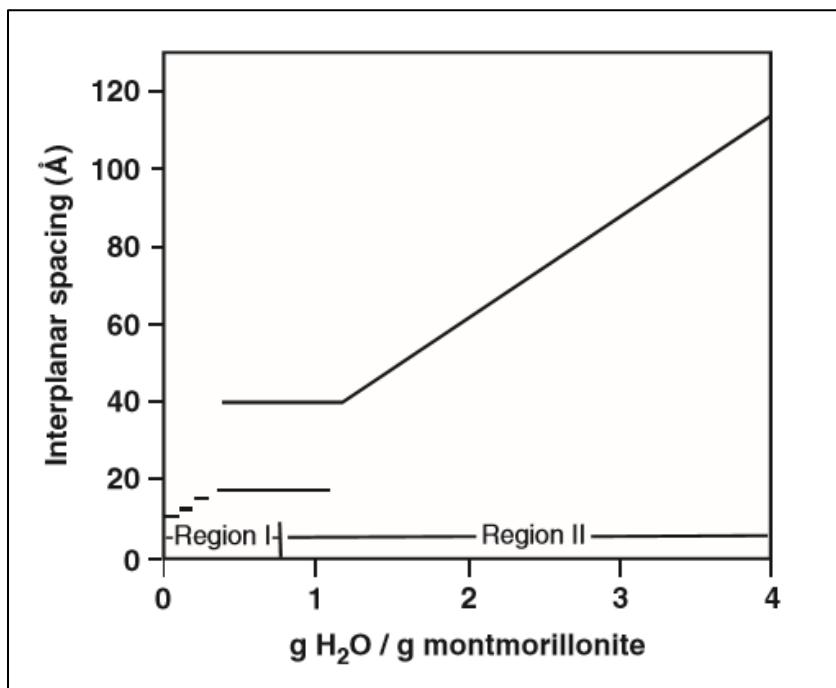
Ανάλογα με τον τύπο του ανταλλάξιμου κατιόντος του σμεκτίτη, η ενυδάτωση - διόγκωση μπορεί να είναι κρυσταλλική ή οσμωτική. Στην κρυσταλλική διόγκωση γίνεται προσρόφηση περιορισμένου αριθμού μορίων νερού και μόνο στο εσωτερικό του σμεκτίτη. Στην συνεχή ή οσμωτική διόγκωση η προσρόφηση των μορίων του νερού είναι συνεχής και στο εξωτερικό αλλά και στο εσωτερικό του σμεκτίτη.



Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της αποσυσσωμάτωσης μέσω οσμωτικής διόγκωσης ενός συσσωματώματος κρυστάλλων σμεκτιτών (Laird, 2006).

Οι ασβεστούχοι και οι μαγνησιούχοι σμεκτίτες δεν διογκώνονται. Παρόλα αυτά, με την εφαρμογή της αλκαλικής ενεργοποίησης μπορούν να μετατραπούν σε διογκώσιμους. Η αλκαλική ενεργοποίηση αντικαθιστά τα ανταλλάξιμα κατιόντα του ασβεστίου και του μαγνησίου με κατιόντα νατρίου και βελτιώνει τις ιδιότητες των μπεντονιτών. Οι νατριούχοι σμεκτίτες είναι

ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε υγρό περιβάλλον και εμφανίζουν και τις δύο φάσεις διόγκωσης, καθώς προσροφούν 3 στρώματα νερού και εμφανίζουν με κρυσταλλική διόγκωση αλλά εμφανίζουν και οσμοτική διόγκωση με την παρουσία 4^{ου} στρώματος, γραμμικά αυξανόμενου.



Διάγραμμα 1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής διόγκωσης (region I) και της οσμοτικής διόγκωσης (region II) βασισμένο στην ποσότητα νερού που προσροφάται (από Norrish, 1954).

Η ενυδάτωση και η διόγκωση ελέγχουν πολλές σημαντικές εφαρμογές των αργίλων όπως γεωτεχνικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, καθώς και την πλαστικότητα τους (Christidis, 2011)

- **Κολλοειδείς και Ρεολογικές Ιδιότητες.**

Ορισμένοι σμεκτίτες όταν βρεθούν σε υδατικό περιβάλλον, λόγω της ενυδάτωσης και του χημισμού τους, προκαλούν τον διασκορπισμό των κρυστάλλων. Επιπλέον, αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να απωθούνται μεταξύ τους και να δημιουργείται ένα κολλοειδές σύστημα. Η προσθήκη μεγάλης ποσότητας μπεντονίτη (κυρίως νατριούχου) στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την αντίσταση στην ροή και δημιουργία ιξωδών ρευστών. Επιπλέον ορισμένα μπεντονιτικά ρευστά μπορεί να εμφανίσουν χρονικώς εξαρτημένα φαινόμενα όπως θιξοτροπική ή ρεοπηκτική (αντι-θιξοτροπική) συμπεριφορά (Brandenburger & Lagaly, 1988; Lagaly, 1989; Luckham & Rossi, 1999).

Θιξοτροπία είναι το φαινόμενο μετατροπής μια πηχτής ύλης σε κολλοειδές αιώρημα (sol) δηλαδή η ιδιότητα που έχει ένα σύστημα να μεταπίπτει από κατάσταση πηκτώματος (gel) σε κατάσταση αιωρήματος. Ουσιαστικά, υπάρχει υστέρηση στο ρευστό να ανταποκριθεί στην μεταβολή του ρυθμού διάτμησης, γεγονός που οδηγεί σε θιξοτροπία. Όσο περισσότερο χρόνο βρίσκεται το ρευστό σε ηρεμία τόσο μεγαλύτερη η υστέρηση.

Οι Ca-Mg μπεντονίτες δεν παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και επομένως δεν έχουν θιξοτροπική συμπεριφορά. Αντίθετα οι νατριούχοι παρουσιάζουν πρώτον υψηλό ιξώδες και δεύτερον χαμηλό σημείο διαρροής και θιξοτροπική συμπεριφορά και είναι οι πλέον κατάλληλοι για πολφούς γεωτρήσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΦΟΙ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ- ΠΟΛΦΟΙ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

2.1. Πολφοί Γεωτρήσεων

Η επιτυχία μιας γεώτρησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ρευστό γεώτρησης. Ρευστό γεώτρησης ή διατρητικό ρευστό ή πολφός γεώτρησης ή λάσπη καλείται ένα μείγμα από νερό, πετρέλαιο, άργιλο και άλλα χημικά συστατικά. Κατά την γεώτρηση εκτελεί διάφορες λειτουργίες και συμβάλει σημαντικά στο συνολικό υψηλό κόστος μιας γεώτρησης (Prassl, 1990).

Οι κυριότεροι παράγοντες που διέπουν την επιλογή του ρευστού γεώτρησης είναι τα είδη των σχηματισμών που θα διατρηθούν, το εύρος της θερμοκρασίας, της δύναμης, της διαπερατότητας και η πίεση των πόρων που παρουσιάζεται από τους σχηματισμούς (Bourgoyne et al., 1986).

Η βασική ταξινόμηση των ρευστών γεώτρησης, σύμφωνα με τον Prassl (1990) είναι η εξής :

- 1.Λάσπες με βάση το νερό (water based muds –WBM)
- 2.Λάσπες με βάση το πετρέλαιο
- 3.Λάσπες γαλακτώματα
- 4.Αεριούχες λάσπες

Οι λάσπες με βάση το νερό χρησιμοποιούνται στις περισσότερες γεωτρήσεις, ενώ τα ρευστά με βάση το πετρέλαιο (oil based muds- OBM) είναι ακριβότερα και απαιτούνται εξειδικευμένοι τρόποι αντιμετώπισης κατά την γεώτρηση αλλά και μετά την γεώτρηση για περιβαλλοντικούς λόγους. Τα ρευστά με βάση το πετρέλαιο χρησιμοποιούνται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πετρώματα που παρουσιάζουν τάσεις παραμόρφωσης του ανοίγματος της γεώτρησης κυρίως σχιστολίθων και αλατούχων δόμων (Bland et al., 2002, Herzhaft, 2001).

Οι κυριότερες λειτουργίες των πολφών γεώτρησης είναι οι παρακάτω :

1. Ο καθαρισμός των τριμμάτων των πετρωμάτων από το περιστροφικό κοπτικό άκρο και η μεταφορά τους στην επιφάνεια.
2. Η λίπανση και η ψύξη του κοπτικού άκρου και της διατρητικής στήλης.
3. Άσκηση υδροστατικής πίεσης στα τοιχώματα του φρέατος με στόχο τη σταθερότητα της γεώτρησης

4. Δημιουργία στεγανοποιητικού λεπτού στρώματος στα τοιχώματα του πηγαδιού.
5. Παροχή της μέγιστης πληροφορίας για τους υπό διάτρηση σχηματισμούς (μεταφορά θραυσμάτων στην επιφάνεια)
6. Να μην προκαλούν διάβρωση της διατρητικής στήλης.
7. Να μην προκαλούν δυσκολίες στις διαδικασίες και να μη διαβρώνουν τα πετρώματα με τα οποία έρχονται σε επαφή.
8. Διατήρηση φρέατος σε καλή κατάσταση έως ότου γίνει η επένδυση του σωλήνα.
9. Μεγιστοποίηση των ρυθμών διάτρησης.

Ο μηχανικός γεωτρήσεων ασχολείται με την επιλογή και την συντήρηση του ρευστού, λόγω της άμεσης σχέσης του με τα περισσότερα προβλήματα. Τα πρόσθετα που χρειάζονται για την διατήρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων του ρευστού έχουν συνήθως υψηλό κόστος. Επιπλέον, το ποσοστό διεύθυνσης του περιστροφικού κοπτικού άκρου καθώς και λειτουργικές καθυστερήσεις που προκαλούνται από την απώλεια κυκλοφορίας, από εισχώρηση των περιβαλλόντων πετρωμάτων επηρεάζονται από τις ιδιότητες του πολφού. Οι ιδιότητες του ρευστού επίσης μπορούν να επηρεάσουν κατά πολύ το χρόνο που απαιτείται για την διάνοιξή του συνολικού βάθους. (Bourgoyne 1991; Darley and Gray 1988).

Για την καταλληλότητα ενός πολφού για να χρησιμοποιηθεί ως ρευστό γεώτρησης γίνονται διάφοροι διαγνωστικοί έλεγχοι όπως μετρήσεις της πυκνότητας του, του ιξώδους σε διάφορες συνθήκες, της διηθητικής του ικανότητας, του pH κ.α.

2.2. Πολφοί Μπεντονίτη

Η πιο κοινή άργιλος που χρησιμοποιείται στα ρευστά γεώτρησης είναι ο μπεντονίτης. Η κυρίαρχη λειτουργία του μπεντονίτη είναι η αύξηση της ικανότητας καθαρισμού του φρέατος δηλαδή, η μεταφορά των τριμμάτων στην επιφάνεια. Τα τρίμματα πρέπει να απομακρύνονται άμεσα πριν το κοπτικό άκρο διατρήσει ξανά τον σχηματισμό (ASME, 2005). Τα τρίμματα αυτά θα αναλυθούν στην επιφάνεια και να προσδιοριστεί ο τύπος και ο χημισμός τους.

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στην κατηγορία των πολφών με βάση το νερό. Το νερό μπορεί να είναι γλυκό ή θαλασσινό. Προστίθενται σε φρέσκο νερό ή σε ήδη παρασκευασμένες λάσπες για έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω λόγους :

1. Αύξηση της ικανότητας καθαρισμού του φρέατος.
2. Ελάττωση της διήθησης (filtration) του ρευστού στους διαπερατούς σχηματισμούς.
3. Σχηματισμός μίας λεπτής μεμβράνης ρευστού στα τοιχώματα του φρέατος σε μη συνεκτικούς σχηματισμούς και την αποφυγή ή αντιμετώπιση της απώλειας κυκλοφορίας (lost circulations)(Κελεσίδης, 2004).

Οι κύριες λειτουργίες του μπεντονίτη στο πολφό είναι ο έλεγχος των ρεολογικών ιδιοτήτων του πολφού και οι διηθητικές του ιδιότητες .

2.3 Ρεολογικές Ιδιότητες Πολφών Μπεντονίτη

2.3.1 Γενικά στοιχεία

Το ιξώδες και η πυκνότητα του ρευστού είναι οι καθοριστικοί παράγοντες ανύψωσης των σωματιδίων που πέφτουν στον πυθμένα, λόγω της βαρύτητας. Η δημιουργία πηκτώματος (γέλης) είναι απαραίτητη σε ένα ρευστό γεώτρησης ώστε να κατακρατεί τα τρίμματα και άλλα υλικά όταν η κυκλοφορία του διακόπτεται.

Οι ρεολογικές και διηθητικές ιδιότητες της λάσπης μπεντονίτη εξαρτώνται από την περιεκτικότητά του στο νερό, το pH του πολφού, την παρουσία ηλεκτρολυτών και τη θερμοκρασία. Οι μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται στα ρευστά γεωτρήσεων είναι νατριούχοι.

2.3.2 Πυκνότητα πολφού

Πυκνότητα ορίζεται η μάζα του ρευστού ανά μονάδα όγκου. Εκφράζεται σε g/cm^3 ενώ στην αγγλοσαξονική μονάδα της βιομηχανίας γεωτρήσεων ορίζεται ως lbm/gal (ppg). Η πυκνότητα του νερού σε 4°C είναι $1 \text{ g/cm}^3 = 8.33 \text{ ppg}$ (Κελεσίδης, 2012).

Ειδική πυκνότητα ή ειδικό βάρος (Specific Gravity, SG) ορίζεται ως ο λόγος της πυκνότητας του ρευστού προς την πυκνότητα του νερού στους 4°C .

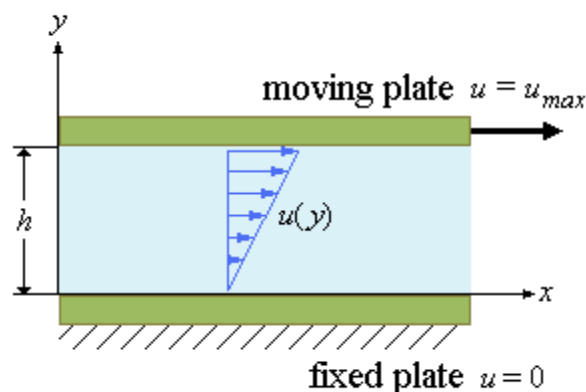
Για την αύξηση της πυκνότητας τα πρόσθετα υλικά είτε διασπείρονται είτε αιωρούνται στο ρευστό γεώτρησης. Τα υλικά αυτά πρέπει να έχουν μεγαλύτερο ειδικό βάρος από το νερό και να μην έχουν αρνητική επίδραση στις άλλες ιδιότητες του ρευστού. Σε ένα ρευστό γεώτρησης, όταν η πυκνότητα πρέπει να αυξηθεί σημαντικά χρησιμοποιείται συνήθως βαρίτης ($SG = 4.3$), ενώ για μικρή αύξηση χρησιμοποιείται μπεντονίτης ($SG=2.50$) (Κελεσίδης 2012).

Η πίεση της στήλης της λάσπης πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την πίεση των πόρων των σχηματισμών που διατρήονται, αλλά όχι πολύ υψηλή ώστε να προκαλέσει θραύση των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Η ρύθμιση της πυκνότητας του ρευστού είναι σημαντική για την αποφυγή των δύο αυτών γεγονότων. Επιπλέον, η πυκνότητα του ρευστού έχει επίδραση στον ρυθμό διάτρησης (Mitchell & Miska, 2011).

2.3.3 Ιξώδες πολφού

Οι άργιλοι και ειδικά οι σμεκτίτες, όταν προστίθενται σε νερό, διογκώνονται και προσδίδουν ιξώδες στο μίγμα, δημιουργώντας, τις περισσότερες φορές, ένα μη νευτώνειο αιώρημα. Ως ιξώδες ορίζεται η ιδιότητα ενός ρευστού να ανθίσταται σε διάτμηση ή η αντίσταση ενός ρευστού στη ροή. Ορίζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάση προς το ρυθμό διάτμησης.

Εάν θεωρήσουμε ότι ένα ρευστό τοποθετείται μεταξύ δύο παράλληλων πλακών σε απόσταση $h=1,0$ cm μεταξύ τους (εικόνα 2.1) τότε



Εικόνα 2.1 : Σχηματική αναπαράσταση ρευστού ανάμεσα σε δύο πλάκες(www.engineeringarchives.com).

- Αν μια δύναμη ίση με 1,0 dyne εφαρμόζεται σε κάθε τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας της άνω πλάκας για να κρατήσει το ρευστό σε κίνηση, η **διατμητική τάση** στο ρευστό είναι 1 dyne/cm² σε οποιοδήποτε σημείο μεταξύ των δύο πλακών. Η διατμητική τάση (τ) είναι η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας.
- Αν η άνω πλάκα κινείται με ταχύτητα 1,0 cm / sec και η κάτω πλάκα είναι σταθερή, το στρώμα υγρού στην κάτω πλάκα δεν κινείται και το στρώμα πλησιέστερα στο άνω πλάκα κινείται με ταχύτητα 1,0 cm/sec. Στο μέσο της απόστασης μεταξύ της πλάκας, ένα στρώμα ρευστού κινείται με ταχύτητα 0,5 cm/sec. Η κλίση της ταχύτητας είναι ο ρυθμός μεταβολής της ταχύτητας (**ρυθμός διάτμησης**) σε σχέση με την απόσταση h από τις πλάκες. Ο ρυθμός διάτμησης (γ) είναι $(u_1 - u_2)/h = (\text{cm/sec})/(\text{cm}) = 1/\text{sec}$.

Ο τύπος που περιγράφει το ιξώδες είναι:

$$\mu = \frac{\text{δύναμη/επιφάνεια}}{\text{ρυθμός διάτμησης}} \quad \text{ή} \quad \mu = \tau/\gamma \quad (2.1)$$

Οι μονάδες στο σύστημα SI είναι: $1 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2 = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$.

Στο αμερικάνικο σύστημα μονάδων USC : $1 \text{ lb} \cdot \text{s}/\text{ft}^2 = 1 \text{ slug}/\text{ft} \cdot \text{s}$

Μια συνήθης μονάδα για το ιξώδες είναι τα 1 poise (P) = g/(cm·s) = dyn·s/cm². Το centipoise (cP) είναι το εκατοστό του poise.

Το ιξώδες οφείλεται στις δυνάμεις συνοχής των ρευστών καθώς και στον ρυθμό μεταφοράς της ορμής από το ένα στρώμα ρευστού στο άλλο. Το μέτρο του ιξώδους καθορίζει την απώλεια ενέργειας κατά τη ροή των ρευστών (Κελεσίδης, 2012). Το ιξώδες ενός νευτώνειου ρευστού εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία και από τη μοριακή δομή και σε μικρότερο βαθμό από την πίεση, με εξαίρεση τις πολύ υψηλές πιέσεις.

Η παραπάνω σχέση (2.1) περιγράφει τη συμπεριφορά των **Νευτώνειων ρευστών** (Ανάλυση το Κεφάλαιο 3.) καθώς στα μη Νευτώνεια η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού

διάτμησης δεν είναι γραμμική. Η προβολή της διατμητικής τάσης ως προς το ρυθμό διάτμησης χαρακτηρίζεται ως ρεόγραμμα.

Στην περίπτωση των μη νευτώνειων ρευστών, τα οποία δε χαρακτηρίζονται από γραμμικά ρεογράμματα ορίζουμε το **Φαινόμενο ιξώδες** (effective viscosity ή apparent viscosity, AV) ως το ιξώδες για ένα ρυθμό διάτμησης:

$$\mu_{\phi} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{ή} \quad AV = \frac{\theta_{600}}{2} \quad (2.2)$$

Ορίζεται ως η ένδειξη του ιξωδομέτρου σε συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης διαιρεμένη με τον αριθμό 2. Συνήθως ο υπολογισμός του γίνεται σε ρυθμό διάτμησης 1021.38 sec^{-1} ή 600 (rpm).

Για τα όργανα μέτρησης ιξώδους σε ρευστά γεωτρήσεων, οι σταθερές του οργάνου (διαστάσεις και σταθερά ελατηρίου) έχουν ρυθμιστεί έτσι ώστε το πλαστικό ιξώδες και η τάση διολίσθησης να συνδέονται μεταξύ τους χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων στους συγκεκριμένους ρυθμούς περιστροφής 300 και 600 στροφών το λεπτό (rpm) (τα πρώτα όργανα του τύπου αυτού κατασκευάζονταν – και κατασκευάζονται ακόμη – από την εταιρεία Fann Instruments) (Μιχαλάκης, 2004).

Το φαινομενικό ιξώδες του ρευστού γεώτρησης σύμφωνα με τον Κελεσίδη (2002), είναι συνάρτηση 3 παραγόντων :

Α. του ιξώδους της συνεχούς φάσης

Στις λάσπες με βάση το νερό συνεχής φάση είναι το νερό που μπορεί να περιέχει διαλυμένα άλατα όπως νάτριο, ασβέστιο. Εάν η συγκέντρωσή τους είναι αρκετά μεγάλη η υδροφιλική ικανότητα των αργίλων που προστίθενται για να τροποποιήσουν το ιξώδες παρεμποδίζεται. Εάν υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων αυτών στο ρευστό όταν οι άργιλοι έχουν ήδη προσροφήσει νερό τότε γίνεται συσσωμάτωση των αργιλικών σωματιδίων και με την πάροδο του χρόνου το νερό απομακρύνεται από τα σωματίδια του αργίλου. Το υψηλό pH βελτιώνει την διασπορά των αργιλικών σωματιδίων, ελαττώνει τις αρνητικές επιδράσεις άλλων ουσιών, υποβοηθάει στην διαλυτοποίηση μερικών υλικών.

Β. του μεγέθους, μορφής και ποσότητας στερεών σωματιδίων

Γ. των αναπτυσσόμενων δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων.

Για την αύξηση του ιξώδους προστίθενται άργιλοι, πολυμερή ή γαλακτώματα με στόχο να επιτευχθεί καλύτερος καθαρισμός του φρέατος. Για μείωση του ιξώδους του πολφού γίνεται προσθήκη διασπορέων (dispersants) ή αντι-κροκιδωτικών (deflocculants) για μείωση των αναπτυσσόμενων πιέσεων.

2.3.4 Πλαστικό ιξώδες (PV)

- Είναι μία παράμετρος στο ρεολογικό μοντέλο Bingham (αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 3).
- Το πλαστικό ιξώδες είναι η διαφορά του ένδειξης στις 600 στροφές και στις 300 στροφές, στο ιξωδόμετρο FANN.

Στα ρευστά που δεν περιγράφονται από το μοντέλο Bingham, το πλαστικό ιξώδες δεν έχει φυσική σημασία. Με την παραδοχή ότι το ρεόγραμμα του ρευστού από τις 600 έως τις 300 είναι γραμμικό, ορίζουμε το πλαστικό ιξώδες (κλίση της ευθείας), για να κατηγοριοποιήσουμε το ρευστό για την καταλληλότητα του ως προς κάποιες βιομηχανικές εφαρμογές.

Οι ρυθμοί διάτρησης σε ένα σωλήνα γεωτρήσεως περιλαμβάνουν το εύρος από 511 έως 1022 sec⁻¹ (ταχύτητες ιξωδομέτρου Fann από 300 έως 600 rpm) ενώ στον δακτύλιο που δημιουργείται μεταξύ των τοιχωμάτων της γεώτρησης και της διατρητικής στήλης, οι ρυθμοί διάτρησης λαμβάνουν τιμές συνήθως μία ή δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερες, όπως 5.1 έως 170 sec⁻¹ (Fann Ταχύτητες 3 έως 100 rpm) (A.S.M.E, 2005).

2.3.5 Θερμοκρασία και Ιξώδες

Η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στις ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και είναι δύσκολο να διερευνηθεί. Κάποιες μελέτες έχουν δείξει ότι η επίδραση της πίεσης στις λάσπες με βάση το νερό είναι ελάχιστη (Briscoe et al., 1994).

Οι ρεολογικές ιδιότητες των ρευστών γεώτρησης επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία που συναντάται σε φρέατα γεωτρήσεων (Gray & Darley, 1980), Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία των υγρών τόσο μειώνεται το ιξώδες τους. Οι δυνάμεις συνοχής που συγκρατούν τα μόρια του υγρού, μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Ο πολφός εισάγεται στην γεώτρηση στην επιφάνεια, όμως καθώς προχωράει η διαδικασία της διάτρησης έρχεται σε επαφή με θερμότερους γεωλογικούς σχηματισμούς που απαντούν σε βάθος με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του να αυξάνεται βαθμιαία. Όταν αποκτήσει την μέγιστη θερμοκρασία αρχίζει να ψύχεται γιατί όταν επιστρέφει στην επιφάνεια: (α) συναντά σχηματισμούς με χαμηλότερη θερμοκρασία (β) συναντά τον διατρητικό πολφό που βρίσκεται σε συνθήκες επιφάνειας, αναμιγνύεται και επανεισέρχεται μέσα στο φρέαρ από τα διατρητικά στελέχη. Επομένως η θερμοκρασία του πολφού όταν φτάσει στην επιφάνεια έπειτα από μια διαδρομή μέσα στην γεώτρηση είναι μεγαλύτερη. Η διαφορά θερμοκρασίας του πολφού εξαρτάται από το βάθος της εκάστοτε γεώτρησης.

Τα συστατικά των ρευστών γεώτρησης αποικοδομούνται με τον χρόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση τους. Η αποικοδόμηση γίνεται κατά την κυκλοφορία της λάσπης αλλά κυρίως όταν η λάσπη βρίσκεται στο κατώτερο μέρος της γεώτρησης λόγω της έκθεσης της σε πιέσεις και θερμοκρασίες πολύ υψηλές.

Για να προσδιοριστεί η θερμοκρασιακή σταθερότητα (κρίσιμη θερμοκρασία) μιας λάσπης ή σε ποιο σημείο καταρρέει ο πολφός και κατά συνέπεια οι ιδιότητες του, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη τόσο ο ρυθμός διάβρωσης του υλικού όσο και η θερμοκρασία.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι λάσπες με βάση το νερό και κύριο συστατικό τον μπεντονίτη ή καυστική σόδα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες έως 350 °F (177 °C) . Όταν η λάσπη βρίσκεται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και περιστροφής όπως στην γεώτρηση, ο κρίσιμος παράγοντας είναι η αντοχή του πηκτώματος (γέλης, gel strength) που αντιπροσωπεύει την πίεση που απαιτείται για να διακοπεί η κυκλοφορία (Watkins and Nelson 1953).

2.3.6 Πηκτώματα (γέλες, gel)

Οι πολφoί μπεντονίτη δημιουργούν πηκτώματα σε υδατικά περιβάλλοντα, όταν μένουν σε ηρεμία, ιδιότητα που κάνει τον μπεντονίτη απαραίτητο συστατικό στις λάσπες γεωτρήσεων, καθώς με τον τρόπο αυτό μπορούν να κρατούν σε αιώρηση και να μεταφέρουν τα θραύσματα που παράγει το κοπτικό άκρο, από τον πυθμένα στην επιφάνεια του φρέατος. Η γέλη που δημιουργείται κάνει την λάσπη άκαμπτη, με τέτοιο τρόπο ώστε τα τρίμματα να παραμένουν παγιδευμένα στη λάσπη και να μην συνεχίζουν την κυκλοφορία τους στο κάτω μέρος της γεώτρησης. (Sonny et al., 2010).

Κατά την παρουσία των ιόντων Na στους σμεκτίτες, οι κρύσταλλοι του σμεκτίτη διασκορπίζονται στο νερό. Όταν διασκορπιστούν πλήρως, δίνουν στη λάσπη μια μικρή ισχύ γέλης, αλλά επιτρέπουν τον σχηματισμό μιας μεμβράνης, μειώνοντας κατά συνέπεια το ποσοστό απώλειας διήθησης. Εάν οι κόκκοι κροκιδωθούν, η αντοχή της γέλης αυξάνει αλλά η αποδοτικότητα της μεμβράνης μειώνεται. Εισάγοντας υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων ασβεστίου στη λάσπη, οι κρύσταλλοι του σμεκτίτη σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, τα οποία δύνανται να κροκιδωθούν ή αποκροκιδωθούν για να δώσουν παρόμοιες ιδιότητες, όπως και πριν. Άλλα ιόντα, όπως Mg, K μπορούν να προστεθούν ώστε να τροποποιήσουν περαιτέρω τις ιδιότητες της αιωρούμενης αργίλου. Με τον τρόπο αυτό, οι ιδιότητες της λάσπης με βάση το νερό και η αλληλεπίδρασή της με τους σχηματισμούς, συγκεκριμένα με τους σχιστόλιθους, μπορούν να ελεγχθούν (Μιχαλάκης, 2004).

2.4 Διηθητικές Ιδιότητες

2.4.1 Γενικά

Όπως προαναφέρθηκε η απώλεια ρευστού είναι αρκετά σημαντικός παράγοντας για την επιτυχή λειτουργία μίας γεώτρησης.

Κατά την διάτρηση το κοπτικό άκρο αφαιρεί την πλευρική υποστήριξη της γεώτρησης, η οποία αντικαθίσταται άμεσα από την κυκλοφορία του ρευστού, έως ότου να γίνει η σωλήνωση και η τσιμεντώση. Η σταθερότητα των μη τσιμεντωμένων τμημάτων, επιτυγχάνεται από ένα λεπτό, με χαμηλή διαπερατότητα υμένιο που δημιουργείται από τον πολφό στα τοιχώματα της γεώτρησης

(Mitchell and Miska, 2011). Η ρύθμιση της διήθησης είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή του κοιτάσματος, για την υποβοήθηση των διαγραφών μελέτης του υπεδάφους (Κελεσίδης, 2002)

Η πίεση της στήλης της λάσπης πρέπει να είναι υψηλότερη από την πίεση των πόρων των περιβαλλόντων σχηματισμών ώστε να αποφευχθεί η εισροή ρευστών σχηματισμών στην γεώτρηση (Caenn et al., 2011). Μια εξίσου σημαντική ιδιότητα του υμενίου είναι ότι σφραγίζει τυχόν ανοίγματα που μπορεί να δημιουργηθούν κατά την διάτρηση, μειώνοντας τις απώλειες του ρευστού στους περιβάλλον σχηματισμούς.

Υπάρχουν δύο τύποι για τον έλεγχο της διηθητικής ικανότητας :

Η στατική διήθηση που αναπαριστά την λάσπη όταν δεν κυκλοφορεί, με αποτέλεσμα το υμένιο να μεγαλώνει και η **δυναμική διήθηση** που αναπαριστά την λάσπη που κυκλοφορεί όπου το υμένιο δεν αφήνεται να μεγαλώσει λόγω της κυκλοφορίας του ρευστού.

2.4.2 Στατική Διήθηση

Για την μέτρηση της διηθητικής ικανότητας χρησιμοποιούνται δυο πρέσες που προδιαγράφονται από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API), η απλή φιλτρόπρεσα και η φιλτρόπρεσα υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων.

Απλή φιλτρόπρεσα

Οι συνήθεις συνθήκες λειτουργίας της είναι η εφαρμογή πίεσης 6.9 atm (100 psi) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αναπαριστά έναν ποιοτικό έλεγχο του ρευστού, διότι δεν ανταποκρίνεται στις συνθήκες (θερμοκρασία και πίεση) στο βάθος της γεώτρησης. Επειδή χρησιμοποιείται πολύ λεπτό διηθητικό χαρτί, όλα τα σωματίδια κατακρατούνται στην επιφάνεια του χαρτιού και η απώλεια του ρευστού δεν προσομοιώνεται σωστά. Συνήθως αυτό οδηγεί σε υποτιμήσεις της απώλειας ρευστού (A.S.M.E., 2005). Όταν η λάσπη δεν κυκλοφορεί, το υμένιο και ο όγκος του διηθήματος αυξάνονται σε αναλογία με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

Φιλτρόπρεσα HTHP

Η Φιλτρόπρεσα υψηλών πιέσεων και Θερμοκρασιών δίνει την δυνατότητα εφαρμογής πίεσης και θερμοκρασίας στον πολφό. Ο ρυθμός διήθησης αυξάνεται με την θερμοκρασία λόγω της μείωσης του ιξώδους. Η πίεση συνήθως έχει μικρή επίδραση στην διήθηση, γιατί η διαπερατότητα

του υμενίου (filter cake) τείνει να μειώνεται όσο αυξάνεται η πίεση (Mitchell and Miska, 2011). Απαιτείται υψηλή πίεση λειτουργίας εάν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεγαλύτερη των 100°C, για την αποφυγή βρασμού του νερού.

2.4.3 Δυναμική Διήθηση

Έχουν γίνει προσπάθειες προσομοίωσης της δυναμικής διήθησης, δηλαδή όταν η λάσπη κυκλοφορεί μέσα στην γεώτρηση και ρέει πάνω από το υμένιο. Το πάχος του υμενίου αυξάνεται μέχρι ένα σημείο όπου η διατμητική τάση που ασκείται από την λάσπη στα τοιχώματα εξισοροπείται από την διατμητική αντοχή του υμενίου (A.S.M.E., 2005) και στην συνέχεια παραμένει σταθερό. Στο φρέαρ, λόγω της διάβρωσης από τη λάσπη και λόγω της μηχανικής φθοράς από τη διατρητική στήλη, η διήθηση είναι δυναμική, ενώ γεώτρηση προχωρά (Caenn et al., 2011).

Αν αυξηθεί η ποσότητα των στερεών, η διηθητική ικανότητα μειώνεται, ενώ αυξάνεται το πάχος του υμενίου. Η διαπερατότητα εξαρτάται σχεδόν απόλυτα από τις αναλογίες και από τις ιδιότητες του κολλοειδούς υλικού και μειώνεται εάν το μέγεθος των στερεών είναι μεγαλύτερο από 2μm.

Λόγω της λεπτομερούς κολλοειδούς φύσης του, ο μπεντονίτης χάνει μικρή ποσότητα νερού. Για την επίτευξη ακόμα μικρότερης απώλειας νερού από ότι έχουν οι πολφοί με νερό και μπεντονίτη γίνεται προσθήκη διαφόρων πρόσθετων συνήθως οργανικών ενώσεων με υψηλό μοριακό βάρος (Bergman and Fisher, 1950). Ο νατριούχος μπεντονίτης είναι το κύριο πρόσθετο για τον έλεγχο της απώλειας στις λάσπες με βάση το νερό καθώς τα κολλοειδή σωματίδια του είναι πολύ λεπτά και φυλλώδη ή πλακοειδής με μεγάλη ειδική επιφάνεια σχηματίζει ένα συμπιεσμένο υμένιο. Ωστόσο τα μεγαλύτερα και παχύτερα σωματίδια του δεν παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά όσο αναφορά την απώλεια ρευστού (Mitchell and Miska, 2011).

2.5 Πολφοί Γεωτρήσεων σε Υψηλές Θερμοκρασίες

Καθώς οι τεχνικές εξελίσσονται, η ανάγκη διάνοιξης φρεάτων σε μεγαλύτερα βάθη, σε νέα περιβάλλοντα πιο απαιτητικά, όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις είναι πλέον γεγονός. Οι γεωτρήσεις υψηλών θερμοκρασιών (πετρελαίου/ φυσικού αερίου ή γεωθερμικές)

απαιτούν πολύ καλό σχεδιασμό των εργασιών, ιδιαίτερα στον τομέα της χρήσης των κατάλληλων ρευστών γεωτρήσεων. (Μιχαλάκης, 2004). Απαιτείται λοιπόν η εύρεση ή δημιουργία ενός πολφού που να διατηρεί σταθερές τις ρεολογικές του ιδιότητες τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η αύξηση της θερμοκρασίας με το βάθος στο φλοιό της γης ονομάζεται γεωθερμική βαθμίδα, και εκφράζεται σε $^{\circ}\text{F}/100$ πόδια ($^{\circ}\text{C}/\text{km}$). Η ροή θερμότητας στο ανώτερο φλοιό προέρχεται από δύο πηγές: (1) Θερμότητας που προέρχεται από το κατώτερο φλοιό και το μανδύα, και (2) ραδιενεργής θερμότητας στον ανώτερο φλοιό (Diment et al, 1975). Η θερμοκρασία εξαρτάται από την γεωθερμική βαθμίδα, και μπορεί να είναι πάνω από 500°F (260°C) (Caenn et al, 2011).

Η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να επηρεάσει το ρευστό γεώτρησης με τους παρακάτω τρόπους σύμφωνα με τον Bland (2006) :

A. “λέπτυνση” (thinning) σε υψηλή θερμοκρασία. Το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλώντας μια μείωση της ικανότητας μεταφοράς των τριμμάτων με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η προσθήκη βαρίτη όταν διακοπεί η κυκλοφορία.

B. “πάχυνση” (thickening) σε υψηλή θερμοκρασία. Το ρευστό εμφανίζει μία αύξηση του ιξώδους και της τάσης διολίσθησης μετά από γήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες χάνοντας έτσι ρευστότητα του (δημιουργία gel μετά από μια επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία).

Γ. στερεοποίηση (solidification) σε υψηλή θερμοκρασία, όπου το ρευστό χάνει τελείως την ρευστότητα του.

Η πλειοψηφία των χημικών ουσιών που προστίθενται στο ρευστό γεώτρησης και προέρχονται από φυσικά προϊόντα αρχίζουν να αποδομούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ $120 - 135^{\circ}\text{C}$ ($250 - 275^{\circ}\text{F}$) [Gray & Darley (1980), Bleler (1990), Elward-Berry & Darby (1992)]. Οι λάσπες με βάση το νερό που έχουν ως κύριο συστατικό τον μπεντονίτη, προκαλούν προβλήματα διότι σε υψηλά θερμοκρασιακά περιβάλλοντα έχει την τάση να πηκτώνει. Παρόλα αυτά, στους πολφούς αυτούς έχει παρατηρηθεί από τον Kelessidis (2004), ότι ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες ο λιγνίτης (ως πρόσθετο), είτε καυστικοποιημένος είτε συνδυαζόμενος με μέταλλα, είναι αποτελεσματικός όταν προστεθεί σε πολφούς, λόγω της θερμικής του σταθερότητας.

Εντούτοις, τα περισσότερα συστήματα ρευστών που σχεδιάζονται για HPHT γεωτρήσεις βασίζονται στην άργιλο και περιέχουν λιγνοσουλφονικά σύμπλοκα και λιγνίτες, ουσίες που ανεβάζουν την σταθερότητα της λάσπης μέχρι τους 177°C (350°F). Παρόλα αυτά, ο έλεγχος της λάσπης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150°C, μπορεί να είναι δύσκολος και δαπανηρός (Μιχαλάκης, 2004)

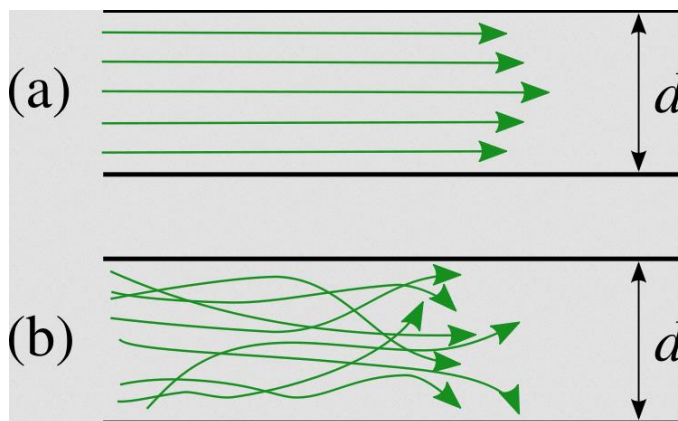
Οι Saito et al., (1998) και Saito & Sakuma (2000), περιγράφουν την πολύ πετυχημένη χρήση μιας λεπτόρρευστης λάσπης, που εμποδίζει την πήκτωση του πολφού σε φρέατα υψηλών θερμοκρασιών, έως τους 500°C, η οποία όμως δεν είχε την επιθυμητή ικανότητα μεταφοράς θραυσμάτων. Η σύνθεση της λάσπης περιελάμβανε μπεντονίτη, διασπορέα για υψηλή θερμοκρασία, καυστική σόδα και λιπαντικό και η τάση διολίσθησης ήταν $y_\tau = 1 - 1,5 \text{ Pa}$ και το πλαστικό ιξώδες $PV = 4 \text{ cP}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΡΕΟΛΟΓΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Ρευστομηχανική (Fluid Mechanics) είναι ο κλάδος της εφαρμοσμένης μηχανικής που ασχολείται με την συμπεριφορά των ρευστών σε ισορροπία και κίνηση. Ρευστά σε ισορροπία εξετάζονται από τη στατική ρευστών (fluid statics) ενώ ρευστά σε κίνηση εξετάζονται από τη δυναμική ρευστών (fluid dynamics).

Με τον όρο ρευστό καλείται μια ουσία που έχει την ιδιότητα να παραμορφώνεται συνεχώς με την εφαρμογή μιας διατμητικής τάση όσο μικρή και αν είναι αυτή. Σύμφωνα με τον W. R. Schowalter το 1978, ρεολογία είναι η μελέτη της ροής της ύλης, κυρίως σε υγρή κατάσταση, αλλά επίσης και “μαλακά στερεά” ή στερεά όπου υπό συνθήκες εμφανίζουν πλαστική ροή αντί να εμφανίσουν ελαστική παραμόρφωση κατά μια εφαρμοζόμενη δύναμη. Ένα ρευστό μπορεί να αρχίσει να ρέει είτε με την άμεση εφαρμογή διατμητικής τάσης είτε με την έμμεση εμφάνιση διατμητικής τάσης λόγω τριβών κατά την διαφορά πίεσης.

Με την παραδοχή ότι το ρευστό αποτελείται από πολλά λεπτά σωματίδια που ολισθαίνουν το ένα σε σχέση με το άλλο, μπορούμε να περιγράψουμε την **στρωτή ροή** ως τη ροή όπου τα σωματίδια κινούνται με σταθερή ταχύτητα κατά στρώματα και προς την ίδια κατεύθυνση. Το ρευστό ρέει σε παράλληλες προς τον άξονα του αγωγού γραμμές (Εικ. 3.1α). Αντίθετα στην **τυρβώδη ροή** τα σωματίδια κινούνται ακανόνιστα και τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι γραμμές ροής του ρευστού έχουν την μορφή ακανόνιστων καμπυλών οι οποίες τέμνονται μεταξύ τους, δίνοντας έτσι την εικόνα ροής με στροβιλισμούς (Εικ. 3.1β).



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση α) στρωτής ροής β) τυρβώδους ροής (art-naia.blogspot.gr)

Ανάλογα με την σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης τα ρευστά κατηγοριοποιούνται σε Νευτώνεια και Μη Νευτώνεια.(Aswad 1996; Luckham and Rossi 1999).

- Νευτώνεια Ρευστά

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα Ρευστά που ικανοποιούν τον πειραματικό νόμο του Ισαάκ Νεύτωνα. Στην περίπτωση αυτή η διατμητική τάση τ είναι ανάλογη του ρυθμού διάτμησης γ .

Ο Νεύτωνας ονόμασε αυτή τη σταθερά μ **δυναμικό ιξώδες ή ιξώδες του ρευστού**.

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (3.1)$$

Η ισότητα αυτή περιγράφει το Νευτώνειο ρευστό και ισχύει για σχετικά χαμηλές ταχύτητες διάτμησης όπου η ροή είναι στρωτή. Σε περίπτωση μεγαλύτερων ταχυτήτων η ροή γίνεται τυρβώδης και ο υπολογισμός του ιξώδους γίνεται με εμπειρικές σχέσεις.

Το Νευτώνειο μοντέλο ροής, αναπαριστάται γραφικά σε διάγραμμα ρυθμού διάτμησης (γ) – διατμητικής τάσης (τ), με μια ευθεία γραμμή που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Η κλίση της ευθείας, δίνει το ιξώδες μ . ($\mu = \tau/\gamma$).

Αρκετά υγρά (π.χ. νερό, μελάνι, μέλι, γαλακτώματα) καθώς και όλα τα αέρια είναι Νευτώνεια ρευστά.

- Μη Νευτώνεια Ρευστά

Στην περίπτωση αυτή η σχέση μεταξύ της επιβαλλόμενης διατμητικής τάσης τ και ρυθμού διάτμησης του ρευστού δεν είναι γραμμική.

Ταξινομούνται σε τρείς κατηγορίες :

- Ρευστά με ιξώδες ανεξάρτητο του χρόνου

Το φαινόμενο ιξώδες μεταβάλλεται με το ρυθμό διάτμησης ή με την διατμητική τάση.

Η συμπεριφορά των ρευστών περιγράφεται από την εξίσωση

$$\tau = f(\gamma) \quad (3.2)$$

Τα βασικά μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν τα μη νευτώνεια ρευστά αυτής της κατηγορίας είναι δύο παραμέτρων (Bingham Plastic και Power Law) και τριών παραμέτρων (Herschel-Buckley)

1. Μοντέλο Bingham Plastic

Τα πλαστικά ρευστά αναγνωρίστηκαν πρώτα από τον Bingham το 1922.

Ο μαθηματικός τύπος που περιγράφει το μοντέλο είναι η εξίσωση :

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \gamma \quad \text{ή} \quad \tau = YP + PV(\gamma) \quad (3.3)$$

Όπου :

- τ : διατμητική τάση (Pa)
- τ_0 : YP : τάση διολίσθησης (Pa)
- μ_p : PV : πλαστικό ιξώδες (Pa·s)
- γ : βαθμίδα ταχύτητας ή ρυθμός διάτμησης (s⁻¹-1)

Ένα ρευστό τύπου Bingham Plastic δεν θα εμφανίσει ροή έως ότου να εφαρμοστεί σε αυτό διατμητική τάση ικανή να σπάσει τους συνεκτικές δυνάμεις του πηκτώματος. Το πλαστικό ρευστό τύπου Bingham έχει αρκετές ομοιότητες με το Νευτώνειο μοντέλο όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.2 ,αφού και τα δύο εκφράζονται από μια γραμμική σχέση. Το μοντέλο Bingham όμως τέμνει

τον άξονα της διατμητικής τάσης σε ένα όριο που ονομάζεται τάση διολίσθησης (τ_y). Η κλίση της ευθείας δίνει το πλαστικό ιξώδες (μ_p). Η διατμητική τάση που θα εφαρμοστεί στο ρευστό πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την τάση διολίσθησης (yield point). Μετά από αυτό το σημείο η διατμητική τάση είναι απευθείας ανάλογη με την βαθμίδα της ταχύτητας και η σταθερά αναλογίας ονομάζεται πλαστικό ιξώδες. (Κελεσιδης 2002). Το φαινομενικό ιξώδες, ελαττώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης.

Η ιδέα της μέτρησης του πλαστικού ιξώδους και της τάσης διολίσθησης των διατρητικών ρευστών παρουσιάστηκε αρχικά από τους Melrose και Lilienthal το 1951 και οριστικοποιήθηκε το 1954 από τους Savins και Roper (Κελεσιδης, 2002).

2. Μοντέλο Power Law

Ο μαθηματικός τύπος που περιγράφει το μοντέλο είναι :

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (3.3)$$

Όπου :

- τ : διατμητική τάση (Pa)
- K : δείκτης συνάφειας (consistency index) (Pa·s)
- n : δείκτης συμπεριφοράς ροής (flow – behavior index) ή εκθέτης power law.
- γ : βαθμίδα ταχύτητας ή ρυθμός διάτμησης (s^{-1})

Η γραφική απεικόνιση του μοντέλου γίνεται στο Διάγραμμα 3.2. Το μοντέλο αυτό εμπεριέχει δύο παραμέτρους, το n και το K .

Όσον αφορά στο δείκτη συμπεριφοράς ροής (n) διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις. Όταν το $n=1$ τότε το ρευστό είναι Νευτώνειο, όταν το (n) είναι μικρότερο της μονάδας το ρευστό είναι ψευδοπλαστικό (pseudoplastic or shear-thinning) και όταν το (n) είναι μεγαλύτερο της μονάδας το ρευστό είναι διασταλλόμενο ή έκτακτο (dilatant or shear-thickening). Όσον αφορά στο δείκτη συνάφειας K , όσο μεγαλύτερη η τιμή του K τόσο πιο παχύρευστο το ρευστό. Επομένως ο δείκτης συνάφειας αποτελεί μία έμμεση ένδειξη για το ιξώδες του ρευστού.

3. Μοντέλο Herschel –Bulkley.

Το μοντέλο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ενδιάμεσο των δύο προηγούμενων και είναι ουσιαστικά το μοντέλο Power Law με τάση διολίσθησης (Cheremisinoff, 1986)

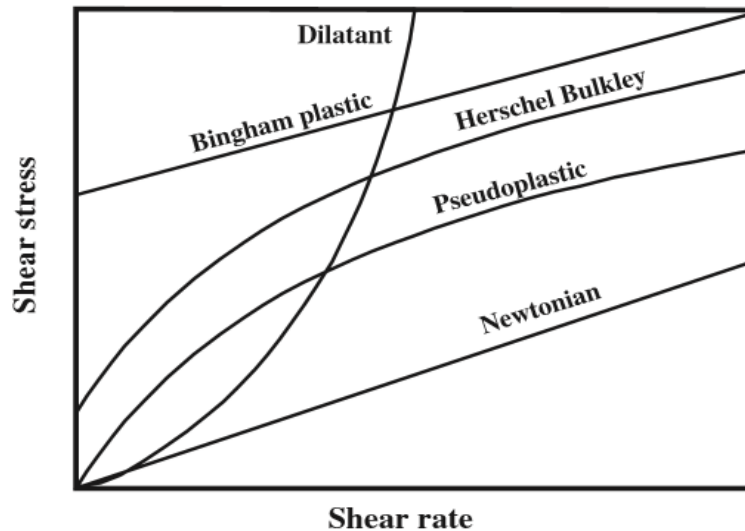
ο μαθηματικός τύπος που περιγράφει το μοντέλο είναι η εξίσωση

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^n \quad (3.4)$$

Όπου:

- τ_0 : η τάση διολίσθησης (Pa) για ρευστό Herschel Bulkley
- K : δείκτης συνάφειας ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)
- n : δείκτης συμπεριφοράς ροής
- γ : βαθμίδα ταχύτητας ή ρυθμός διάτμησης (s^{-1})

Όταν το τ_0 είναι μηδέν η συμπεριφορά γίνεται Power Law. Όταν ο εκθέτης n είναι ισούται με την μονάδα συμπίπτει με το μοντέλο το Bingham Plastic. Στη περίπτωση που το τ_0 είναι ίσο με το μηδέν και το n είναι ίσο με την μονάδα τότε το μοντέλο περιγράφει Νευτώνειο ρευστό. Στο παρακάτω διάγραμμα 3.2 εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές γραφικές παραστάσεις όλων των μοντέλων που προαναφέρθηκαν.



Διάγραμμα 3.2: γραφική αναπαράσταση ρεολογικών μοντέλων. (από Christidis, 2011).

- Ρευστά με ιξώδες εξαρτώμενο από τον χρόνο

Το φαινόμενο ιξώδες των ρευστών αυτών μεταβάλλεται με τον χρόνο εφαρμογής της διατμητικής τάσης.

Η συμπεριφορά των ρευστών περιγράφεται από την εξίσωση :

$$\tau=f(\gamma,t) \quad (3.5)$$

μερικά μη νευτώνεια ρευστά, των οποίων οι καμπύλες διατμητικής τάσης – ρυθμού διάτμησης εξαρτώνται από το χρονικό διάστημα κατά το οποίο ασκήθηκε η διάτμηση. Σε αυτές τις περιπτώσεις διακρίνουμε:

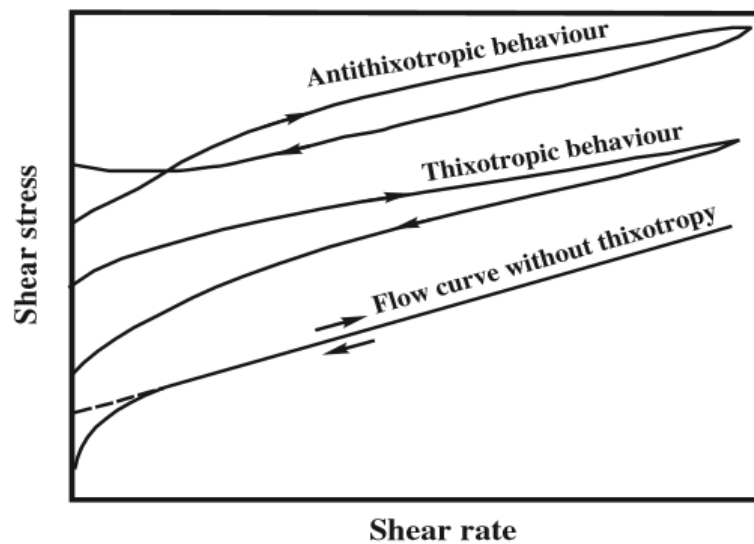
1. Θιξοτροπικά ρευστά

Ο κοινός αποδεκτός ορισμός της θιξοτροπίας (thixotropic), σύμφωνα με την IUPAC (Mewis, 2008) είναι η συνεχής μείωση του ιξώδους με το χρόνο όταν ρυθμός διάτμησης εφαρμόζεται σε ένα δείγμα που ήταν προηγουμένως σε κατάσταση ηρεμίας και η επακόλουθη ανάκτηση του ιξώδους του στο χρόνο, όταν ο ρυθμός διάτμησης διακόπτεται. Δηλαδή στα θιξοτροπικά ρευστά καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης, το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με το χρόνο και δίνουν μικρότερες διατμητικές τάσεις.

2. Ρεοπηκτικά ρευστά

Αντίστροφα, η αύξηση του ποσοστού της ακαμψίας σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης καλείται ρεοπηξία (rheopexy/antithixotropy) (van Olphen, 1963). Τα ρεοπηκτικά ρευστά συμπεριφέρονται αντίστροφα από τα προηγούμενα, δηλαδή όσο αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης το φαινόμενο ιξώδες ελαττώνεται και η διατμητική τάση αυξάνεται με τον χρόνο (Εικ. 3.3)

Η έννοια της θιξοτροπίας είναι αρκετά περίπλοκη. Παρακάτω αναφέρεται ένα απλό παράδειγμα για την κατανόηση της: Τοποθετείται σε ένα ιξωδόμετρο ένα υλικό που έχει θιξοτροπική συμπεριφορά. Εάν εφαρμοστεί σταθερός ρυθμός διάτμησης, το μετρούμενο ιξώδες θα μειωθεί με την πάροδο του χρόνου, έως ότου σταθεροποιηθεί σε μια τιμή. Το υλικό αφήνεται σε ηρεμία για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εάν εφαρμοστεί ξανά σε αυτό, ο ίδιος ρυθμός διάτμησης, το μετρούμενο ιξώδες θα είναι μεγαλύτερο από το προηγούμενο, βέβαια θα μειώνεται σταδιακά πάλι έως ότου σταθεροποιηθεί στην ίδια τιμή. Η μελέτη της θιξοτροπικής συμπεριφοράς ενός υλικού θέλει ιδιαίτερη προσοχή καθώς παράγοντες όπως η προετοιμασία του δείγματος, η πειραματική διαδικασία μέτρησης αλλά και ο χρόνος που θα αφεθεί το ρευστό σε ηρεμία είναι καθοριστικοί.



Διάγραμμα 3.3: Γραφική αναπαράσταση τυπικών θιξοτροπικών και ρεοπηκτικών ρευστών. (από Christidis, 2011).

- Ιξωδοελαστικά ρευστά

Παρουσιάζουν μικτή συμπεριφορά μεταξύ ρευστού και στερεού.

Τα ιξωδοελαστικά ρευστα εμφανίζουν μερικές ιδιότητες των στερεών (π.χ. ελαστικότητα) ιδιαίτερα σε χαμηλές στροφές αλλά και ιδιότητες των ρευστών (ιξώδες) (A.S.M.E., 2005).

Όσον αφορά στους πολφούς γεωτρήσεων με μπεντονίτη:

- ✓ Το μοντέλο power law περιγράφει ακριβέστερα τα διατρητικά ρευστά. Συνήθως τα ρευστά γεώτρησης που περιέχουν μικρό ή μηδενικό ποσοστό στερεών και πολυμερή, σε υψηλές βαθμίδες ταχύτητας συμπεριφέρονται σαν να έχουν τάση διολίσθησης, όμως στην πραγματικότητα η καμπύλη συνάφειας αποκλίνει (Κελεσίδης, 2002).
- ✓ Χαρακτηριστικά παραδείγματα ρευστών τύπου Herschel–Bulkley αποτελούν πολφοί γεωτρήσεων και πιο συγκεκριμένα, αιωρήματα μπεντονιτών και αιωρήματα μπεντονιτών με την προσθήκη λιγνιτών (Kelessidis et al., 2007A, Kelessidis et al. 2007C).
- ✓ Οι άργιλοι είναι ίσως τα πιο γνωστά παραδείγματα θιξοτροπίας, λόγω των ακραίων μεταβολών που εμφανίζουν κατά την διάτμηση. Άργιλοι όπως οι φυσικοί μπεντονίτες αλλά και οι συνθετικοί (λαπονίτες), λόγω της επικράτησης λεπτών φυλλαρίων από τα οποία αποτελούνται, εμφανίζουν πολύ καλή πύκνωσης σε χαμηλές συγκεντρώσεις χωρίς να δίνουν ανεπιθύμητα ιξωδοελαστικά αποτελέσματα. (Barnes, 1997).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στην διαδικασία των πειραμάτων που έγιναν για την διπλωματική εργασία, στα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και σε λεπτομέρειες για την λειτουργία τους.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν έξι (6) μπεντονίτες διαφορετικής προέλευσης. Στα δείγματα έγινε χαρακτηρισμός για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους, γήρανση και εξέταση της μεταβολής του ιξώδους σε σχέση με την θερμοκρασία. Τέλος, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της διηθητικών ιδιοτήτων τους και προσδιορισμός του ρεολογικού μοντέλου.

4.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον εργαστηριακό φούρνο του εργαστηρίου της Γεωχημείας για 24 ώρες, για ξήρανση και λειοτριβήθηκαν στο εργαστήριο Μηχανικής των Τεμαχιδίων στον πλανητικό σφαιρόμυλο για 25 λεπτά στις 200 στροφές. Για να αποκτήσουν την επιθυμητή κοκκομετρία κοσκινιστήκαν σε κόσκινο μεγέθους 90 μικρόμετρων S/M (No 170).

4.2 Πειράματα Χαρακτηρισμού Δειγμάτων

Για να χαρακτηριστούν τα αργιλικά δείγματα ως προς τις ορυκτολογικές, τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες εφαρμόστηκαν ποικίλες τεχνικές, οι οποίες παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

4.2.1 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων – X (X-Ray Diffraction Analysis, XRD)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών πετρωμάτων, ιζημάτων και εδαφών με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-X (XRD). Η μέθοδος XRD επιτρέπει την απευθείας μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων -X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως καθώς και των γωνιών πρόσπτωσης (Κωστάκης 2005).

Έγιναν δύο τύπου αναλύσεις :

- Μη προσανατολισμένα δείγματα (ολικό δείγμα, bulk rock).

Κατασκευάστηκαν μη προσανατολισμένα δείγματα με πάκτωση του υλικού σε ειδικά διαμορφωμένους δειγματοφορείς. Σκοπός είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού των φάσεων που υπάρχουν στο εκάστοτε δείγμα. Από τα ακτινογραφήματα έγινε ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με τη χρήση του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker AXS) και τη βάση δεδομένων JCPDS, ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό AutoQuan (Rayflex) vs 2.80 που λειτουργεί με τη μέθοδο εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής Rietveld.

- Προσανατολισμένα δείγματα (αργιλικό κλάσμα, clay fraction)

Κατασκευάστηκαν προσανατολισμένα δείγματα με τον κάτωθι τρόπο.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε αποχωρισμός του αργιλικού κλάσματος ως εξής:

- Παρασκευάστηκε αιώρημα μπεντονίτη με διασπορά 7-10 gr μπεντονίτη σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε περίπου 200 ml νερού. Το αιώρημα αναδεύτηκε σε υπερήχους για καλύτερη διασπορά και αφέθηκε σε ηρεμία για 90 λεπτά. Στη συνέχεια με τη βοήθεια πιπέτας λήφθηκε αιώρημα από τα άνω 2 cm του αιωρήματος, που αντιπροσωπεύουν το αργιλικό κλάσμα -2 μm .
- 2 ml περίπου από το αιώρημα τοποθετήθηκαν με την πιπέτα σε γυάλινο δειγματοφορέα και αφέθηκαν να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάστηκαν προσανατολισμένα δείγματα. Για το κάθε δείγμα δημιουργήθηκαν δύο γυάλινοι δειγματοφορείς. Ο ένας χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (ζήρανση σε αέρα-air dried sample), ενώ ο άλλος τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα αιθυλενογλυκόλης στους 60°C για όλο το βράδυ. Σκοπός είναι να διακρίνουμε τη διόγκωση του σμεκτίτη από τους ατμούς της αιθυλενογλυκόλης.
- 20 ml από τα άνω 2 cm του αιωρήματος τοποθετήθηκαν σε φυγοκεντρικό σωλήνα, αναδεύτηκαν και κορέστηκαν με κάλιο και λίθιο (διαλύματα 1M KCl και 1M LiCl). Έμειναν σε ηρεμία όλο το βράδυ και πλύθηκαν με απιονισμένο

νερό με διαδοχικές αναδεύσεις- φυγοκεντρήσεις (6 φορές) ώστε να απομανκρυνθεί η περίσσεια KCl και LiCl.

Τα ιζήματα μπεντονίτη που είχαν κορεστεί με λίθιο ξηράνθηκαν στους 50 °C για 48 ώρες και στη συνέχεια θερμάνθηκαν στους 300 °C για 24 ώρες. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν με πιπέτα σε μικρό γυάλινο δειγματοφορέα, ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία ατμόσφαιρας, και έπειτα σε τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα γλυκερόλης στους 100 °C. Ο κορεσμός σε λίθιο ονομάζεται Green Kelly Test και χρησιμοποιήθηκε για τη διάκριση μεταξύ μοντοριλλονίτη και βεϊδελλίτη (Christidis, 2011). Από τα δείγματα που είχαν κορεστεί με κάλιο παρασκευάστηκαν προσανατολισμένα δείγματα σε γυάλινους δειγματοφορείς και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα γλυκόλης Τα δείγματα κορέστηκαν με κάλιο, με σκοπό να διακρίνουμε την κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών (Christidis & Eberl, 2003).

Τα αρχικά air dried προσανατολισμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει διάκριση του τύπου του σμεκτίτη που περιέχουν τα δείγματα (νατριούχος ή ασβεστούχος).

4.2.2 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων – X (X-ray fluorescence)

Η τεχνική XRF είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για χημική ανάλυση των υλικών. Κατ'αυτή μια πηγή ακτίνων -X υψηλής ενέργειας ακτινοβολεί το δείγμα. Τα στοιχεία του υλικού διεγείρονται και η ενέργεια, η οποία απορροφάται από αυτά επανεκπέμπεται με την μορφή ακτίνων -X, με παράλληλη εκδήλωση του φαινομένου του φθορισμού. Η επανεκπεμπόμενη ακτινοβολία δεν είναι μονοσήμαντη αλλά χαρακτηριστική για το κάθε ένα στοιχείο που αρχικά ακτινοβολήθηκε (Στεργιούδης 2007).



Εικόνα 4.1: Φασματοσκόπιο ακτίνων-Χ φθορισμού εργαστηρίου γεωχημείας.

Τα δείγματα ξηράθηκαν όλη τη νύχτα στο φούρνο στους 105°C , τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίστηκαν. Έπειτα τοποθετήθηκαν για 2 ώρες στους 1050°C, αφέθηκαν να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ξαναζυγίστηκαν. Η απώλεια πύρωσης LOI (Loss of Ignition) των δειγμάτων, προσδιορίζεται με θέρμανση του δείγματος σε μια αρχική θερμοκρασία (105°C) και σε μία καθορισμένη υψηλή θερμοκρασία (1050°C). Η καύση των δειγμάτων γίνεται ώστε να απομακρυνθούν όλα τα οργανικά, τα ανθρακικά και θεϊκά στοιχεία για να γίνει η σύντηξη με ασφάλεια. Από την σχέση 5.1 υπολογίζουμε το ποσοστό της απώλειας πύρωσης του δείγματος.

$$LOI = \frac{\text{βάρος δείγματος}_{105^{\circ}\text{C}} - \text{βάρος δείγματος}_{1050^{\circ}\text{C}}}{\text{βάρος δείγματος}_{105^{\circ}\text{C}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Για κάθε δείγμα δημιουργήθηκε ειδική ταμπλέτα η οποία αποτελείται από 1.5 gr δείγματος και 7.5 gr τετραβορικού δι-λιθίου που λειτουργεί σαν συντηκτικό. Το μείγμα μεταφέρθηκε σε χωνευτήρι λευκόχρυσου, όπου τήχθηκε για 25 λεπτά και δημιουργήθηκε ταμπλέτα τήγματος, η οποία αναλύθηκε στο φασματομέτρο ακτίνων-Χ φθορισμού.

4.2.3 Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα

Με την μέθοδο του κορεσμού του δείγματος σε οξικό αμμώνιο και ανάλυση στην συσκευή Kjeldahl προσδιορίστηκε η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των μπεντονιτών.

Προετοιμασία δείγματος

Αρχικά, 0,5 gr ξηράθηκαν στους 100°C για 2 ώρες και ξαναζυγίστηκαν για να καταγραφεί η απώλεια. Το υλικό τοποθετήθηκε σε φυγοκεντρικούς σωλήνες προστέθηκαν 10ml οξικού αμμωνίου και έγινε διασπορά του υλικού με υπερήχους, ώστε το δείγμα να κορεστεί όσο το δυνατόν καλύτερα. Ακολούθησε φυγοκέντρωση στις 8.500 στροφές για 15 λεπτά, με στόχο την απομάκρυνση του υγρού. Προστέθηκαν εκ νέου 10ml οξικού αμμωνίου και έγινε διασπορά του υλικού με υπερήχους, Το αιώρημα παρέμεινε σε ηρεμία για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών έγινε πλύση του δείγματος, με την προσθήκη 10ml μεθανόλης και επακόλουθη φυγοκέντρωση. Η διαδικασία αυτή έλαβε χώρα 6 φορές, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του οξικού αμμωνίου.

Συσκευή Kjeldahl

Το ίζημα τοποθετήθηκε στο σφαιρικό δοχείο της συσκευής (Εικ. 4.2), και ακολούθησε θέρμανση του. Ακολούθως προστέθηκε περρίσεια 30ml NaOH (υδροξείδιο του νατρίου). Η αμμωνία (το προϊόν της απόσταξης) συλλέχθηκε σε κωνική φιάλη που περιείχε 25ml βορικού οξέος, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου της βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Η συλλογή της αμμωνίας έγινε για 30 λεπτά μετά την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος στην κωνική φιάλη ώστε να εξασφαλιστεί η μεταφορά όλης της αμμωνίας.

Το διάλυμα της κωνικής φιάλης τιτλοδοτήθηκε με αραιό θειικό οξύ (0.053N) και καταγράφηκε ο όγκος του θειικού οξέος που χρειάστηκε.



Εικόνα 4.2 : Διάταξη Kjeldahl.

Η Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα προσδιορίστηκε από την παρακάτω εξίσωση :

$$CEC = \left[\frac{A \cdot V}{W} \right] \cdot 100$$

Όπου:

CEC: η ιοντοανταλλακτική ικανότητα σε meq/100g

A: η κανονικότητα (N) του θεικού οξέος (0.053 N)

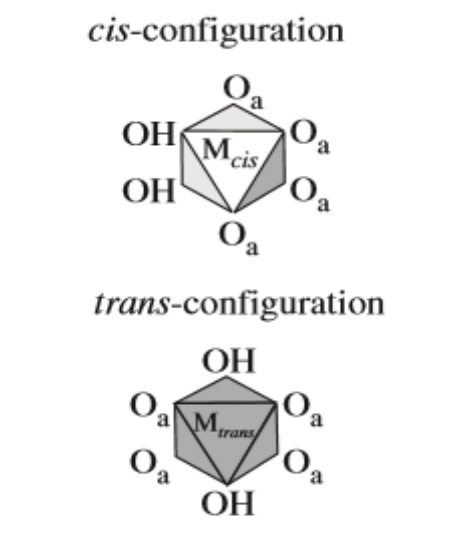
V: ο όγκος του θεικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση.

W: το βάρος του ξηρού δείγματος (g)

4.2.4 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) / Θερμοβαρυμετρία (TG)

Η χρήση της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) μαζί με τα θερμογραφήματα (TG) μας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης και τη θερμοκρασία αποσύνθεσης του σμεκτίτη που υπάρχει στο μπεντονίτη (Emmerich et al., 2011).

Οι σμεκτίτες διακρίνονται ανάλογα με την θέση που καταλαμβάνει το υδροξύλιο στις οκταεδρικές θέσεις ως προς τα οκταεδρικά κατιόντα. Διακρίνονται σε *trans-vacant* όταν τα υδροξύλια βρίσκονται εκατέρωθεν του οκταέδρου και σε *cis-vacant* όταν τα υδροξύλια βρίσκονται στην μια πλευρά του οκταέδρου, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.3



Εικόνα 4.3 Trans-vacant and cis-vacant.(Brigatti et al., 2006).

Η διαφορά τους φαίνεται να ελέγχει την θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης του σμεκτίτη, διότι οι *cis vacant* σμεκτίτες έχουν υψηλότερες θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης (650 - 700 °C) συγκριτικά με τους *trans-vacant* σμεκτίτες που εμφανίζουν θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης <600 °C (Drits et al., 1998).

Η γνώση της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης μας παρέχει πληροφορίες όσο αναφορά την πιθανή συμπεριφορά του υλικού σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες όπως αυτές των χυτηρίων.

4.3 Πειράματα Ρεολογίας

4.3.1 Προετοιμασία Πολφου

Η προπαρασκευή των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με το πρότυπο API 13A, με την διαφορά ότι η επιθυμητή συγκέντρωση των πολφών ήταν 5% αντί για 6,42%. Το δείγμα αναδεύθηκε στο μίξερ HAMILTON BEACH στις 11.000 στροφές. Μετά το πέρας του

καθορισμένου χρόνου το δοχείο με τον πολφό αποομακρύνθηκε από την μηχανή ανάδευσης και τοποθετήθηκε στο κελί και τον φούρνο της εταιρίας FANN.

4.3.2 Ωρίμανση Πολφών

Έχει ως στόχο το ρευστό γεώτρησης να αναπτύξει περεταίρω τις ρεολογικές και τις διηθητικές του ιδιότητες, καθώς ενυδατώνεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Υπάρχουν τρεις διαδικασίες ωρίμανσης :

1. Η **ενυδάτωση** των πολφών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για χρονικό διάστημα 16 ωρών.
2. Στην **στατική γήρανση** η λάσπη θερμαίνεται έως το σημείο βρασμού και καταγράφεται η μέτρηση του ιξώδους την στιγμή αυτή. Στην συνέχεια το ρευστό επανέρχεται σε θερμοκρασία δωματίου και αναθερμαίνεται. Γίνονται αλληπάλληλοι κύκλοι θέρμανσης - ψύξης (συνήθως 4) μέχρι να καταρρεύσει το γεωτρητικό ρευστό. Η διαδικασία αυτή προσομοιάζει την πραγματική διατηρητική διαδικασία όπου το ρευστό βρίσκεται σε μια χρονική στο κοπτικό άκρο, όπου υφίσταται υψηλές θερμοκρασίες και στην συνέχεια μεταφέρεται από το δακτύλιο, μέσω του συστήματος κυκλοφορίας σε επόμενη χρονική στιγμή στην επιφάνεια, όπου επικρατούν κανονικές θερμοκρασίες.
3. Το γεωτρητικό ρευστό υφίσταται επεξεργασία σε ειδικά διαμορφωμένο φούρνο με αναδευόμενο για 16 ώρες με περιστροφή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (**δυναμική γήρανση**). Μετά το πέρας των 16 ωρών το δείγμα έρχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προσδιορίζεται το ιξώδες. Η ίδια λάσπη, μπορεί να υποστεί την ίδια επεξεργασία σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Συνήθως εμφανίζεται μια σημαντική αύξηση στο ιξώδες που παραμένει σταθερή έως ότου το η τιμή του ανέβει σε αρκετά υψηλά επίπεδα (όριο θερμοκρασίας).

Η μελέτη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς τα ρευστά γεώτρησης παραμένουν για ένα χρονικό διάστημα ακίνητα μέσα στο φρέαρ, όταν εκτελούνται εργασίες εισαγωγής – εξαγωγής της διατηρητικής στήλης. Θεωρώντας μια κανονική γεωθερμική βαθμίδα (33 °C ανά 1000 m), η θερμοκρασία των 177 °C αντιστοιχεί σε βάθος 5000 m, εκτός και αν πρόκειται για γεωθερμικό ταμιευτήρα, όπου, τέτοιες θερμοκρασίες συναντώνται

σε μικρότερα βάθη, 1000m (Karytsas et al., 2003). Και στις δύο περιπτώσεις, είναι σημαντική η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων ρευστών σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Σε όλα τα δείγματα έγινε ενυδάτωση στους 25°C και δυναμική γήρανση σε θερμοκρασίες 50°C, 100°C, 121°C, 149°C και 176°C. Μετά το πέρας της καθορισμένης ώρας το κελί με το δείγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Πριν τη μέτρηση του ιξώδους όλα τα δείγματα αναδεύτηκαν για πέντε λεπτά στο μίξερ Hamilton Beach ώστε να έχουν όλα το ίδιο ιστορικό.

Το ιξώδες μετρήθηκε με δύο όργανα το Ιξωδόμετρο FANN 35S του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας (Εικ 4.4) και το Ιξωδόμετρο Grace-M3500 του εργαστηρίου Τεχνικής Γεωτρήσεων (Εικ 4.5). Και τα δύο ιξωδόμετρα είναι τύπου Couette. Τα ιξωδόμετρα τύπου Couette είναι ομοαξονικά περιστροφικού τύπου και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία γεωτρήσεων, τα οποία τροφοδοτούνται είτε χειροκίνητα είτε ηλεκτρονικά (σύγχρονα). Το αιώρημα καταλαμβάνει τον δακτυλιοειδή χώρο μεταξύ δύο κυλίνδρων. Η περιστρεφόμενη κίνηση του εξωτερικού καλύμματος (rotor sleeve), όταν ο δακτύλιος περιέχει ρευστό, ασκεί ροπή στον εσωτερικό κύλινδρο, ο οποίος καλείται ‘Bob’. Ένα ελατήριο στρέψης αντιστέκεται στη δύναμη που τείνει να περιστρέψει τον εσωτερικό κύλινδρο. Το όργανο μετράει την μετατόπιση του εσωτερικού κυλίνδρου (γωνία στροφής).

4.3.3 Μέτρηση στο ιξωδόμετρο FANN

Το ιξώδες του πολφού μετράται με το ιξωδόμετρο FANN. Το μηχάνημα διαθέτει 6 ταχύτητες 600rpm 300rpm 200rpm 100rpm 6rpm 3rpm (gel), όπου rpm είναι στροφές ανά λεπτό. Η μέτρηση γίνεται ξεκινά από τις 600 στροφές και καταλήγει στις 3 στροφές. Από τις ενδείξεις του οργάνου προσδιορίζονται το φαινομενικό ιξώδες (apparent viscosity), το πλαστικό ιξώδες (plastic viscosity) και η τάση διολίσθησης (yield point) από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\text{Φαινομενικό ιξώδες (AV)(cP)} = \Phi_{600}/2$$

$$\text{Πλαστικό Ιξώδες (PV)(cP)} = \Phi_{600} - \Phi_{300}$$

$$\text{Τάση διολίσθησης (YP)} = \Phi_{300} - \text{πλαστικό ιξώδες.}$$



Εικόνα 4.4: Ιξωδόμετρο FANN 35S.

4.3.4 Μέτρηση στο ιξωδομετρο Grace-M3500

Το ιξώδες του πολφού μετράται με το εργαστηριακό ιξωδόμετρο με την βοήθεια του προγράμματος M3600. Το εργαστηριακό ιξωδόμετρο είναι της εταιρίας Grace Instruments, και το μοντέλο M3500α. Πρόκειται για ένα κυλινδρικό ομοαξονικό περιστροφικό ιξωδόμετρο τύπου Couette. Έγινε προσδιορισμός του ιξώδους για τις 600, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50, 25, 10, και 5 στροφές. Επιπλέον μετά το τέλος της κύριας ρουτίνας λήφθηκαν και συμπληρωματικές μετρήσεις στις 100, 300 και 600 στροφές. Το φαινόμενο ιξώδες, το πλαστικό ιξώδες και η τάση διολίσθησης υπολογίστηκαν και από τις μετρήσεις του ιξωδομέτρου Grace.

Η ρουτίνα μέτρησης ήταν από τις 1021 sec^{-1} έως τις 5 sec^{-1} , ενώ στην συνέχεια λήφθηκαν 3 μετρήσεις στις 170 sec^{-1} , 510 sec^{-1} και 1021 sec^{-1} . Από τα ρεογράμματα αυτά παρατηρήθηκε ότι τα ρευστά παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά, ωστόσο τα αποτελέσματα δεν αναφέρονται στην παρούσα εργασία διότι η μελέτη της θιξοτροπίας δεν είναι η σωστή καθώς απαιτεί πολύ προσεκτική προετοιμασία των δειγμάτων και σωστή ρουτίνα μετρήσεων.



Εικόνα 4.5 : Ιξωδόμετρο Grace-M3500.

4.3.5 Φιλτρόπρεσα (Χαμηλών Θερμοκρασιών και Χαμηλών Πιέσεων, (LPLT)).

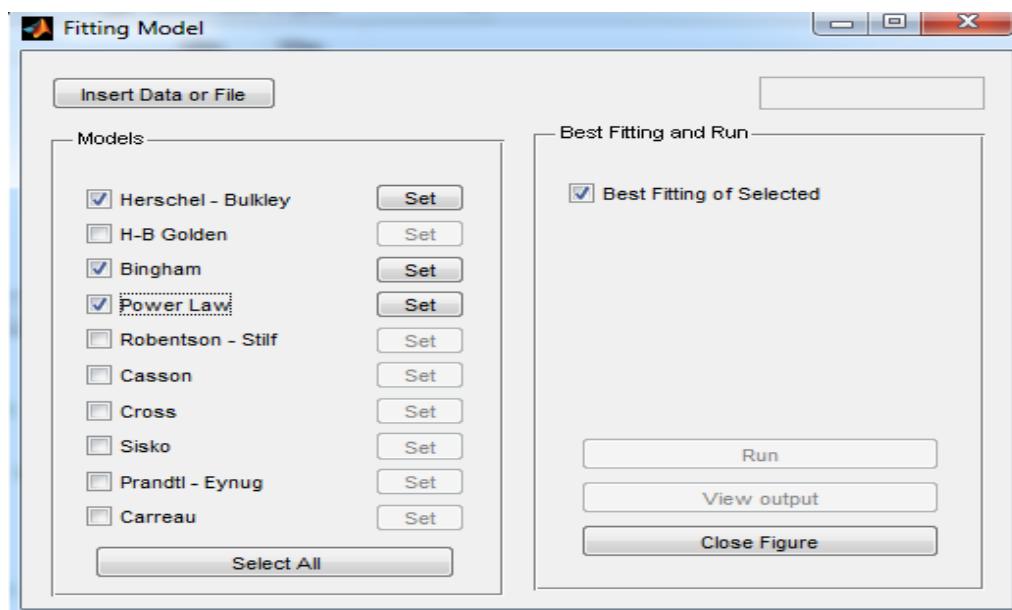
Μετά την μέτρηση του ιξώδους του πολφού, ακολουθεί η προσθήκη του πολφού στην φιλτρόπρεσα της εταιρείας FANN.

Στη δοκιμή αυτή, ο πολφός υπόκειται σε στατική διήθηση. Ο πολφός τοποθετείται μέσα στο ειδικά σχεδιασμένο κελί και στην συνέχεια στην πρέσα όπου εφαρμόζεται πίεση με την χρήση φιάλης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Η πίεση που εφαρμόζεται μέσω του μανομέτρου είναι 100 psi (6,9 atm). Στον ειδικά διαμορφωμένο σωλήνα εξόδου του κελιού της πρέσας τοποθετείται ογκομετρικός κύλινδρος με διαβάθμιση για τον υπολογισμό της απώλειας (fluid loss). Η πειραματική διαδικασία λαμβάνει χώρα για 30 λεπτά. Κάθε πέντε (5) λεπτά καταγράφεται η απώλεια σε κυβικά εκατοστά (ml). Τέλος λαμβάνεται το υμένιο («κέικ») που δημιουργήθηκε και μετράται το πάχος του.

Η ποσότητα του διηθήματος που διέρχεται στον γεωλογικό σχηματισμό πρέπει να είναι όσο το δυνατό μικρότερη. Το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου (API), στο εγχειρίδιο 13A (API, 13A, 1993), επισημαίνει ότι η μέγιστη επιτρεπτή απώλεια διηθήματος σε δοκιμή διήθησης με πρέσα LPLT για τον πολφό βάσης (μπεντονίτης 6,42% κ.ό. + νερό) είναι 15 ml.

4.4 Προσδιορισμός Ρεολογικού Μοντέλου Ρευστού

Για τον καθορισμό του ρεολογικού μοντέλου χρησιμοποιείται πρόγραμμα Best Fitting που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Γεωτρήσεων. Το πρόγραμμα Fitting Model είναι σχεδιασμένο ώστε να βρίσκει την βέλτιστη προσέγγιση των γνωστών ρεολογικών μοντέλων σε πειραματικά δεδομένα τάσης τ (Pa) συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης (s^{-1}) (Λιόλιος, 2007). Η εφαρμογή έχει κατασκευαστεί σε περιβάλλον Matlab. Τα ρεολογικά μοντέλα που εξετάστηκαν είναι το Bingham, το Power Law και το Hershel-Bulkey.



Εικόνα 4.6: Εικόνα από το πρόγραμμα Fitting Model.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

5.1 Χαρακτηρισμός των Μπεντονιτών

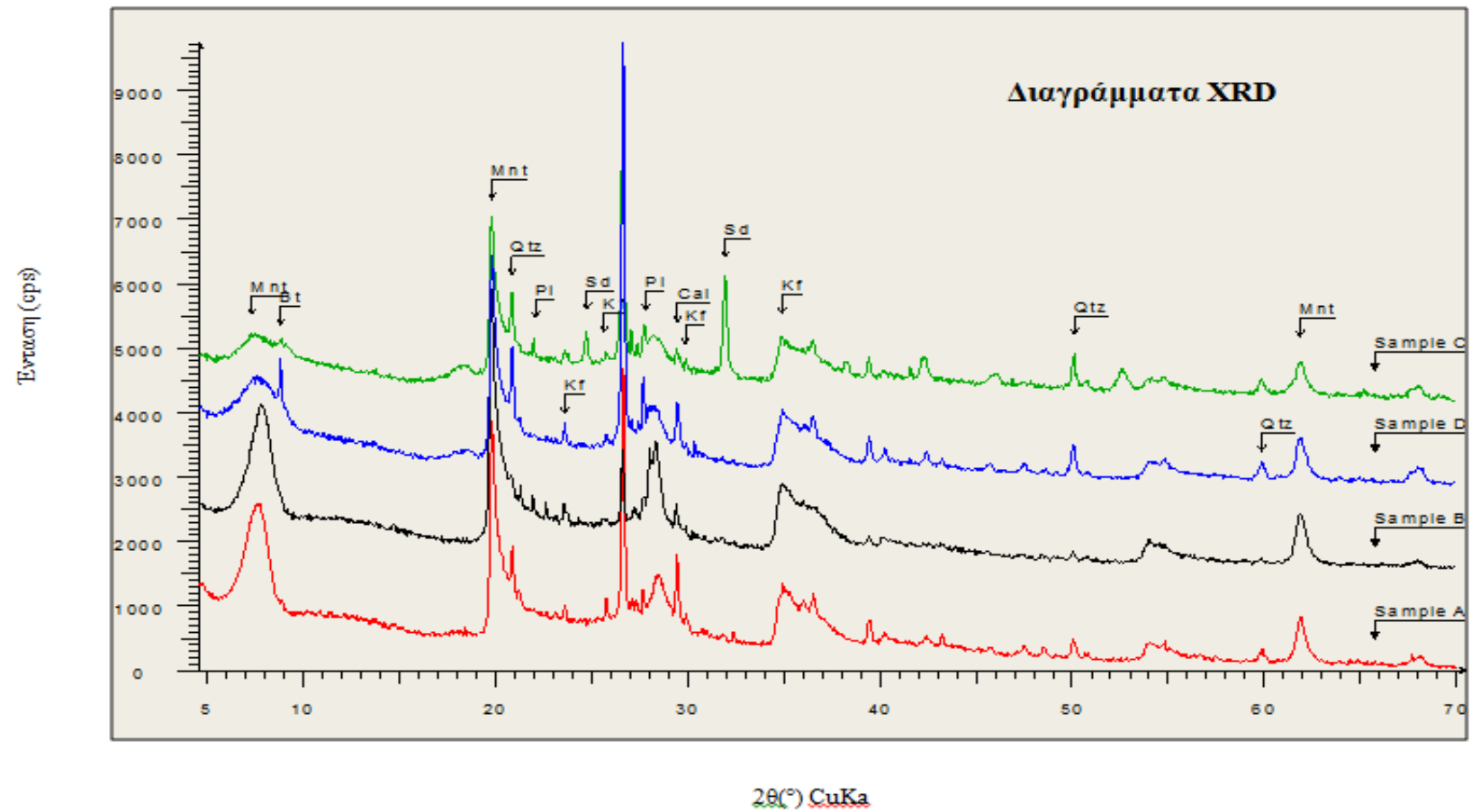
5.1.1 Αποτελέσματα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων – X (XRD)

Ολικά δείγματα

Στα ολικά μη προσανατολισμένα δείγματα έγινε προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων με το πρόγραμμα EVA και η ποσοτική ανάλυση με το πρόγραμμα AutoQuan 2.80. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.1, όλα τα δείγματα έχουν παρόμοια ορυκτολογική σύσταση. Ο σμεκτίτης είναι το κύριο συστατικό, ενώ τα ποσοστά των άλλων φάσεων είναι παρεμφερή σε όλα τα δείγματα. Από τα δεδομένα του πίνακα 5.1 και τα ακτινογραφήματα (Εικ. 5.1), είναι εμφανές ότι το περιεχόμενο σε μοντμοριλλονίτη στο κάθε δείγμα είναι μεγάλο, το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς τα δείγματα είναι μπεντονίτες, ενώ ο σμεκτίτης που κυριαρχεί στο δείγμα 3 είναι εκτορίτης. Το πλαγιόκλαστο είναι ανδεσίνης και ο καλιούχος άστριος των δειγμάτων είναι ορθόκλαστο, με ποσοστό μικρότερο από 5% και 10% , αντίστοιχα. Το δείγμα 3 διαφέρει από τα προηγούμενα έκτος από την παρουσία εκτορίτη και στην ύπαρξη του ζεόλιθου βαϊρακίτη καθώς και δολομίτη, ενώ στο δείγμα C εμφανίζεται ένα μικρό ποσοστό σιδηρίτη. Ο τύπος των προσμίξεων και το ποσοστό τους, δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των δειγμάτων. Το δείγμα ΑΚ 1.2 παρουσιάζει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη.

Δείγμα	Σμεκτίτης	Καλιούχος Άστριος	Πλαγιόκλαστο	Ασβεστίτης	Χαλαζίας	Βιοτίτης	Δολομίτης	Βαϊρακίτης	Σιδηρίτης
3	89.7	-	-	2.4	0.6	-	0.7	6.6	-
A	74.2	4.7	7	3	8.8	2.3	-	-	-
B	79.1	4.2	9.2	1.9	3.3	2.3	-	-	-
C	67.6	3.8	6.8	1.6	12	2.5	-	-	5.8
D	69.2	4	7.1	2.8	12.7	4.2	-	-	-
AK1.2	94.3	0.7	2.2	2.0	-	-	-	-	0.5

Πίνακας 5.1 : Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα AutoQuan 2.80.

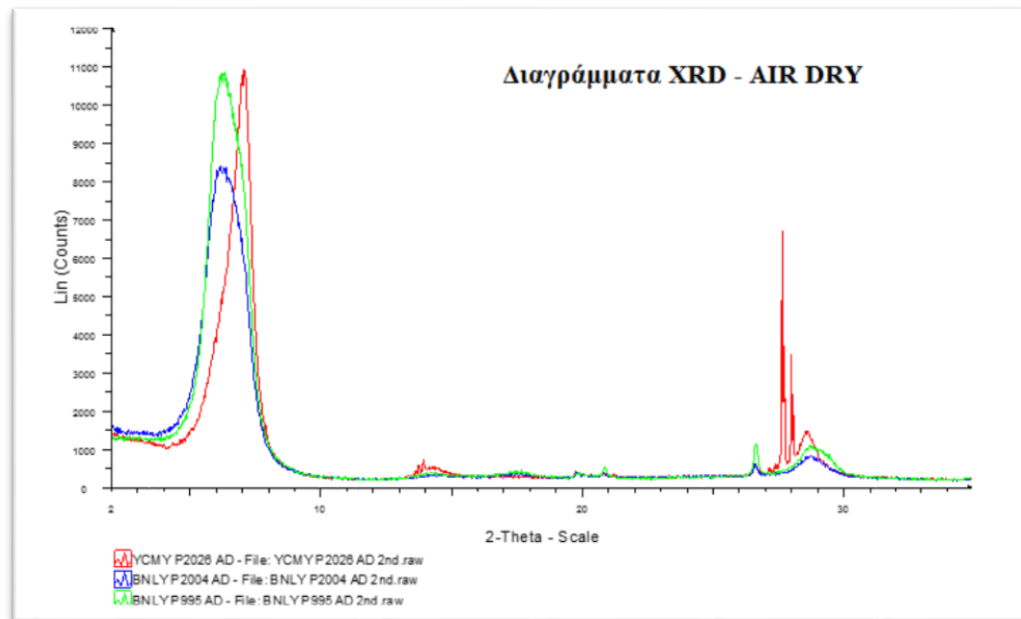


Εικόνα 5.1: Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων- ακτινογραφήματα.

Bt : Βιοτίτης. Cal : Ασβεστίτης. Kf : Καλιούχος Άστριος. Mnt: Μοντμοριλλονίτης. Pl : Πλαγιόκλαστο. Qtz : Χαλαζίας. Sd : Σιδηρίτης.

Προσανατολισμένα Δείγματα

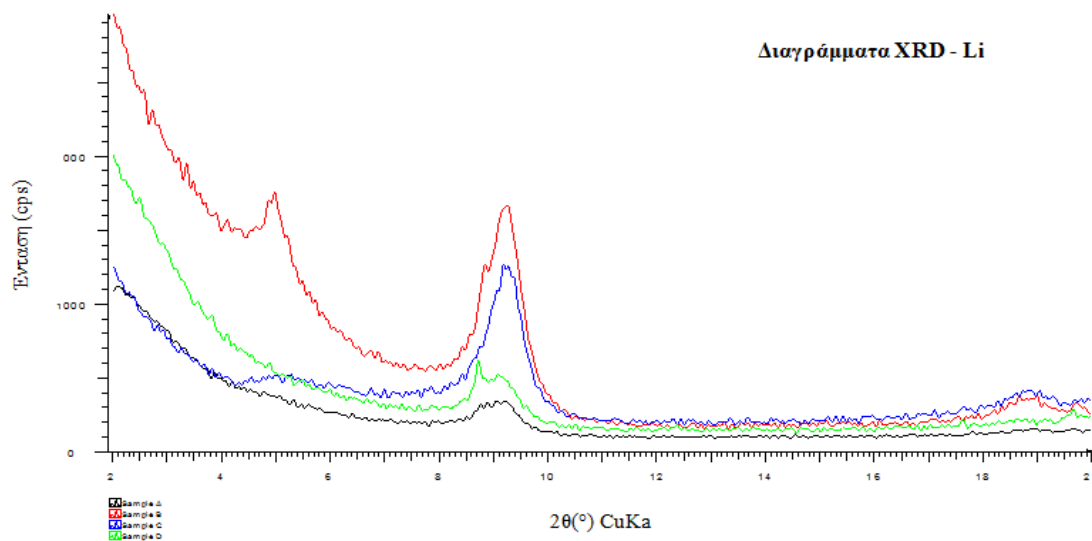
- Δείγματα ξηραμένα σε αέρα.



Εικόνα 5.2: Ακτινογραφήματα δειγμάτων που ξηράθηκαν σε αέρα.

Από τα ακτινογραφήματα των δειγμάτων, παρατηρήθηκε ποιοτικά ότι όλα είναι μείγματα σμεκκιτών με ανταλλάξιμο νάτριο και ασβέστιο.

- Κορεσμός με Λίθιο.



Εικόνα 5.3 : Ακτινογραφήματα δειγμάτων μετά από κορεσμό σε λίθιο.

Στον μοντμοριλλονίτη, το λίθιο καταλαμβάνει κενές οκταεδρικές θέσεις εξουδετερώνοντας το φορτίο που δημιουργείται από την αντικατάσταση του Fe ή του Al με Si στο οκταεδρικό σιτιβάδα, με αποτέλεσμα ο μοντμοριλλονίτης να μην διογκώνεται στην επεξεργασία με γλυκερόλη (U.S Geological Survey of Bulletin, 1986). Στην περίπτωση του βείδελλιτη, το φορτίο κρυσταλλικής δομής προκαλείται από την αντικατάσταση του Al με Si στην τετραεδρική σιτιβάδα, όπου δεν υπάρχει χώρος για το λίθιο. Επομένως ο βείδελλιτης διογκώνεται στην γλυκερόλη (Schultz, 1978)

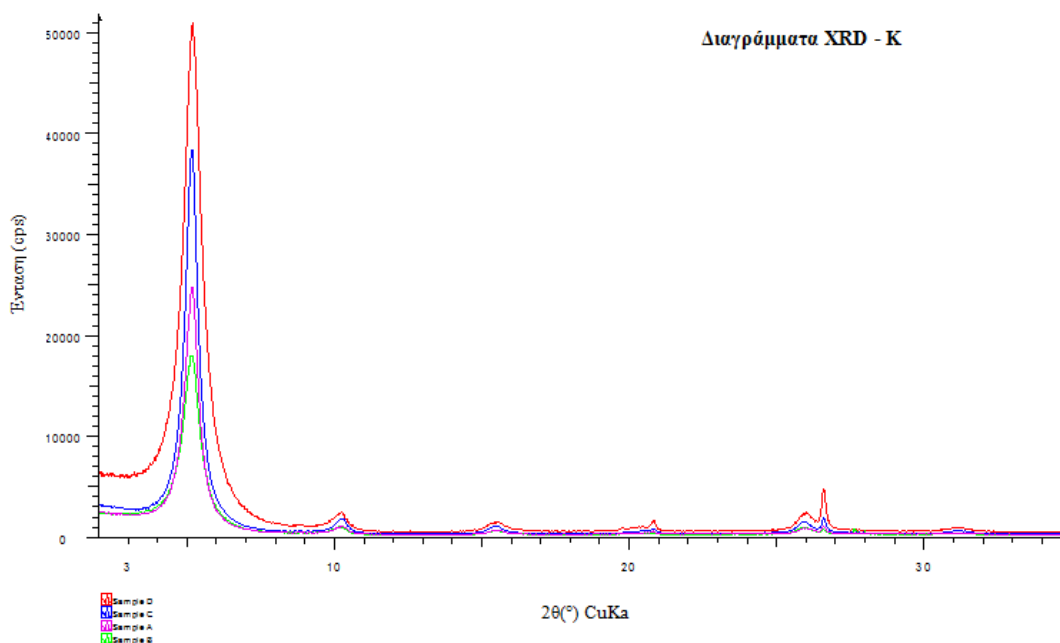
ΔΕΙΓΜΑ	ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ (%)	ΒΕΙΔΕΛΛΙΤΗΣ (%)
A	100	-
B	98.19	1.81
C	95.20	4.80
D	93.00	7.00
AK 1.2	100	-

Πίνακας 5.2: Ποσοστιαία αναλογία Μοντμοριλλονίτη-Βείδελλίτη στα δείγματα.

Το ποσοστό του βείδελλίτη σε όλα τα δείγματα είναι πολύ χαμηλό, κάτω από 10%. Τα δείγματα θεωρούνται καθαρά μοντμοριλλονιτικά, δηλαδή η παρουσία του βείδελλίτη είναι τόσο μικρή που δεν επηρεάζει τις ιδιότητες τους. Τα ιόντα λιθίου διαχέονται μέσα από τα στρώματα του σμεκτίτη και καταλαμβάνουν κενές θέσεις στα οκτάεδρα, μειώνοντας έτσι και το φορτίο κρυσταλλικής δομής (van Olphen, 1976). Στους τριοκταεδρικούς σμεκτίτες καταλαμβάνονται και οι 3 οκτάεδρικές θέσεις, επομένως το test Greene-Kelly δεν εφαρμόζεται. Συνεπώς η δοκιμή δεν εφαρμόστηκε για το δείγμα 3 το οποίο αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από τριοκταεδρικό εκτορίτη.

- Κορεσμός με Καλίο

Η κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σε ηλεκτρόνια ανά μισή κυψελίδα (e/hfu) στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο που προτείνουν οι Christidis et al., (2006). Η ταξινόμηση που προτάθηκε από τους Christidis and Eberl (2003) περιλαμβάνει υψηλό φορτίο (> 0.475 e/hfu) , ενδιάμεσο φορτίο ($0.425 - 0.470$ e/hfu) και χαμηλό φορτίο (< 0.425 e/hfu).



Εικόνα 5.4: Ακτινογραφήματα δειγμάτων μετά από κορεσμό με καλίο.

Από τα ακτινογραφήματα του XRD προσδιορίστηκε ότι το φορτίο κρυσταλλικής δομής είναι ίδιο για όλα τα δείγματα και έχει την τιμή $0,41 \pm 0,02$ e/hfu.

5.1.2 Αποτελέσματα Χημικής Αναλύσης – XRF

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων. Αναλύοντας ποιοτικά τα αποτελέσματα των χημικών στοιχείων και των ορυκτολογικών φάσεων, παρατηρήθηκε ότι το υψηλό ποσοστό Al_2O_3 και SiO_2 οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα είναι αργιλικά, ωστόσο το διοξείδιο του πυριτίου συνδέεται και με την παρουσία χαλαζία στα δείγματα. Το CaO συνδέεται με την παρουσία ασβεστίτη στα

δείγματα. Στο δείγμα 3 το μεγαλύτερο ποσοστό είναι ο εκτορίτης που έχει χημικό τύπο $\text{Na}_{0.3}(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, το οποίο εξηγεί το μεγάλο ποσοστό MgO και Na_2O αλλά και το μικρό ποσοστό Al_2O_3 .

Sample	3	A	B	C	D	AK 1.2
MgO (%)	22.91	2.52	2.5	2.6	2.43	6.5
Al ₂ O ₃ (%)	1.95	18.38	21.04	15.01	17.5	16
SiO ₂ (%)	53.5	59.62	60.6	55.94	62.66	53.9
K ₂ O(%)	0.56	0.6	0.39	0.47	0.7	0.3
CaO(%)	2.09	1.76	1.23	2.12	1.86	1.7
TiO ₂ (%)	0.07	0.1	0.13	0.13	0.14	0.8
Fe ₂ O ₃ (%)	0.76	3.67	3.81	10.75	3.39	7.6
Na ₂ O(%)	6.19	1.58	2.41	1.09	1.32	1.9
MnO(%)	0.01	0	0	0.33	0.01	0
P ₂ O ₅ (%)	0.99	0.06	0.03	0.03	0.05	0.2
LOI	9.93	11.11	7.08	10.87	9.26	11

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας χημικών αναλύσεων των δειγμάτων.

5.1.3 Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα (CEC)

Ο συνολική συγκέντρωση των ανταλλάξιμων κατιόντων εκφρασμένη σε meq ανά 100gr ξηρής αργίλου καλείται ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 5.2. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του δείγματος AK1.2 προσδιορίστηκε από τη Μακρή (2011). Όλα τα δείγματα έχουν υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα, εκτός από το δείγμα C, το οποίο έχει μέση ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σμεκτίτη, όπως αυτό φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Αυτό αναμένεται αφού ο σμεκτίτης είναι το μοναδικό ορυκτό με ιοντοεναλλακτική

ικανότητα. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα 3 που περιέχει το ζεόλιθο βαϊρακίτη. Επομένως η ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι μια ένδειξη για το ποσοστό του σμεκτίτη που περιέχει το δείγμα. Έτσι το δείγμα C με το χαμηλότερο ποσοστό σμεκτίτη έχει τη μικρότερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων σχετίζεται και με το φορτίο κρυσταλλικής δομής του σμεκτίτη.

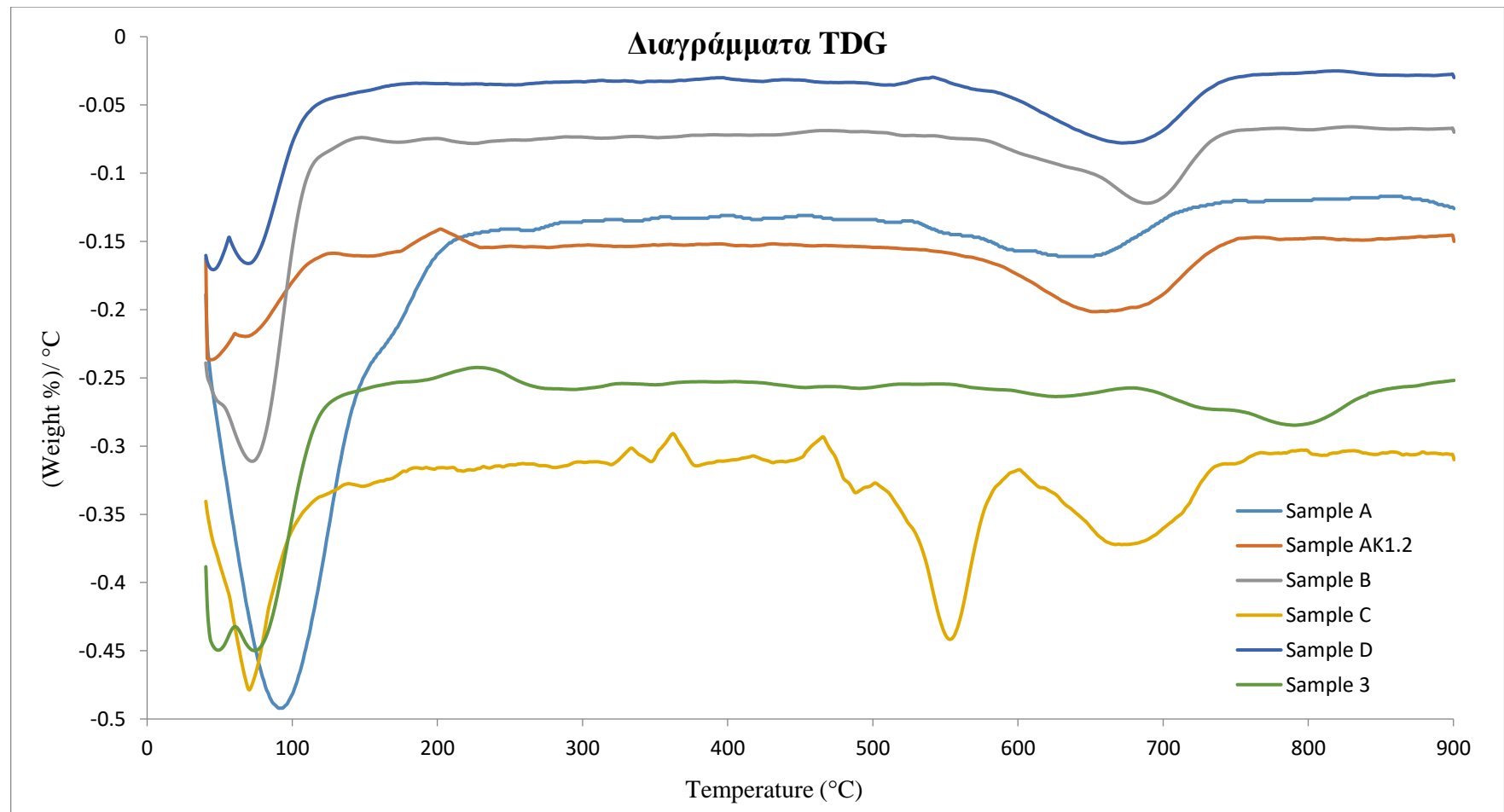
Δείγμα	CEC(meq/100gr)
3	82
A	87.1
B	80.8
C	61.7
D	72.1
AK 1.2	102

Πίνακας 5.4: Ιοντοανταλλακτική Ικανότητα των δειγμάτων.

5.1.4 Θερμική Ανάλυση - Θερμογραφήματα (TDG)

Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TG-DTG). Οι σμεκτίτες προσροφούν μεγάλα ποσοστά νερού ως υγρασία, ενώ κατά την θέρμανση τους μπορεί να προσδιοριστεί η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης τους. Η υγρασία τους χάνεται σε θερμοκρασίες 100-200°C περίπου. Το κρυσταλλικό νερό που περιέχουν (OH), χάνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550 ° C. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι εμφανές ότι το δείγμα AK 1.2, αποτελείται από μία φάση σμεκτίτη και με θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης στους 670°C ενώ, το δείγμα B και το δείγμα D αποτελούνται από 2 σμεκτιτικές φάσεις με θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης στις 620°C και 680°C . Για το δείγμα A, διαφαίνεται μια φάση στους 640°C και μία περίπου στους 600°C. Όσο αναφορά το δείγμα 3, η απώλεια στους 800°C είναι η συνήθης θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης του εκτορίτη, ενώ στους 735°C περίπου παρατηρείται μια μικρή απώλεια βάρους, πιθανόν λόγω του δολομίτη που υπάρχει στο δείγμα. Επομένως όλοι οι σμεκτίτες μπορούν να χαρακτηριστούν cis-

vacant. Τέλος το δείγμα C, χάνει το κρυσταλλικό νερού που περιέχει στους 660°C ενώ στους 550°C η απώλεια βάρους οφείλεται στην παρουσία σιδηρίτη.



Διάγραμμα 5.1: Θερμογραφήματα δειγμάτων πεντονίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΡΕΟΛΟΓΙΑΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν:

- Τα ρεογράμματα των δειγμάτων και το ρεολογικό μοντέλο που τα περιγράφει
- Ο υπολογισμός του φαινόμενου ιξώδους, του πλαστικού ιξώδους και της τάσης διολίσθησης.
- Η απώλεια ρευστού που καταγράφηκε μετά από διήθηση υπό πίεση.

6.1 Ρεολογική Συμπεριφορά και Ρεογράμματα

Παρατίθενται τα συγκεντρωτικά ρεογράμματα κάθε δείγματος με περιεκτικότητα σε μπεντονίτη 5%, στις θερμοκρασίες 25°C 50°C 100°C 121°C 149°C 176°C. Στα διαγράμματα 6.1 έως 6.6 οι πολφοί εμφανίζουν και τα τρία ρεολογικά μοντελα που εξετάστηκαν. Παρατηρήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά ορισμένων πολφών παρουσιάζει ταύτιση με περισσότερα από ένα ρεολογικά μοντέλα

Όλα τα ρευστά είναι Μη Νευτώνεια και η πλειοψηφία τους χαρακτηρίζεται από το μοντέλο Power Law. Ειδικότερα είναι ψευδοπλαστικά καθώς έχουν δείκτη συμπεριφοράς ροής (n) μικρότερο της μονάδας. Οι πολφοί αυτού του τύπου δεν εμφανίζουν τάση διολίσθησης και χαρακτηρίζονται από μια προοδευτική πτώση του ιξώδους όσο αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε προοδευτική καταστροφή της δομής του πολφού και στη μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων του σμεκτίτη με αύξηση του ρυθμού διάτμησης (Luckham and Rossi, 1999; Neaman and Singer, 2000).

Τα ρευστά τύπου Bingham, παρουσιάζουν τάση διολίσθησης μικρότερη της μονάδας. Το μοντέλο Bingham παρατηρήθηκε στους πολφούς των δειγμάτων B, C και D στους 25°C, καθώς και στους πολφούς των δειγμάτων B, C και 3 στους 50°C και 176°C, αντίστοιχα. Σε τάσεις μικρότερες από την τάση διολίσθησης οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων είναι ισχυρές με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωματώματα και να ανθίσταται στην διάτμηση. Όταν η δύναμη διάτμησης υπερβεί το σημείο αυτό τότε οι δεσμοί των σωματιδίων χαλαρώνουν και τα σωματίδια ευθυγραμμίζονται με την κατεύθυνση της διάτμησης και ο πολφός παραμορφώνεται συνεχώς, συμπεριφέρεται

σαν ρευστό και το φαινόμενο ιξώδες του παραμένει σταθερό (Luckham and Rossi, 1999; Neaman and Singer, 2000).

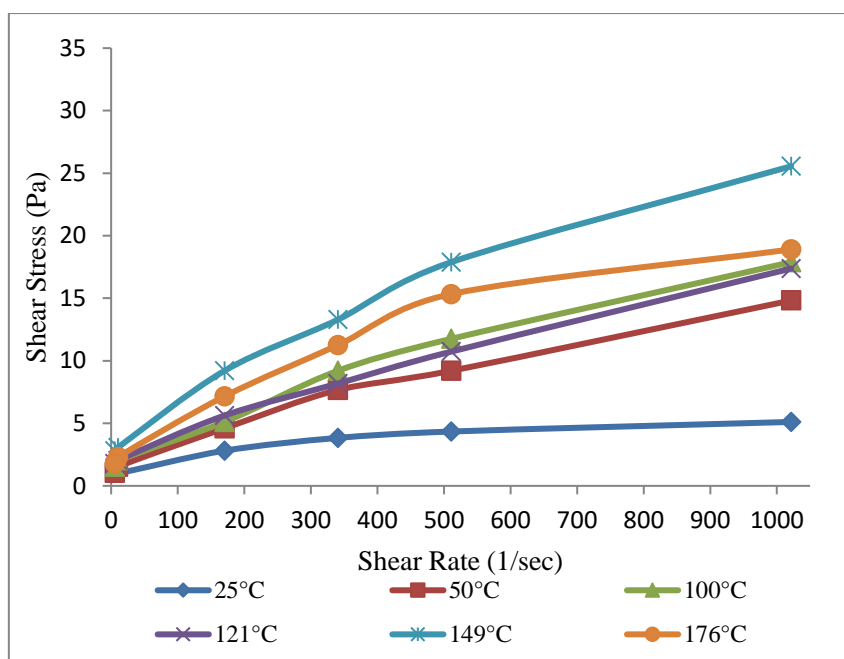
Οι πολφοί που χαρακτηρίζονται από το μοντέλο Herschel –Bulkley είναι αυτοί του δείγματος 3 σε σχεδόν σε όλες τις θερμοκρασίες και οι πολφοί των δειγμάτων Α και C σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C. Ο δείκτης συνάφειας (K) εκφράζει τη συνεκτικότητα του αιωρήματος (Luckham and Rossi, 1999), και όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τόσο πιο ισχυροί είναι οι δεσμοί μεταξύ των αργιλικών σωματιδίων (Morariu et al., 2009). Στην παρούσα εργασία ο δείκτης συνάφειας κυμαίνεται από 0.03 – 0.49, με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται στον πολφό του δείγματος Α, στο οποίο με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει παρατηρείται αύξηση του K. Όλοι οι πολφοί εμφανίζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά ροής με τιμές του δείκτη συμπεριφοράς ροής (n) να κυμαίνονται από 0.67-0.89.

Αναφορικά με το ρόλο της θερμοκρασίας στις ρεολογικές ιδιότητες, συγκρίνοντας τη διατμητική τάση σε χαμηλούς και υψηλούς ρυθμούς διάτμησης είναι φανερό ότι σε χαμηλούς ρυθμούς εμφανίζονται μεγαλύτερες τιμές του φαινόμενου ιξώδους, όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, για κάποιο ρυθμό διάτμησης. Η συμπεριφορά αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στη μικροδομή των αργιλικών κρυστάλλων και στη δημιουργία πηκτωμάτων των μπεντονιτικών αιωρημάτων, τα οποία σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης διασπώνται, ενώ σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης γίνονται πιο συνεκτικά και δημιουργούν ένα καλά συνδεδεμένο δίκτυο δομής στο υδατικό περιβάλλον του αιωρήματος.

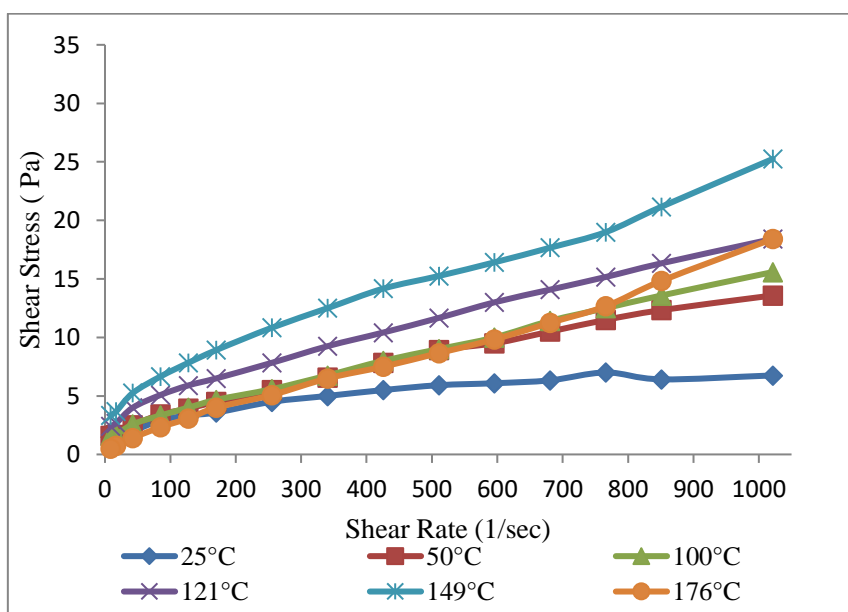
Σύμφωνα με τον Van Olphen (1964) η δημιουργία πηκτώματος των μπεντονιτικών σωματιδίων διέπεται από ηλεκτρικές δυνάμεις και όσο ο ρυθμός διάτμησης μειώνεται οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις διαδραματίζουν πιο διακεκριμένο ρόλο και επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες σε μεγαλύτερη έκταση.

Τα επιλεγμένα αποτελέσματα των ρεολογικών μοντέλων με την χρήση της MatLab και του προγράμματος Fitting_Model παρατίθενται στο **Παράρτημα Α**. Εκτός των δειγμάτων Α και AK1.2, όλα τα δείγματα καταρρέουν στους 176°C.

ΔΕΙΓΜΑ 3



Διάγραμμα 6.1(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα 3.

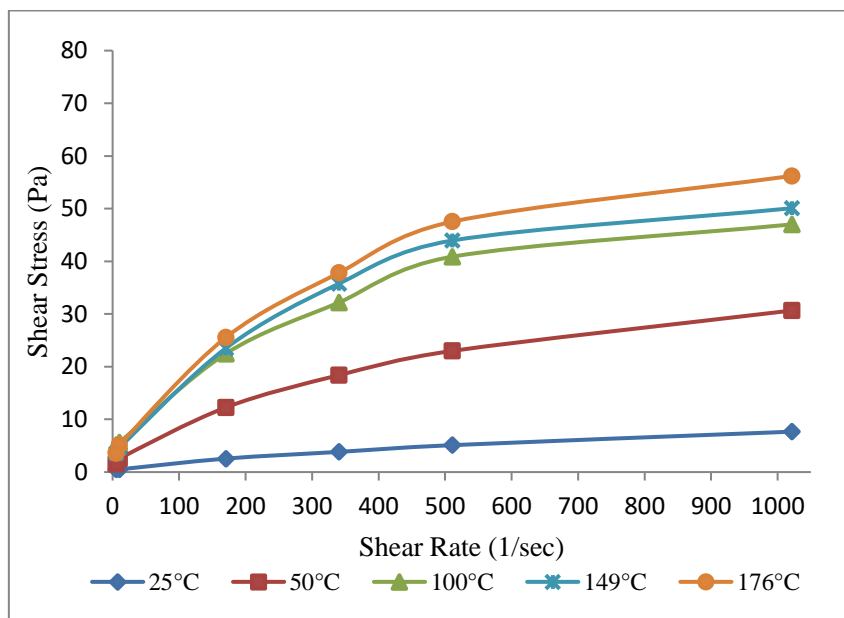


Διάγραμμα 6.1(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα 3.

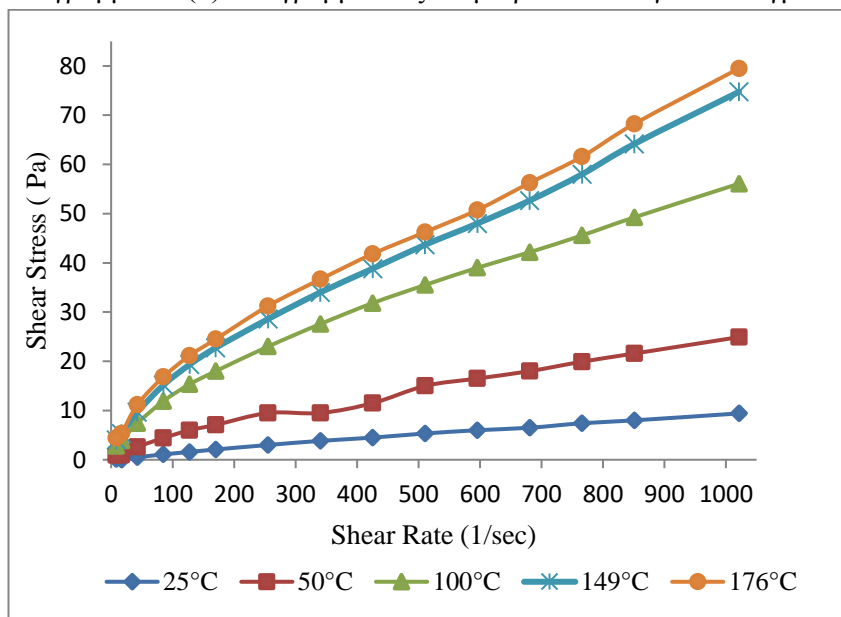
Στους 25 °C τα ρεογράμματα του δείγματος 3 χαρακτηρίζονται καλύτερα από το μοντέλο Power Law και ο δείκτης συμπεριφοράς ροής είναι μικρότερος από την μονάδα, επομένως το δείγμα έχει ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Από τους 50°C έως και τους 149°C η συμπεριφορά του παραμένει σταθερή και είναι τύπου Herschel –Bulkley. Στους 176°C το ρευστό ανταποκρίνεται καλύτερα στο μοντέλο Bingham. Το

μεγαλύτερο ιξώδες εμφανίζεται στους 149 °C ενώ στους 176 °C ο πολφός φαίνεται να καταρρέει.

ΔΕΙΓΜΑ Α



Διάγραμμα 6.2(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα Α.

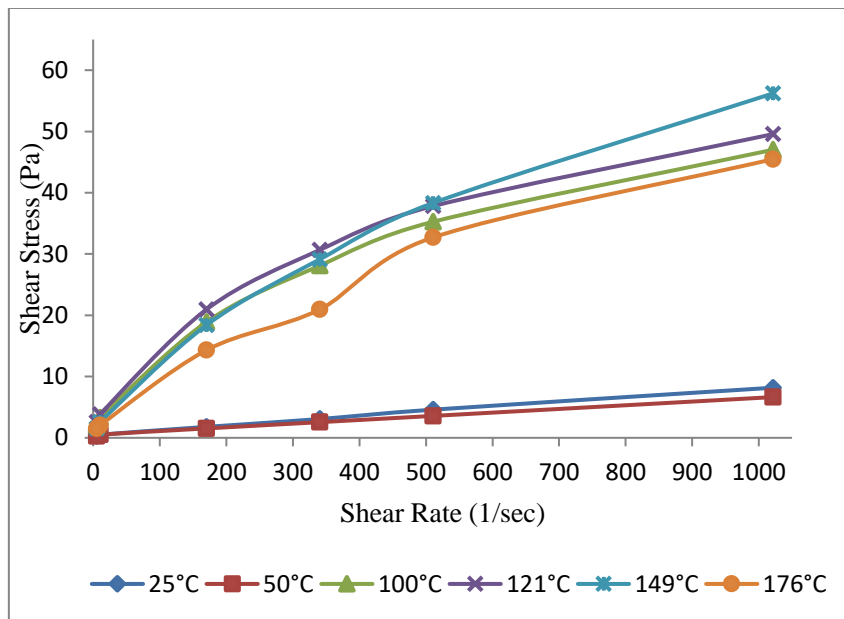


Διάγραμμα 6.2(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα Α.

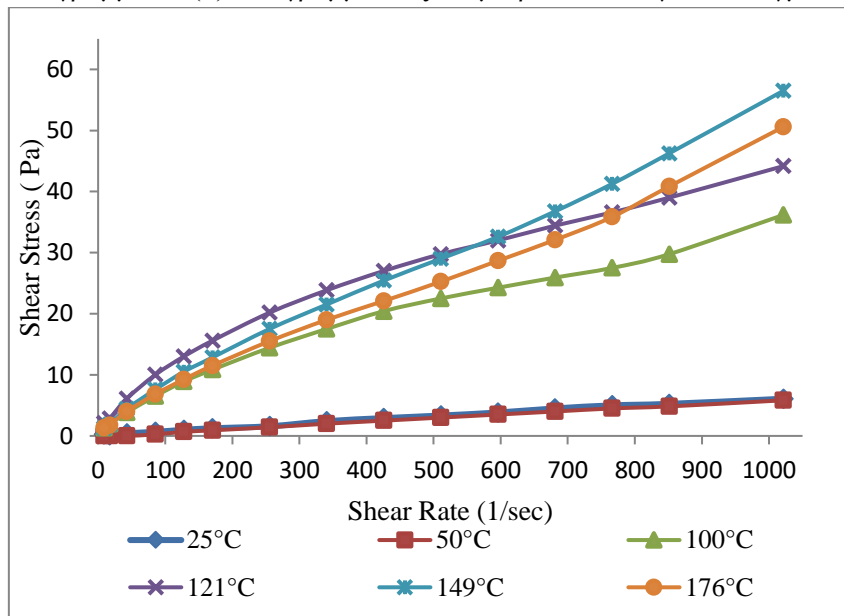
Τα ρεογράμματα του δείγματος Α στους 25°C και στους 50°C προσομοιώνονται με μοντέλο Power Law με δείκτη συμπεριφοράς ροής μικρότερο από την μονάδα, δηλαδή η ροή είναι ψευδοπλαστική. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100°C τα ρεογράμματα προσομοιώνονται καλύτερα με το μοντέλο Herschel –Bulkley, όπου το K και το n

λαμβάνουν τιμές <1 . Επίσης είναι εμφανές ότι τα αιωρήματα επιδέχονται περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας καθώς δεν εμφανίζουν να κατάρρευση.

ΔΕΙΓΜΑ Β



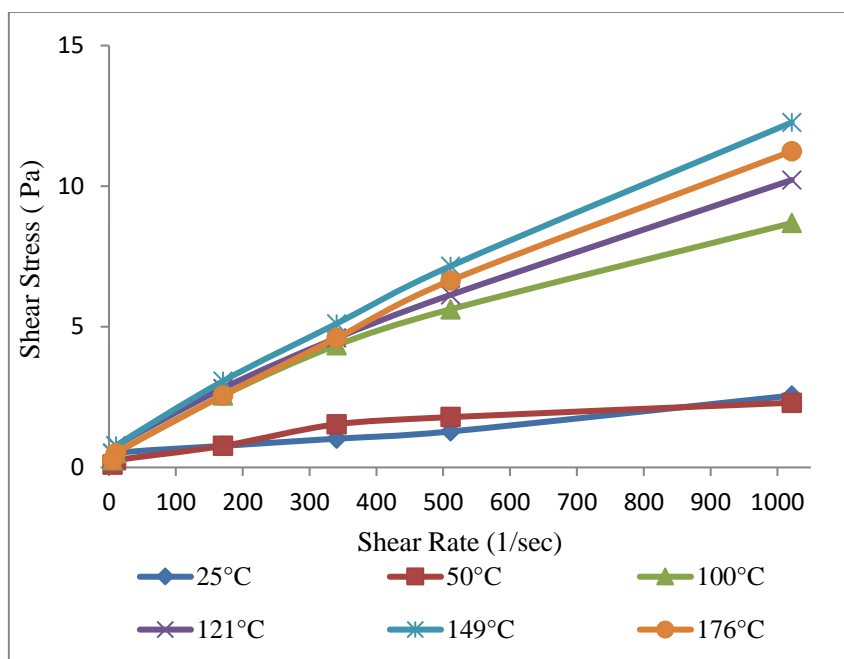
Διάγραμμα 6.3(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα Β.



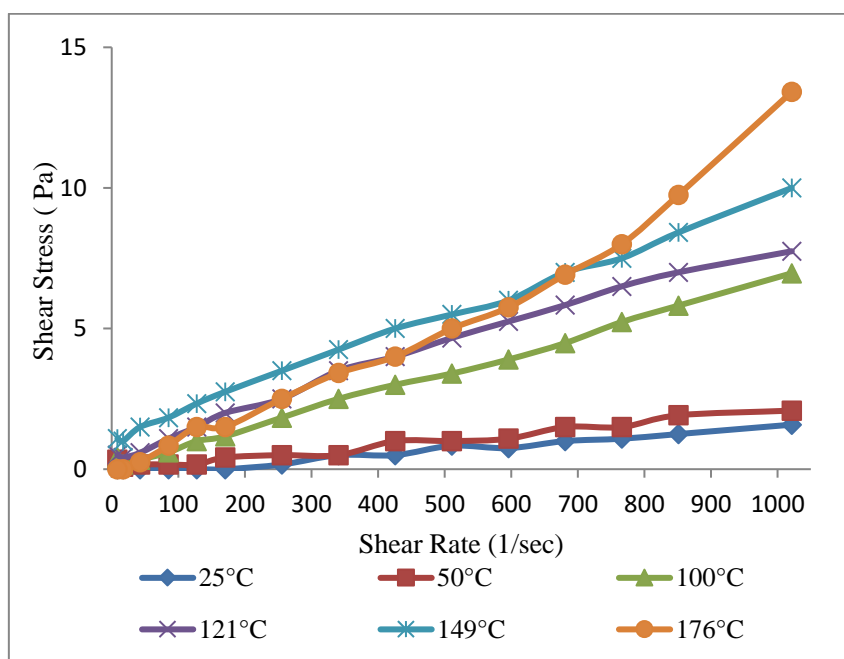
Διάγραμμα 6.3(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα Β.

Από τα ρεογράμματα και των δύο ιξωδομέτρων είναι σαφές ότι η ρεολογική συμπεριφορά του δείγματος Β μεταβάλλεται δραματικά στους 100°C. Διαφαίνεται ότι το ρευστό καταρρέει στους 176°C, όμως είναι εμφανές ότι τα δύο ρεογράμματα διαφέρουν. Στο εύρος θερμοκρασιών 100°C με 176°C το μοντέλο Power Law προσομοιώνει ικανοποιητικά τους πολφούς, ενώ έως τη θερμοκρασία των 50°C το ρευστό συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham.

ΔΕΙΓΜΑ C



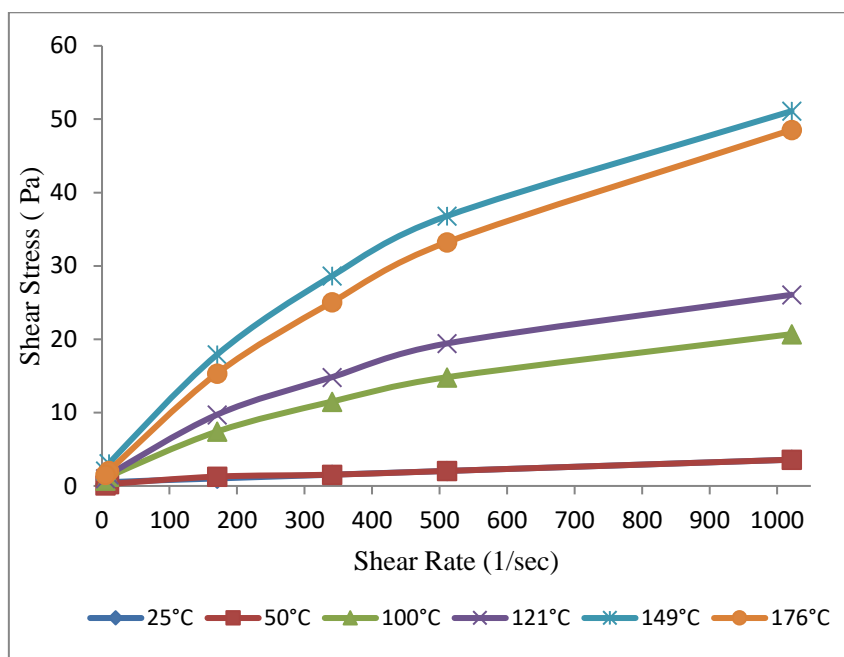
Διάγραμμα 6.4(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα C.



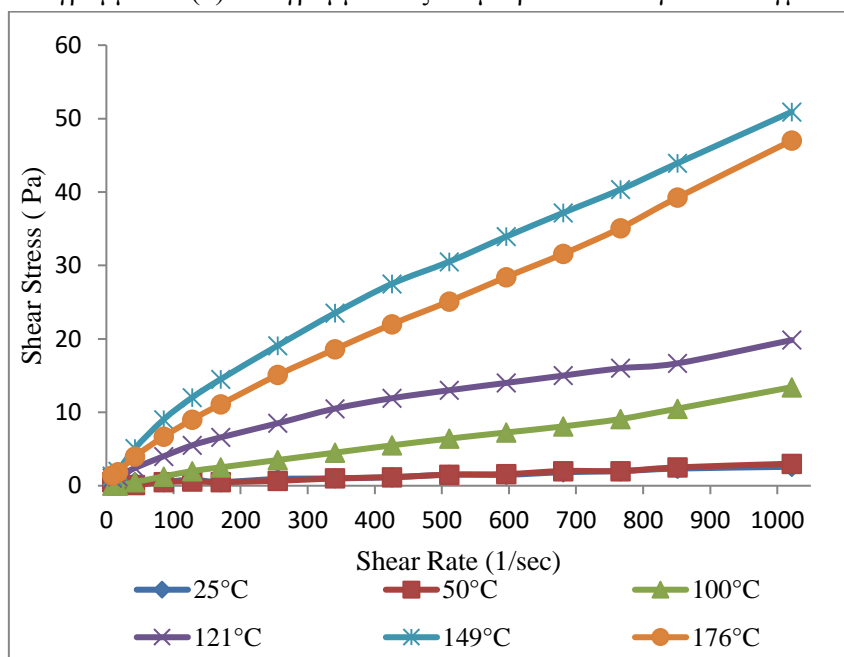
Διάγραμμα 6.4(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα C.

Στο δείγμα C εμφανίζονται και τα τρία ρεολογικά μοντέλα καθώς στους 25°C το ρευστό συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham, από τους 50°C έως 121°C εμφανίζει συμπεριφορά Power Law και στους 149°C και 176°C συμπεριφορά Herschel –Bulkley, όπου και καταρέει. Δεν εμφανίζει μεγάλη διατμητική τάση σε υψηλούς ρυθμούς διατμησης (μέγιστη 13 Pa).

ΔΕΙΓΜΑ D



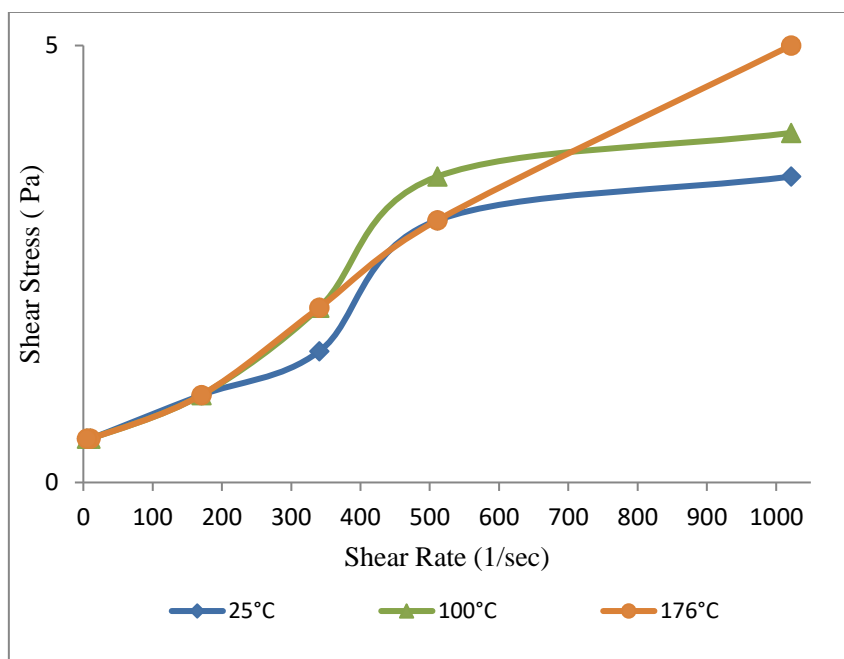
Διάγραμμα 6.5(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα D.



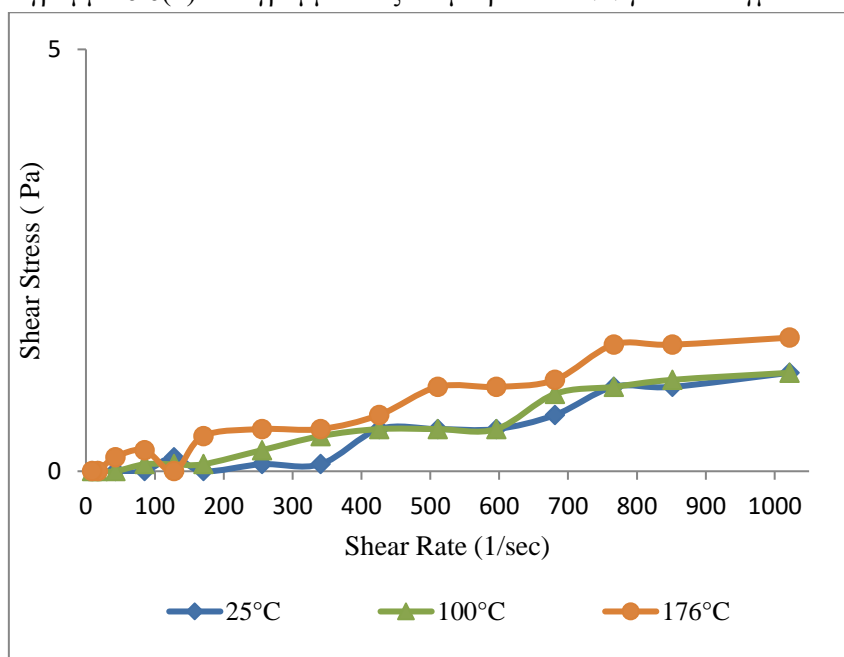
Διάγραμμα 6.5(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα D.

Η ρεολογική συμπεριφορά του δείγματος D προσομοιώνεται από το μοντέλο Power Law σε όλες τις θερμοκρασίες με εξαίρεση τους 25°C όπου η συμπεριφορά του είναι τύπου Bingham. Παρατηρείται αρκετά καλή συσχέτιση των μετρήσεων των 2 οργάνων σε όλες τις θερμοκρασίες.

ΔΕΙΓΜΑ AK1.2



Διάγραμμα 6.6(α): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου FANN για το Δείγμα AK1.2.



Διάγραμμα 6.6(β): Ρεογράμματα ιξωδομέτρου Grace για το Δείγμα AK1.2.

Το δείγμα AK12 έγιναν προσδιορισμοί μόνον σε τρεις θερμοκρασίες. Είναι χαρακτηριστική η μεγάλη αποκλιση των δύο ιξωδομέτρων, η οποία σε ρυθμο διάτμησης 1021 1/sec ανέρχεται σε 50%. Το δείγμα αυτό εμφανίζει εξαιρετικά χαμηλές τιμές διατμητικής τάσης.

Sample	25°C	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C
3	Power Law	H&B	H&B	H&B	H&B	Bingham
A	Power Law	Power Law	H&B		H&B	H&B
B	Bingham	Bingham	Power Law	Power Law	Power Law	Power Law
C	Bingham	Power Law	Power Law	Power Law	H&B	H&B
D	Bingham	Power Law	Power Law	Power Law	Power Law	Power Law
AK12	Power Law		Power Law			Bingham

Πίνακας 6.1: Συγκεντρωτικός πίνακας του ρεολογικού μοντέλου κάθε πολφού σε σχέση με την θερμοκρασία.

6.2 Παράμετροι Ρεολογίας

6.2.1 Φαινόμενο Ιξώδες και Πλαστικό Ιξώδες

Στον πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι υπολογισμοί των ρεολογικών παραμέτρων σύμφωνα με τις μετρήσεις του ιξωδομέτρου Grace και του ιξωδομέτρου Fann. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο A.P.I 13A (1993). Τα διαγράμματα 5.2 έως 5.3 κατασκευάστηκαν για καλύτερη κατανόηση της μεταβολής του φαινομένου και του πλαστικού ιξώδους αντίστοιχα, σε σχέση με την θερμοκρασία και αναλύονται. Επιπλέον, γίνεται μια ποιοτική σύγκριση των αποτελεσμάτων των 2 οργάνων.

Με γνώμονα το ιξώδες στους 25°C, έγινε μια συσχέτιση των δειγμάτων μεταξύ τους. Κατηγοριοποιήθηκαν και τελικώς το δείγμα Α χαρακτηρίζεται ως υψηλού ιξώδους, τα δείγματα Β και 3 μεσαίου ιξώδους και τα δείγματα C, D, AK12 χαμηλού ιξώδους.

Στους 25°C όλοι οι πολφοί παρουσιάζουν φαινόμενο ιξώδες μικρότερο από 10 cP. Το φαινόμενο ιξώδες τον πολφών αυξάνεται με διαφορετικό τρόπο για κάθε υλικό με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ παρατηρείται πτώση στην θερμοκρασία που ο πολφός καταρρέει. Αυτό έρχεται σε αντιπαράθεση με την βασική ρεολογική θεώρηση σύμφωνα με την οποία το ιξώδες μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τους (Vryzas et. al., 2016), που παρατήρησαν παρόμοια συμπεριφορά, η έκθεση των αιωρημάτων σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλεί καλύτερη διασπορά του μπεντονίτη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των μεμονωμένων φυλλαρίων του σμεκτίτη στο αιώρημα.

Οι μεταβολές του ιξώδους μπορεί να οφείλονται στο φορτίο κρυσταλλικής δομής (Christidis et al., 2006). Παρόλα αυτά τα δείγματα που εξετάστηκαν χαρακτηρίζονται όλα από χαμηλό φορτίο. Άλλοι παράγοντες είναι οι προσμίξεις που υπάρχουν στους μπεντονίτες. Τα δείγματα A, B, C, D, έχουν παρόμοια ορυκτολογική και χημική σύσταση με μικρές διακυμάνσεις. Ωστόσο, στο δείγμα C παρατηρήθηκε παρουσία σιδηρίτη και είναι πιθανό το χαμηλό φαινόμενο ιξώδες που εμφανίζει να οφείλεται στην ορυκτό αυτό. Μια άλλη παράμετρος που καθορίζει το ιξώδες είναι το ποσοστό του σμεκτίτη που περιέχει το κάθε δείγμα. Τα δείγματα με χαμηλό ιξώδες C και D έχουν μικρότερη περιεκτικότητα από τα άλλα δείγματα όμως η διαφορά τους δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να εξηγήσει τη μεγάλη διαφορά στις ρεολογικές ιδιότητες τους. Επιπλέον το δείγμα AK1.2 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σμεκτίτη από όλα τα δείγματα και παρόλα αυτά το ιξώδες του είναι το πιο χαμηλό συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Όσον αναφορά στον τύπο του σμεκτίτη η συμπεριφορά των αργιλικών αιωρημάτων των νατριούχων και των ασβεστούχων σε υψηλές θερμοκρασίες είναι διαφορετική.

Το σχήμα και το μέγεθος των κρυστάλλων του σμεκτίτη μπορεί να επηρεάζει στην διαφορετική ρεολογική συμπεριφορά των δειγμάτων. Στην παρούσα εργασία δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός του μεγέθους και του σχήματος των κρυστάλλων του σμεκτίτη στα διάφορα δείγματα.

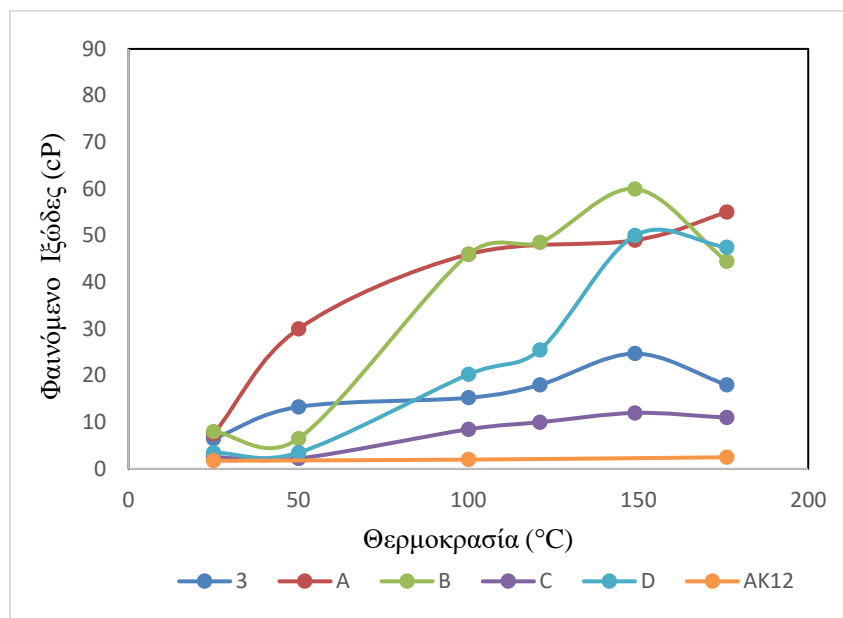
Όσον αφορά στο πλαστικό ιξώδες υπάρχουν αρκετές αποκλίσεις μεταξύ των δύο οργάνων. Το πλαστικό ιξώδες είναι ευαίσθητο στο ποσοστό των στερεών του πολφού, και η τιμή του μπορεί να μειωθεί με αραίωση του πολφού. Χαμηλό πλαστικό ιξώδες υποδεικνυεί ότι η λάσπη είναι ικανή για ταχεία διατρηση, λόγω του χαμηλού ιξώδους της λάσπης που εξέρχεται από το κοπτικό άκρο. Υψηλές τιμές πλαστικού ιξώδους προκαλούνται από ένα παχυρευστο ρευστό και από την περισσεια που μπορεί να έχει σε κολλοειδή στερεά (www.glossary.oilfield.slb.com).

		Ιξωδόμετρο GRACE						Ιξωδόμετρο FANN					
Samples	Rheological properties	Temperatures						Temperatures					
		25°C	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C	25°C	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C
3	Apparent Viscosity (cP)	6.50	13.29	15.25	18.02	24.71	18.02	5	17.5	14.5	17	25	18.5
	Plastic Viscosity (cP)	1.41	9.13	12.88	13.21	19.57	19.08	1.5	12	11	13	15	7
A	Apparent Viscosity (cP)	9.21	24.38	54.88	-	73.14	77.79	7.50	30.00	46.00	-	49.00	55.00
	Plastic Viscosity (cP)	7.98	19.41	40.24	-	61.15	65.07	5.00	15.00	12.00	-	12.00	17.00
B	Apparent Viscosity (cP)	5.95	5.71	35.39	43.22	55.28	49.49	8.00	6.50	46.00	48.50	60.00	44.50
	Plastic Viscosity (cP)	5.38	5.54	26.74	28.21	53.82	49.58	7.00	6.00	23.00	23.00	45.00	25.00
C	Apparent Viscosity (cP)	1.55	2.04	6.82	7.58	9.78	13.13	2.50	2.25	8.50	10.00	12.00	11
	Plastic Viscosity (cP)	1.47	2.12	6.98	6.03	8.81	16.47	2.50	1.00	6.00	8.00	10.00	9
D	Apparent Viscosity (cP)	2.53	2.94	13.13	19.41	49.82	45.99	3.50	3.50	20.25	25.50	50.00	47.50
	Plastic Viscosity (cP)	2.12	2.94	13.70	13.05	39.95	42.89	3.00	3.00	11.50	13.00	28.00	30.00
AK12	Apparent Viscosity (cP)	1.14	-	1.14	-	-	1.55	1.75	-	2.00	-	-	2.50
	Plastic Viscosity (cP)	1.30	-	1.28	-	-	2.10	0.50	-	0.50	-	-	2.00

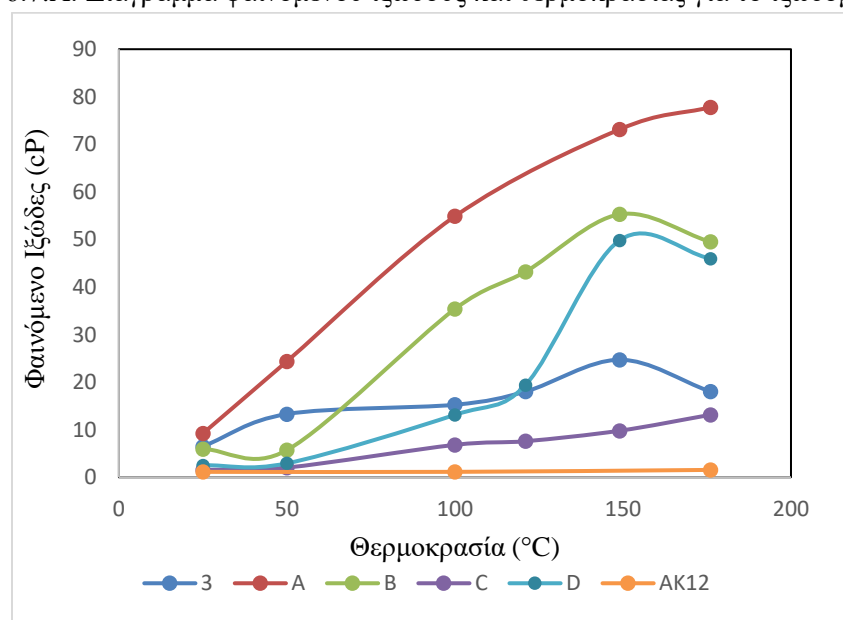
Πίνακας 6.2 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων υπολογισμού φαινομένου και πλαστικού ιξώδους για τα δύο ιξωδόμετρα.

Samples	Rheological properties	Temperatures
---------	------------------------	--------------

		25°C	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C
3	Apparent Viscosity (cp)	6.50	13.29	15.25	18.02	24.71	18.02
	Plastic Viscosity (cp)	1.41	9.13	12.88	13.21	19.57	19.08
A	Apparent Viscosity (cp)	9.21	24.38	54.88	-	73.14	77.79
	Plastic Viscosity (cp)	7.98	19.41	40.24	-	61.15	65.07
B	Apparent Viscosity (cp)	5.95	5.71	35.39	43.22	55.28	49.49
	Plastic Viscosity (cp)	5.38	5.54	26.74	28.21	53.82	49.58
C	Apparent Viscosity (cp)	1.55	2.04	6.82	7.58	9.78	13.13
	Plastic Viscosity (cp)	1.47	2.12	6.98	6.03	8.81	16.47
D	Apparent Viscosity (cp)	2.53	2.94	13.13	19.41	49.82	45.99
	Plastic Viscosity (cp)	2.12	2.94	13.70	13.05	39.95	42.89
AK12	Apparent Viscosity (cp)	1.14	-	1.14	-	-	1.55
	Plastic Viscosity (cp)	1.30	-	1.28	-	-	2.10



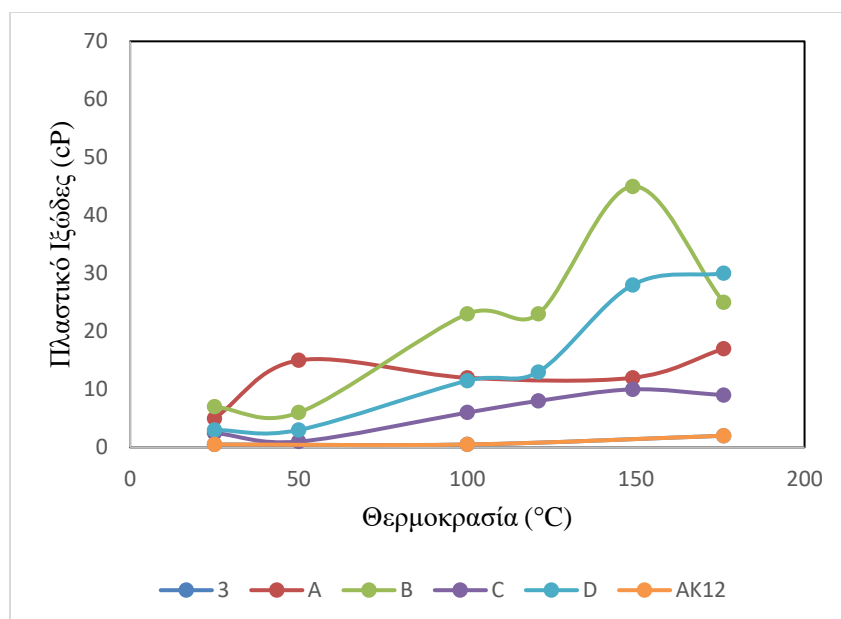
Διάγραμμα 6.7.A: Διάγραμμα φαινόμενου ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο FANN.



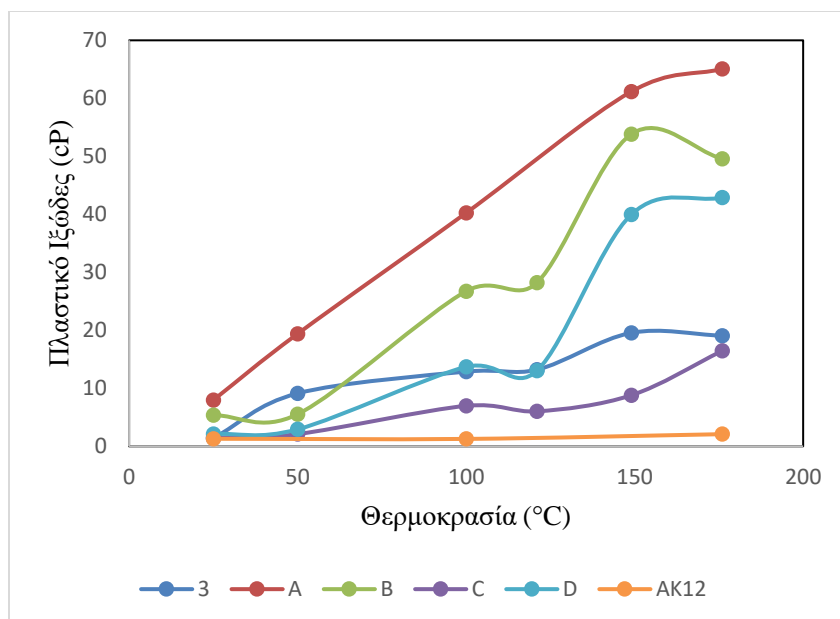
Διάγραμμα 6.7.B: Διάγραμμα φαινόμενου ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο Grace.

Στα παραπάνω διαγράμματα γίνεται αναπαράσταση την μεταβολής του φαινομενικού ιξώδους κάθε δείγματος με την αύξηση της θερμοκρασίας στα διαφορετικά ιξωδόμετρα. Παρατηρούνται

αρκετές διαφορές. Αναλυτικότερα, για το δείγμα 3, το δείγμα C, το δείγμα AK1.2 τα αποτελέσματα δεν εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις. Όσον αφορά στο δείγμα A, στο ιξωδόμετρο Grace το φαινόμενο ιξώδες αυξάνεται βαθμιαία με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στο Fann από τους 100°C έως τους 176°C αυξάνεται ελαχιστα. Το φαινόμενο ιξώδες του δείγματος A στους 176°C που προσδιορίζεται από το ιξωδόμετρο Grace είναι 77 cP ενώ αυτό που προσδιορίζεται από το ιξωδόμετρο Fann είναι 55 cP. Αντίθετα, στο δείγμα B το ιξωδόμετρο Fann δίνει υψηλότερες τιμές φαινομένου ιξώδους κυρίως στους 100°C.



Διάγραμμα 6.8.A: Διάγραμμα πλαστικού ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο FANN.



Διάγραμμα 6.8.B: Διάγραμμα πλαστικού ιξώδους και θερμοκρασίας για το ιξωδόμετρο Grace.

Στην περίπτωση του πλαστικού ιξώδους τα αποτελέσματα στους 176°C κυρίως παρουσιάζουν αρκετες διαφοροποιήσεις. Αναλυτικότερα η τιμή του πλαστικού ιξώδους που προσδιορίστηκε με το ιξωδόμετρο Fann είναι περίπου 20 cP μικρότερη αυτή που προσδιορίστηκε με το ιξωδόμετρο από το Grace. Το ίδιο παρατηρείται στους 149°C και στους 100°C. Η συμπεριφορά των δειγμάτων παραμένει παρόμοια, και παρά την μεγάλη απόκλιση στις τιμές, το πλαστικό ιξώδες αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

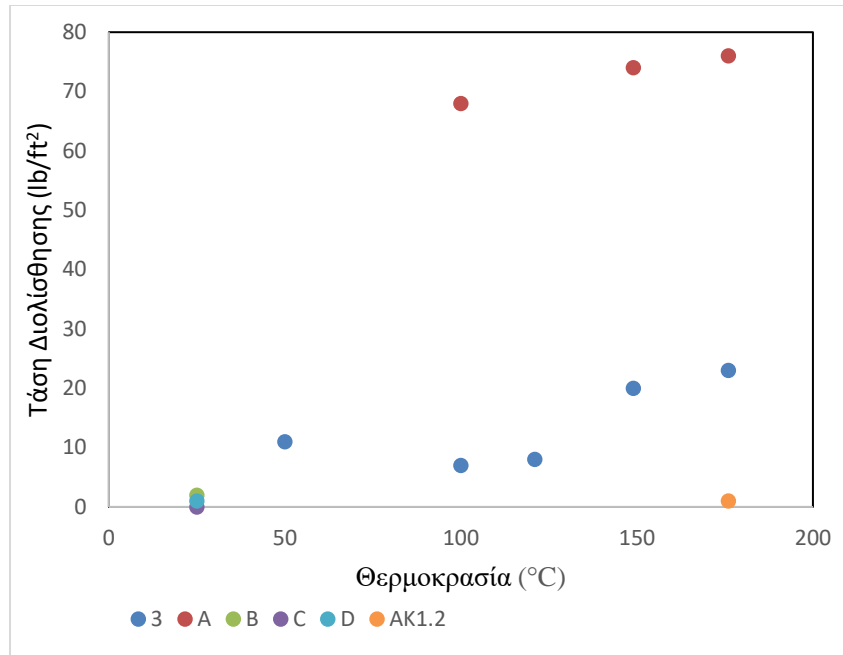
6.2.2 Τάση Διολίσθησης

Ο προσδιορισμός της μεταβολής της τάσης διολίσθησης σε σχέση με την θερμοκρασία είναι αρκετα σημαντικός παράγοντας κυρίως για την βιομηχανία των γεωτρήσεων, ώστε να κατανοηθούν καλύτερα οι περιπλοκές ρεολογικές συμπεριφορές των ρευστών αλλά και η ικανότητα του ρευστού να μεταφέρει τα θραύσματα στην επιφάνεια.

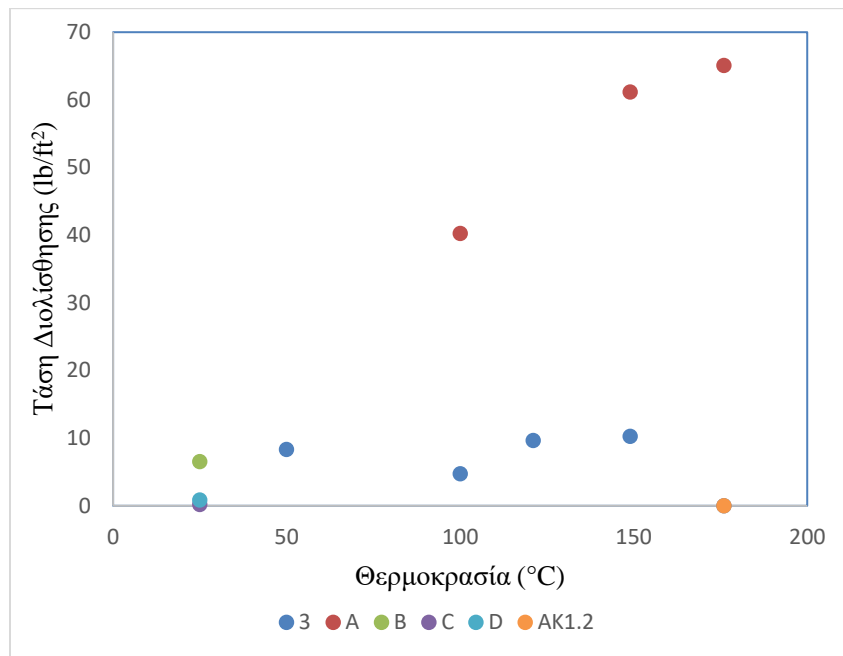
		Ιξωδόμετρο Grace						Ιξωδόμετρο Fann					
Sample	Rheological parameters	25°C	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C	25°C	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C
3	Yield Point YP/PV		8.32	4.73	9.62	10.27	0.00		11.00	7.00	8.00	20.00	23.00
			4.55	0.54	0.27	0.38	0.00		4.58	3.18	3.08	6.67	16.43
A	Yield Point YP/PV			40.24		61.15	65.07			68.00		74.00	76.00
				3.67		4.18	4.18			7.39		7.55	6.91
B	Yield Point YP/PV	6.52						2.00					
		6.06						1.43					
C	Yield Point YP/PV	0.16				1.96	0.00	0.00				4.00	4.00
		0.55				0.22	0.00	0.00				4.00	4.94
D	Yield Point YP/PV	0.82						1.00					
		1.92						1.67					
AK1.2	Yield Point YP/PV						0.00						1.00
							0.00						21.07
Bingham						Herschel- Buckley							

Πίνακας 6.3 : Τάση διολίσθηση των δειγμάτων και λόγος YP/PV.

Η τάση διολίσθησης σχετίζεται με τις δυνάμεις Van der Waals που προάγουν το σχηματισμό συσσωματωμάτων και προκαλούν αντίσταση στην ροή (Vryzas et al, 2016) και επηρεάζεται από το ηλεκτροχημικό περιβάλλον. Η αναλογία του ορίου διαρροής στο πλαστικό ιξώδες (γνωστή ως αναλογία YP / PV) είναι ένα μέτρο της ψευδοπλαστικότητας: όσο υψηλότερη είναι η αναλογία όσο μεγαλύτερη είναι ψευδοπλαστική συμπεριφορά (shear thinning) του ρευστού (Caeen, 2011). Τάση διολίσθησης εμφανίσουν τα δείγματα που ανταποκρίνονται στα μοντέλα Bingham και Herschel-Buckley. Αν θέλουμε να είμαστε ακριβείς, όσο αναφορά το μοντέλο Power Law η παραμετρός K αντιστοιχεί περίπου στην τάση διολίσθησης (Caeen, 2011), όμως οι τιμές σε lb/ft², είναι σχεδόν αμελητέες και δεν θα βοηθήσουν στην σύγκριση των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 6.9.A: Τάση διολίσθησης σε σχέση με την θερμοκρασία Ιξωδόμετρο Fann.



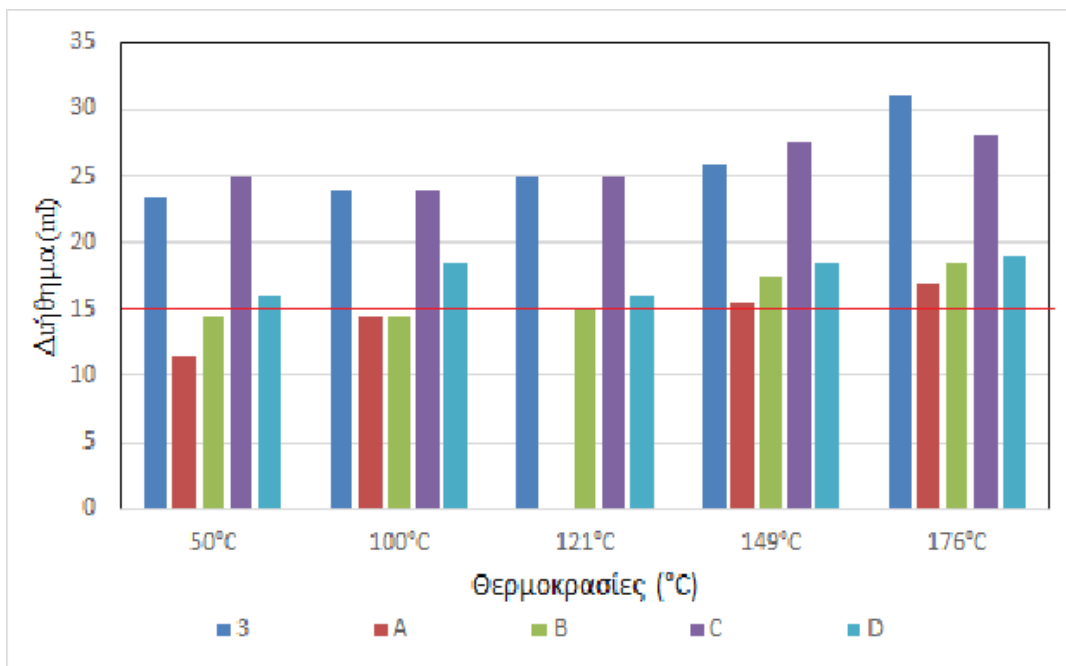
Διάγραμμα 6.9.B: Τάση διολίσθησης σε σχέση με την θερμοκρασία Ιξωδόμετρο Grace

6.3 Αποτελέσματα Διήθησης

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5. Η διαδικασία μέτρησης του όγκου του Διηθήματος έγινε με την απλή φιλτρόπρεσα Α.Ρ.Ι.. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4 η πειραματική διαδικασία αποτελεί ένα ποιοτικό έλεγχο και δεν προσομοιάζει την συνθήκες των γεωτρήσεων. Για το δείγμα ΑΚ12 η απώλεια ρευστού είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα. Είναι φανερό ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η απώλεια ρευστού αυξάνεται. Επομένως είναι απαραίτητη η προσθήκη καποιου υλικού, ίσως λιγνίτη για να βελτιωθούν οι διηθητικές ιδιότητες του πολφού.

	Temperature				
Sample	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C
3	23.5	24	25	26	31
A	11.5	14.5		15.5	17
B	14.5	14.5	15	17.5	18.5
C	25	24	25	27.5	28
D	16	18.5	16	18.5	19

Πίνακας 6.5: Απώλεια διήθησης των πολφών των δειγμάτων μπεντονίτη στις διάφορες θερμοκρασίες δυναμικής γήρανσης.

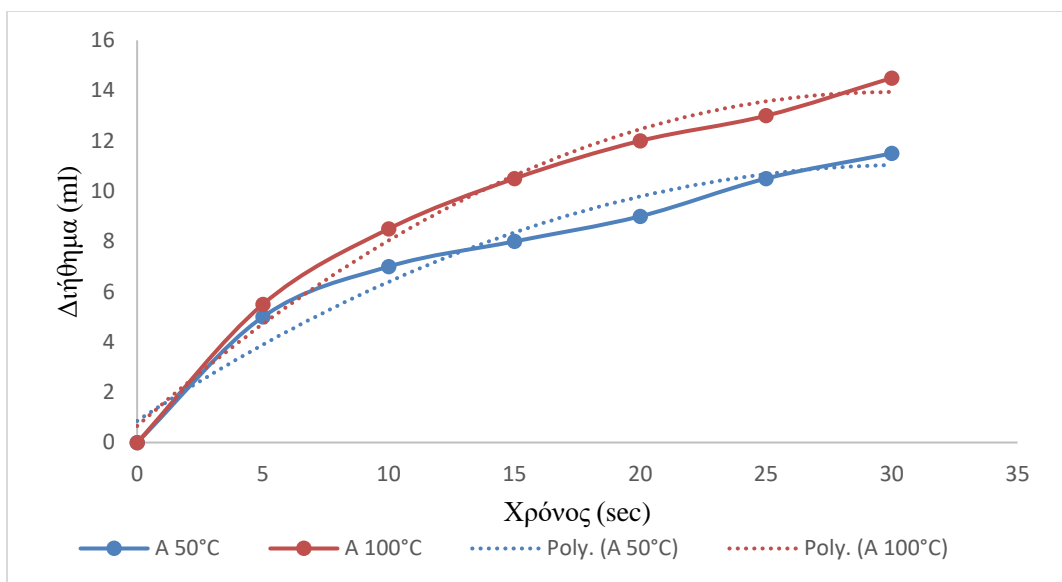


Διάγραμμα 6.10 : Ιστόγραμμα απώλειας διηθήματος κάθε υλικού σε συνάρτηση με την θερμοκρασία δυναμικής γήρανσης

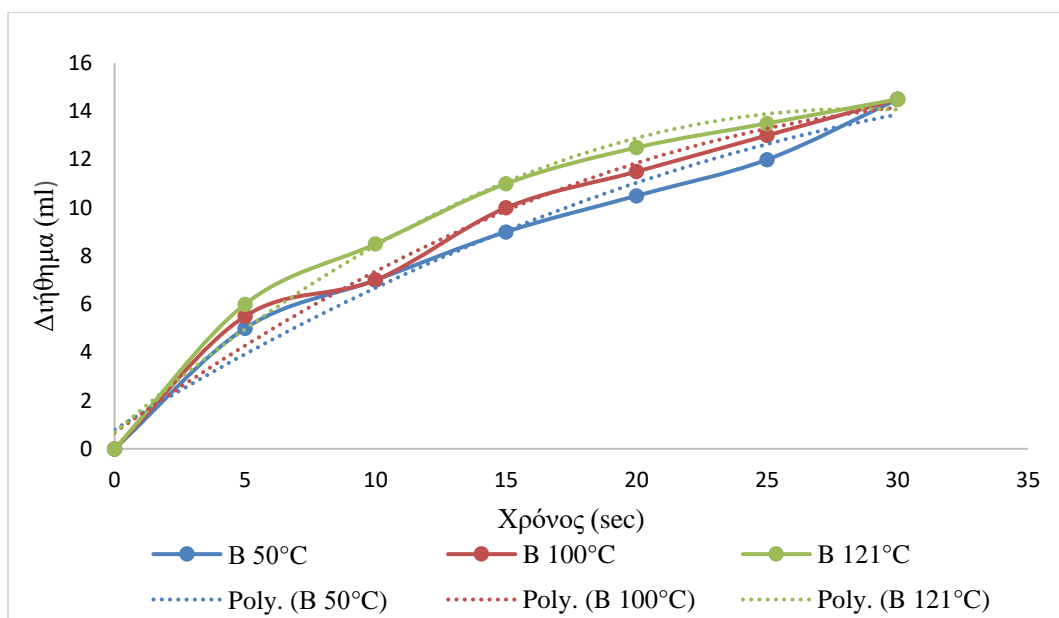
Σύμφωνα με το πρότυπο API 13A όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, ο επιτρεπτός όγκος διηθήματος είναι 15ml. Από τις δοκιμές προκύπτει ότι τα περισσότερα δείγματα δεν είναι κατάλληλα για βιομηχανική εφαρμογή.

Τα δείγματα A στους 50°C και 100°C και B στους 50 °C, 100°C και 121°C είναι τα μόνα που πληρούν τις προϋποθέσεις, αλλά παρόλα αυτά οι τιμές απώλειας διήθησης είναι πολύ κοντά στα επιτρεπτά όρια. Τα διαγράμματα 6.11.A και 6.11.B παρουσιάζουν την απώλεια διήθησης των των ρευστών A και B που πληρούν τις προϋποθέσεις σε σχέση με τον χρόνο. Η απώλεια ρευστού είναι μεγάλη τα πρώτα 10 λεπτά της διήθησης, αλλά με την πάροδο του χρόνου η απώλεια ρευστού μειώνεται. Τέλος τα υμένια (filter cake) που δημιούργησαν τα δείγματα ήταν όλα μικρότερα από 5 mm (χιλιοστά).

Εάν τα δείγματα αντιπροσώπευαν βιομηχανικούς πολφούς (6.42% περιεκτικότητα σε στερεά), απώλεια διηθήματος θα ήταν μικρότερη. Στην περίπτωση αυτή ο πολφός θα ήταν πιο πυκνός και το υμένιο θα είχε μεγαλύτερο πάχος.



Διάγραμμα 6.11.A: Απώλεια διηθήματος του δείγματος Α σε σχέση με τον χρόνο διήθησης.



Διάγραμμα 6.11.B: Απώλεια διηθήματος του δείγματος Β σε σχέση με τον χρόνο διήθησης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια προσδιορισμού του ρεολογικού προφίλ των μπεντονιτικών πολφών κάτω από την επίδραση διάφορων θερμοκρασιών (25°C - 176°C) και συγκεκριμένης πίεσης. Πραγματοποιήθηκε εκτεταμένος χαρακτηρισμός των δειγμάτων με στόχο να προσδιοριστούν τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά που πιθανώς προκαλούν τη διαφορετική συμπεριφορά των δειγμάτων. Μελετήθηκαν επίσης και συγκεκριμένες ιδιότητες των σμεκτιτών όπως είναι το φορτίο κρυσταλλικής δομής, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο και υποβλήθηκαν σε δυναμική γήρανση. Μελετήθηκαν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των πολφών στο ιξωδόμετρο Fann σε ρυθμούς διάτμησης 1021 sec^{-1} , 510 sec^{-1} , 340 sec^{-1} , 170 sec^{-1} , 10 sec^{-1} , 5 sec^{-1} και σε ιξωδόμετρο Grace σε εύρος ρυθμού διάτμησης από 1021 sec^{-1} έως τις 5 sec^{-1} για αναλυτικότερο έλεγχο.

Από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων προκύπτουν πολλά κοινά στοιχεία. Όλα τα δείγματα έχουν χαμηλό φορτίο κρυσταλλικής δομής και είναι μοντομιλλονιτικά, (εκτός του δείγματος 3 που ο σμεκτίτης του είναι εκτορίτης) έχουν μέτριο προς υψηλό ποσοστό σμεκτίτη και υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Οι ορυκτολογικές και χημικές συστάσεις τους είναι παρόμοιες.

Όλα τα δείγματα εμφάνισαν και τα τρία ρεολογικά μοντέλα που εξετάστηκαν (Bingham, Power Law και Herschel-Buckley) σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα δείγματα που ανταποκρίθηκαν καλύτερα στο μοντέλο Power Law και Herschel-Buckley παρουσίασαν ψευδοπλαστική συμπεριφορά.

Από τα ρεογράμματα είναι εμφανές ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το φαινόμενο ιξώδες των πολφών σε υψηλές στροφές επηρεάζεται λιγότερο από το ιξώδες σε χαμηλές στροφές και αυτό μπορεί να οφείλεται στην δομή πηκτώματος που δημιουργούν οι πολφοί μπεντονίτη σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Σε υψηλούς ρυθμούς η δομή πηκτώματος διαλύεται. Παρόλα αυτά το φαινόμενο ιξώδες επηρεάζεται αρκετά με την επίδραση της θερμοκρασίας και μάλιστα αυξάνει.

Από τον υπολογισμό του φαινομένου ιξώδους στις 600 στροφές/ λεπτό προέκυψε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και το φαινόμενο ιξώδες ενώ παρατηρείται μικρή μείωση στην θερμοκρασία στην οποία το ρευστό καταρρέει. Η κρίσιμη θερμοκρασία που το ρευστό

καταρρέει γίνεται αντιληπτή με την πτώση της διατμητικής τάσης και είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια του σμεκτίτη δεν ενυδατώνονται επαρκώς.

Οι ρεολογικές ιδιότητες των δειγμάτων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το χρονικό διάστημα που εφαρμόστηκε σε αυτά διατμητική τάση. Οι μετρήσεις επομένως είναι πιθανό να έχουν αποκλίσεις καθώς όταν ένα δείγμα μετρήθηκε στο ένα ιξωδόμετρο και υπέστη διάτμησης και στην συνέχεια μετρήθηκε στο δεύτερο όργανο οι τιμές που θα λαμβάνονται θα επηρεάζονται λόγω της θιξοτροπικής συμπεριφοράς του.

Μια άτυπη κατάταξη των δειγμάτων μεταξύ τους από τα υψηλότερο στο χαμηλότερο ιξώδες θα ήταν:

- Υψηλό ιξώδες: Δείγμα Α.
- Μέτριο προς Υψηλό ιξώδες: Δείγμα 3 και Δείγμα Β.
- Χαμηλό Ιξώδες: Δείγμα D, Δείγμα C και Δείγμα AK1.2.

Δείγμα Α. Εμφανίζει το υψηλότερο ιξώδες και στην θερμοκρασία 176°C δεν καταρρέει όπως τα υπόλοιπα. Έχει την μεγαλύτερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα από όλα τα δείγματα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε ότι δημιουργεί πολύ πηκτή δομή, και ως ρευστό γεώτρησης δεν είναι κατάλληλο πάρα μόνο με την προσθήκη πρόσθετων που θα διασπάσουν το πήκτωμα. Όσο αφορά την απώλεια διηθήματος ανταποκρίνεται στο πρότυπο API, όμως συνίσταται η προσθήκη πρόσθετων διότι είναι πολύ κοντά στα αποδεκτά όρια.

Δείγμα 3. Το δείγμα 3 εμφανίζει το δεύτερο μεγαλύτερο φαινόμενο ιξώδες στις χαμηλές στροφές. Η κύρια διαφορά του από τα άλλα δείγματα είναι ότι αποτελείται από τριοκταεδρικό σμεκτίτη (εκτορίτης) στο μεγαλύτερο ποσοστό του. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του είναι μεγάλη (82meq/100), μπορεί όμως να οφείλεται εν μέρει στην παρουσία του ζεόλιθου βαϊρακίτη.

Δείγμα Β. Χαρακτηρίζεται από μέτριο προς υψηλό ιξώδες. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 100°C. η συμπεριφορά του αλλάζει ραγδαία, ιδιαίτερα στις χαμηλές στροφές. Έχει 5% περισσότερο σμεκτίτη αλλά μικρότερη ιοντοανταλλακτική ικανότητα από το δείγμα Α.

Από τα δείγματα που έχουν χαμηλό ιξώδες το δείγμα D εμφανίζει υψηλότερο ιξώδες στις χαμηλές στροφές. Έχει μικρότερο ποσοστό σε σμεκτίτη από τα άλλα δείγματα καθώς και ένα ποσοστό 12% χαλαζία, που είναι πιθανό να χειροτερεύει τις ρεολογικές του ιδιότητες. Η ιοντοανταλλακτική

ικανότητα του είναι μικρότερη από τα υπόλοιπα δείγματα, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε σμεκτίτη.

Το δείγμα C εμφανίζει χειρότερη ρεολογική συμπεριφορά και είναι πιθανό η παρουσία σιδηρίτη σε συνδυασμό με το μικρότερο ποσοστό σμεκτιτική συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα να είναι καθοριστικοί παράγοντες για την ασθενή ρεολογική του συμπεριφορά.

Το δείγμα AK1.2 εμφανίζει πολύ χαμηλό ιξώδες και παρόλο που έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σμεκτίτη, όλος ο σμεκτίτης είναι ασβεστούχος.

Σύμφωνα με τον Guven, (1992) υπάρχουν σημαντικοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την συμπεριφορά ενός αιωρήματος και το ιξώδες του όπως είναι

1. Τα χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών σωματιδίων (μορφολογία μέγεθος, ειδική επιφάνεια, ενυδάτωση κ.α)
2. Η δομή του αιωρήματος, οι αλληλεπιδράσεις και η δυναμική των σωματιδίων.

Σχετικά με την *μορφολογία των κρυστάλλων σμεκτίτη*, τα μη σφαιρικά, ελλειψοειδή σωματίδια αυξάνουν το ιξώδες του, ενώ σωματίδια με ινώδες σχήμα θα προσδώσουν μεγαλύτερο ιξώδες στο ρευστό από ότι πεπλατυσμένα. Σωματίδια με σφαιρική μορφή θα έχουν ως απόρροια το ρευστό να εμφανίσει χαμηλότερο ιξώδες. Παρατηρήθηκε ότι το φαινόμενο ιξώδες ενός πολφού με 5% περιεκτικότητα σε στερεά αυξήθηκε απότομα με την μείωση του *μεγέθους των κρυστάλλων* από 2μm στα 0.6μm, ενώ το ιξώδες δε μεταβλήθηκε για σωματίδια μεγαλύτερα από 2μm. Η *επιφάνεια των στερεών σωματιδίων* δημιουργεί αντίσταση ενάντια στη ροή του αιωρήματος. Τα άκαμπτα αλλά λεπτά ελάσματα σμεκτίτη μπορούν εύκολα να προσανατολίζονται από τις δυνάμεις διάτμησης κατά μήκος της κατεύθυνσης της ροής και να μειώσουν την αντίστασή τους στη ροή και ως εκ τούτου, το ιξώδες του αιωρήματος. Οι σμεκτίτες κατά την *ενυδάτωση* τους, παγιδεύουν το νερό στο εσωτερικό τους με αποτέλεσμα να ακινητοποιούν μεγάλες ποσότητες νερού στο αιώρημα και χαλαρώνουν την δυναμική των μορίων του νερού εντός του πεδίου ισχύος των αργίλων.

Συνοπτικά, από τις διαδικασίες χαρακτηρισμού των δειγμάτων που έγιναν, δεν λήφθηκαν οι απαραίτητες απαντήσεις για τις διαφορές στην ρεολογικές τους ιδιότητες. Το φαινόμενο ιξώδες όλων των πολφών αυξάνεται με την θερμοκρασία. Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης αυξάνεται

περισσότερο από ότι σε υψηλούς. Σύμφωνα με τον Alderman (1988), οι ρεολογικές ιδιότητες των αργιλικών αιωρημάτων επηρεάζονται κατά πολύ με τον χρόνο την θερμοκρασία και την διάτμηση που έχουν υποστεί. Τα δείγματα αυτά πρέπει να εξεταστούν περαιτέρω με επιπλέον αναλύσεις των χαρακτηριστικών τους και των ρεολογικών τους ιδιοτήτων τους

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Για την καλύτερη κατανόηση και ερμηνεία των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα μέσα σε μια γεώτρηση προτείνεται :

- Μέτρηση του ιξώδους του πολφού σε κλειστό ιξωδόμετρο, ώστε να μετρηθεί το ιξώδες του στην θερμοκρασία γήρανσης.
- Μέτρηση της απώλειας του διηθήματος σε φιλτρόπρεσσα υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, που προσομοιάζει καλύτερα και την θερμοκρασία και τις πιέσεις σε μια γεώτρηση.
- Δημιουργία πολφού με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στερεά και εφαρμογή εκ νέου των διαδικασιών ώστε να μελετηθούν οι αλλαγές στις ρεολογικές ιδιότητες

Επιπλέον μελέτη χαρακτηρισμός των δειγμάτων μπορεί να γίνει με

- SEM (scanning electron microscope) με το μικροσκόπιο να διαπιστωθεί το σχήμα της επιφάνειάς των κρυστάλλων του μοντμοριλλονίτη.
- Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των σμεκτιτών.

Τέλος, ο αναλυτικός έλεγχος της θιξοτροπίας των δειγμάτων θα δώσει αρκετές απαντήσεις για την ρεολογική τους συμπεριφορά. Επιπλέον η προσθήκη λιγνίτη ή νανοπρόσθετων στα δείγματα που το απαιτούν και η εκ νέου μέτρηση του ιξώδους και της διηθητικής ικανότητας, θα δώσει απαντήσεις για την καταλληλότητα της εφαρμογής τους στην βιομηχανία των γεωτρήσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

Κελεσιδης Β. (2002). *Τεχνική Γεωτρήσεων, Σημειώσεις Εργαστηρίου Ρευστομηχανικής*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κελεσιδης Β., (2004). *Τεχνική Γεωτρήσεων, Σημειώσεις 1^{ου} εργαστηρίου*, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κελεσιδης Β., (2012). *Αβαθείς και ειδικές γεωτρήσεις*. Εκδόσεις Τζιόλα.

Κωστάκης, Γ. (2005). *Γενική Ορυκτολογία. Σημειώσεις Παραδόσεως*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Μακρή, Π. (2011) *Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε μπεντονίτες της Νήσου Μήλου και επίδρασή του σε φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών*. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μιχαλάκης Α., (2004). *Χρήση ελληνικού λιγνίτη για την ρύθμιση των ρεολογικών και διηθητικών χαρακτηριστικών των πολφών γεωτρήσεων*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Στεργιούδης (2007). *Ακτίνες Χ (XRD)*.

Χατζηστάμου Β., (2005). *Χρήση ελληνικών λιγνιτών για την ρύθμιση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των πολφών γεωτρήσεων*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Χρηστίδης Γ., (2012). *ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΙΙ, Σημειώσεις μαθήματος «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα»*.

Διεθνής

A.S.M.E. (2005). *Drilling Fluids Processing Handbook*.

Anderson, S.J., and Sposito, G. (1991). *Cesium –adsorption method for measuring accessible structural surface charge*. Soil Science Society of America journal, Vol 55, pp 1569-1576.

API Specifications 13A, 18th edition. Specification for Drilling Fluid Materials. 2010. Washington, DC: API.

aqueous dispersions. Revue Roumaine de Chimie, 54(11-12), 975–980

Barnes H., Hutton J., Walters K. (1989). *An Introduction to Rheology*. Elsevier.

Barnes H. (1997). *Thixotropy - a review*.

Bergaya, F., and Vayer, M (1997). *CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylene-diamine complex*. Applied Clay Science, Vol.12, pp 275-280.

Bergaya, F., Lagaly, G., and Vayer, M (2006). *Cation and Anion Exchange*. Handbook of Clay Science, pp 979-1001.

Bergman W., Fisher H., (1950). *Bentonite Suspensions*.

Bish, D.M. & Ploetze, M. (2011) *X-ray powder diffraction with emphasis on qualitative and quantitative analysis in industrial mineralogy*. In: Advances in the Characterization of Industrial Minerals (G. Christidis, editor). EMU Notes in Mineralogy, 9. European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, pp. 35–76.

Bland R., Mullen G., Gonzalez Y., (2006). *HTHP drilling fluid challenges* Paper SPE 103731 at IADC/SPE. Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition.

Bland R.G., Baker Hughes INTEQ Drilling Fluids; Waughman R.R., Woodside Energy Ltd.; Tomkins P.G., Halliday W.S., Baker Hughes INTEQ Drilling Fluids; Pessier R.C., Isbell M.R., Hughes Christensen Company.

Bleler R., (1990). *Selecting a drilling fluid*, J. Petr. Techn.

Bourgoyne A.T. Jr., Millheim K.K., Chenevert M.E., Young F.S., (1991). *Applied Drilling Engineering*. SPE Textbook Series, Richardson, TX.

Brandenburg, U., Lagaly, G., 1988. *Rheological Properties of Sodium Montmorillonite Dispersions*. *Applied Clay Science*, Chapter3, pp 263-279.

Brigatti, M.F., Gala ´n, E. & Theng, B.K.G. (2006) Structures and mineralogy of clay minerals. In: Handbook of Clay Science (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 19–86.

Briscoe B.J., Luckhman P.F., Ren S.R. (1994). *The properties of drilling muds at high-pressures and high-temperatures*.

Caenn R., Darley H., Gray G., (2011). *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, sixth edition.

Cheremisinoff, P. (1986). *Encyclopedia of Fluid Mechanics: Slurry Flow Technology*, Vol. 5, Gulf Pub. Co., Houston, TX.

Christidis G. E., Huff W. D., 2009. *Geological Aspects and Genesis of Bentonites*, Elements, Vol. 42, 1-7.

Christidis, G.E., (2011). *EMU Notes in Mineralogy*. Vol. 11.

Christidis, G.E., (2011). *EMU Notes in Mineralogy*. Vol. 9.

Clem G., and Doehler R.W., (1961). *Industrial Applications of Bentonite*. American Colloid Company.

Darley, H.C.H. and Gray, G.R. (1988). *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Houston.

Diment, W.H., Urban, T.C., Sass, J.H., Marshall, B.V., Munroe, R.J., Lachenbruch, A.H., (1975). *Temperatures and heat contents based on conductive transport of heat*. Assessment of Geothermal Resources of the United States.

Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Ylagan, R. & McCarty, D.K. (1998) Semi quantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illite-smectites by thermal analysis and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 83, 1188–1198.

Elward-Berry, J., and Darby, J.B., (1992). *Rheologically Stable, Nontoxic, High Temperature Water-Base Drilling Fluid*. SPE 24589 Paper presented at the 67th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Washington, October 4-7.

Emmerich, K. (2011) Thermal analysis in the characterization and processing of industrial minerals. In: *Advances in the Characterization of Industrial Minerals* (G. Christidis, editor).

Fesharaki, O., Garcia-Romero, E., Cuevas-Gonzalez, J. & Lopez-Martinez, N. (2007). *Clay mineral genesis and chemical evolution in the Miocene sediments of Samosaguas, Madrid Basin, Spain*. *Clay Minerals*.

Fuhua W., Xuechao T., Ruihe W., Mingbo S., Li W., Jianghua L., (2012). *High temperature and high pressure rheological properties of water-based drilling fluids for deep wells*.

Ghadiri M., Chraznowski W., Rohanizadeh R., (2015). *Biomedical Applications of Cationic Clay Minerals*.

Gray, H.C.H., Darley, G.R., (1980). *Composition and properties of oil — well drilling fluids*, Gulf Pub. Co.

Grim, R.E., and Guven, N. (1978). *Bentonites-geology, mineralogy, properties, and uses*. Elsevier, NY.

Herzhaft B., Peysson Y., Institut Français du Pétrole; Isambourg P., Delepoulle A., TotalFina Elf; Toure A., Cenergis.

Karytsas, C., Mendrinos, D., Goldbrunner, J., (2003). *Low Enthalpy geothermal Energy Utilisation Schemes for Greenhouse and District heating at Traianoupolis Evros, Greece*. *Geothermics*, 32, 69-78.

Kelessidis V., Christidis G., Makri P., Hadjistamou V., Tsamantaki C., Michalakis A., Papaniolaou C., Foscolos A., (2007). *Gelation of water-bentonite suspensions at high temperatures and rheological control with lignite addition.*

Kelessidis V., Tsamantaki C., Michalakis A., Christidis G., Makri P., Papaniolaou C., Foscolos A., (2007A). *Greek lignites as additives for controlling filtration properties of water- bentonite suspensions at high temperatures.*

Laird D.A. (2006).

Lefond, S., (1983). *Industrial Minerals and Rocks*, 5th edition.

Luckham F., Sylvia Rossi Paul (1999). *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions.* London.

Luckham, P.F., Rossi, S., (1999). *The colloidal and rheological properties of*

Mewis J., Wagner N. (2008). *Thixotropy.*

Morariu, S., Lamatic, I.E., Bercea, M., (2009). *Rheological behaviour of smectite*

N.J. Alderman N.J., Gavignet A. Guillot D., Maitland G.C., (1988). *High-Temperature, High-Pressure Rheology of Water-Based Muds.*

Neaman, A., Singer, A., (2000). *Rheology of mixed palygorskite-montmorillonite*

Norrish, K. (1954) *The swelling of montmorillonite.* Discussions of the Faraday Society, 18, 120–134. Odom, I.E. (1984) Smectite clay minerals: properties and uses. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A311, 391–409.

Odom, I.E. (1984). *Smectite clay Minerals: properties and uses.* Phil. Trans.R.Soc.London, Vol.25, pp 391-409.

Olphen H., (1963). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry.*

Robert F. Mitchell Stefan Z. Miska (2011). *Fundamentals of Drilling Engineering.* SPE Textbook.

Saito, S. and Sakuma, S., (2000). *Frontier geothermal drilling operations succeed at 500°C BHST,* SPE Drill. & Completion, 15 (3),152 -161.

Saito, S., Sakuma, S., Uchida, T., (1998). *Drilling procedures, techniques and test results for a 3.7 km deep, 500 °C exploration well, Kakkonda, Japan.* Geothermics 27, 573–590.

Schowalter W., (1978). *Mechanics of Non-Newtonian Fluids.*

Schultz G., (1978). *Mixed-layer clay in the Pierre Shale the equivalent rocks, northern great place region*. U.S Geological Survey Professional Paper.

Sonny I., Chow W., Kori M., (2010). *Formulation of Drilling Fluids for High Temperature Well Application Using Sabah Bentonite*.

Streeter V., Wylie E., Bedford K., (1998). *Fluid Mechanics*.

suspensions. Clays and Clay Minerals, Vol. 48, No. 6, 713-715.

U.S Geological Survey of Bulletin, (1986). *Palynology and stratigraphy of Cretaceous and Pleistocene sediments on Long Island, New York - A basis for correlation with New Jersey coastal plain sediments*.

Van Olphen H., (1964). *Internal Mutual Flocculation in clay suspensions*.

Vryzas Z., Wubulikasimu Y., Gerogiorgis D., Kellesidis V., (2016). *Understanding the temperature effect on the rheology of water-bentonite suspensions*.

Watkins, T.E., Nelson, M.D., (1953). *Measuring and interpreting high-temperature shear strengths of drilling fluids*. Trans. AIME 198, 213–218.

Wolfgang F. Prassl. *Drilling Engineering*. Curtin University of Technology.

Ιστοσελίδες

<http://art-naia.blogspot.gr/>

<http://www.engineeringarchives.com/>

www.ima-na.org

<http://www.glossary.oilfield.slb.com/>

<http://petrowiki.org/>

<https://iupac.org/>

<https://www.materials.uoc.gr/>

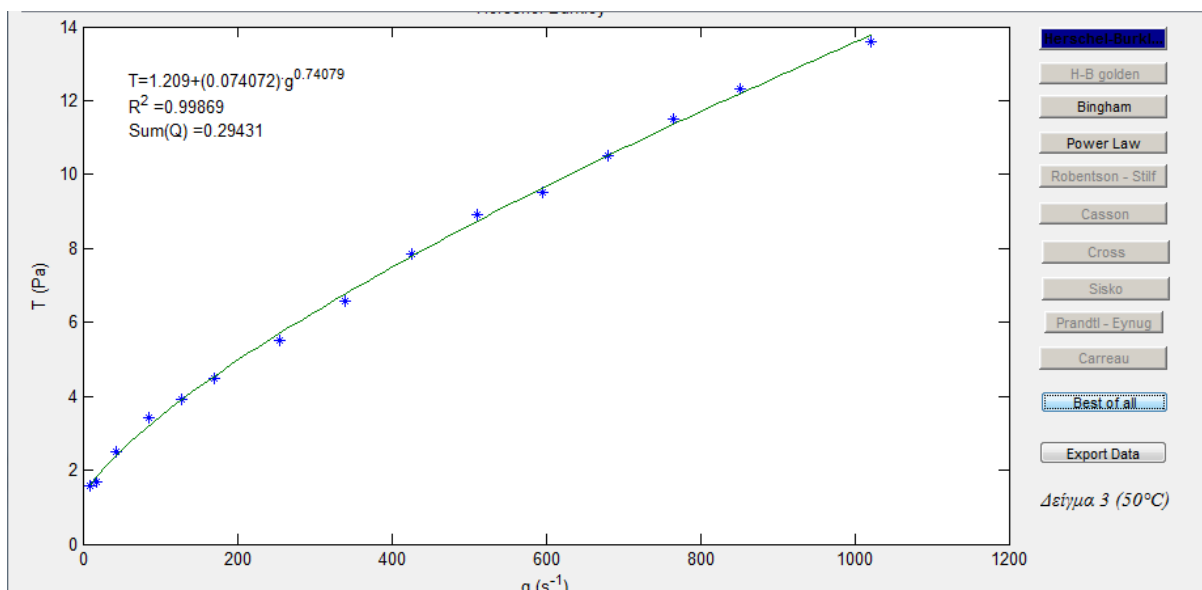
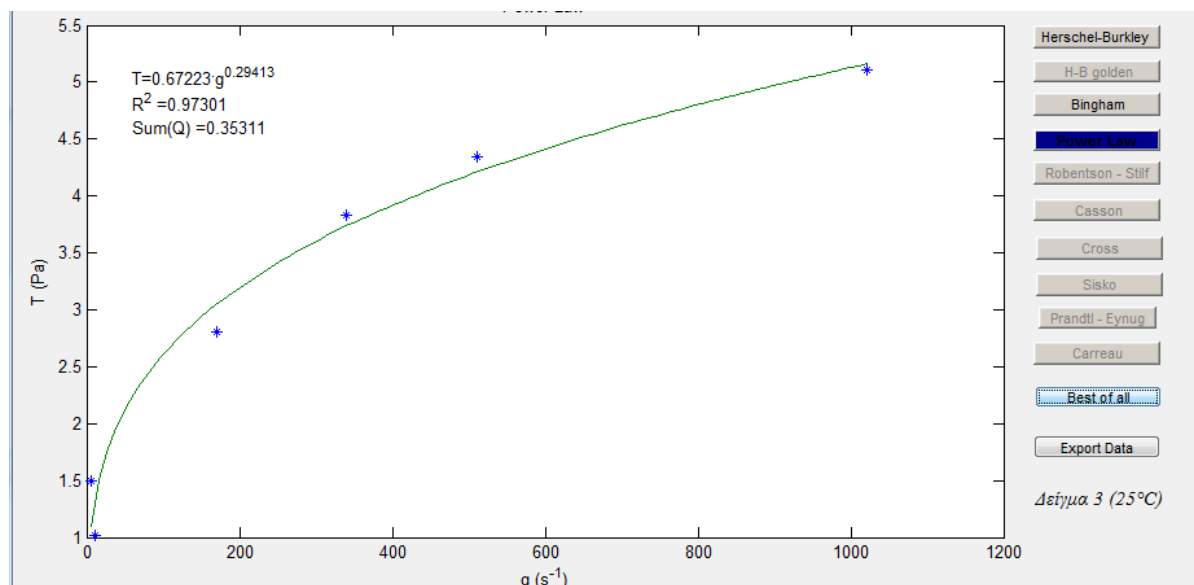
<http://commercialpropertycashflow.com/>

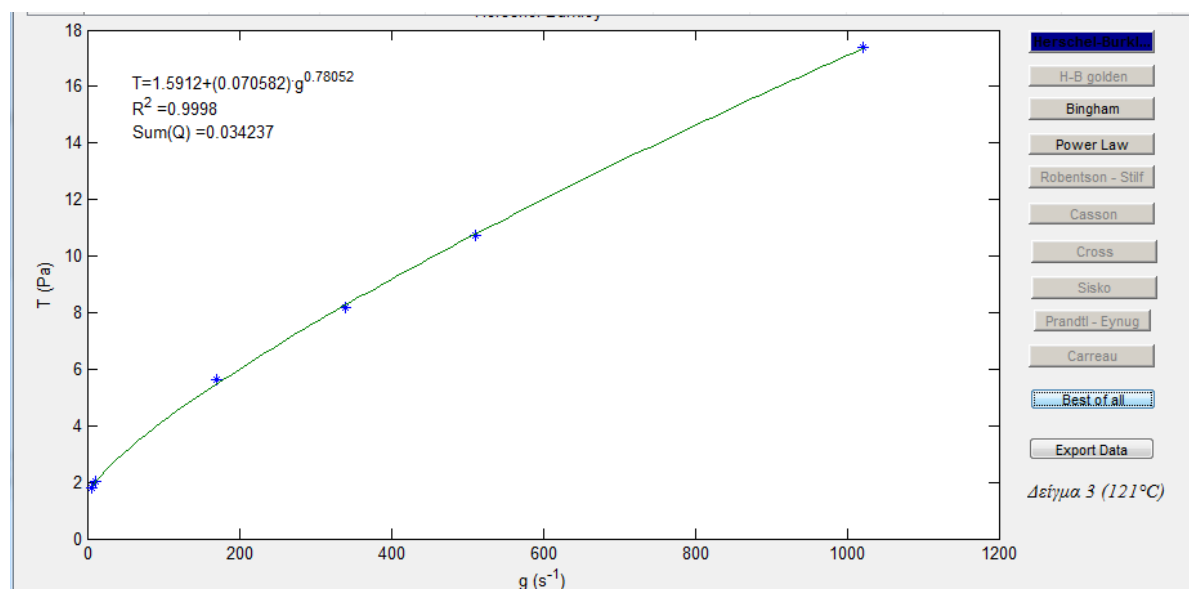
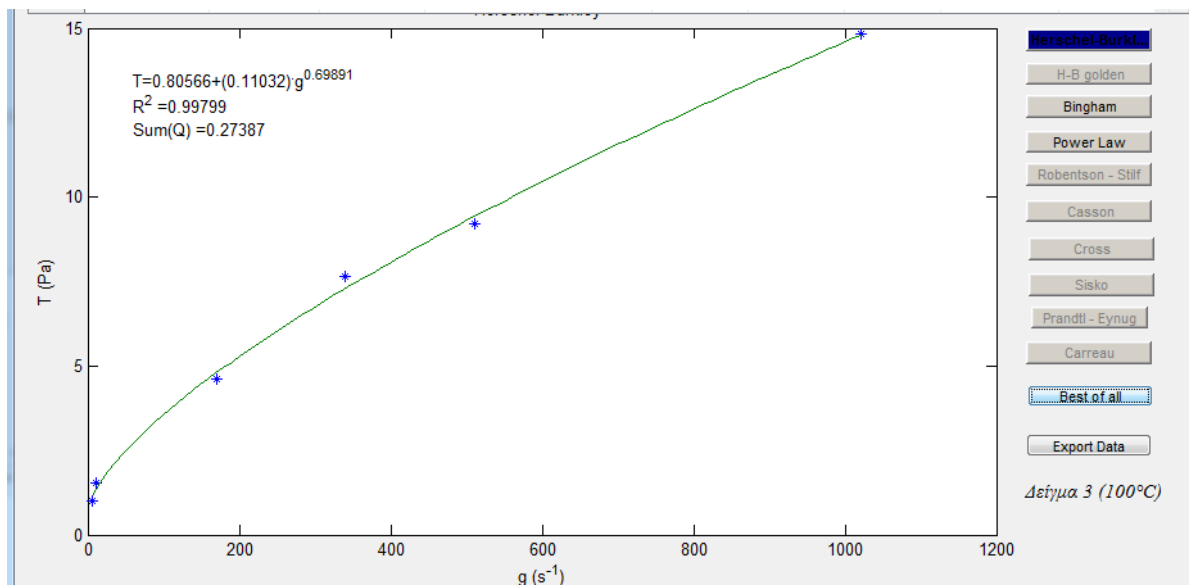
*Το πρόγραμμα Fitting_Model δημιουργήθηκε από τον κ. Λιόλιο Παντελή το 2007, στα πλαίσια του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Ρευστομηχανικής του Πολυτεχνείου Κρήτης.

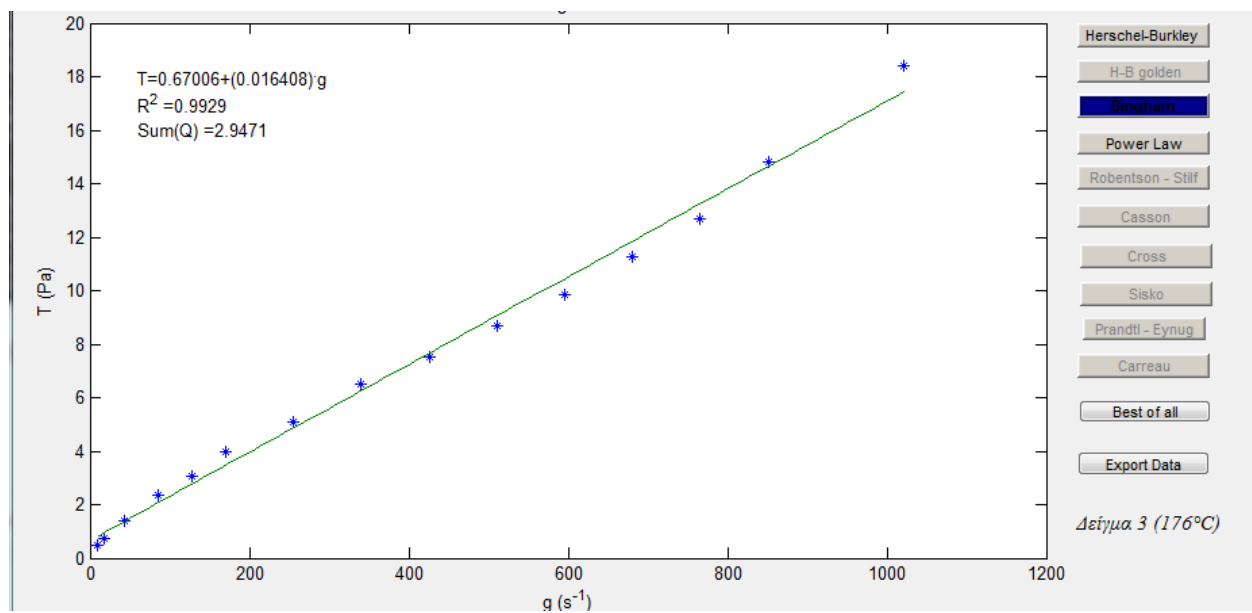
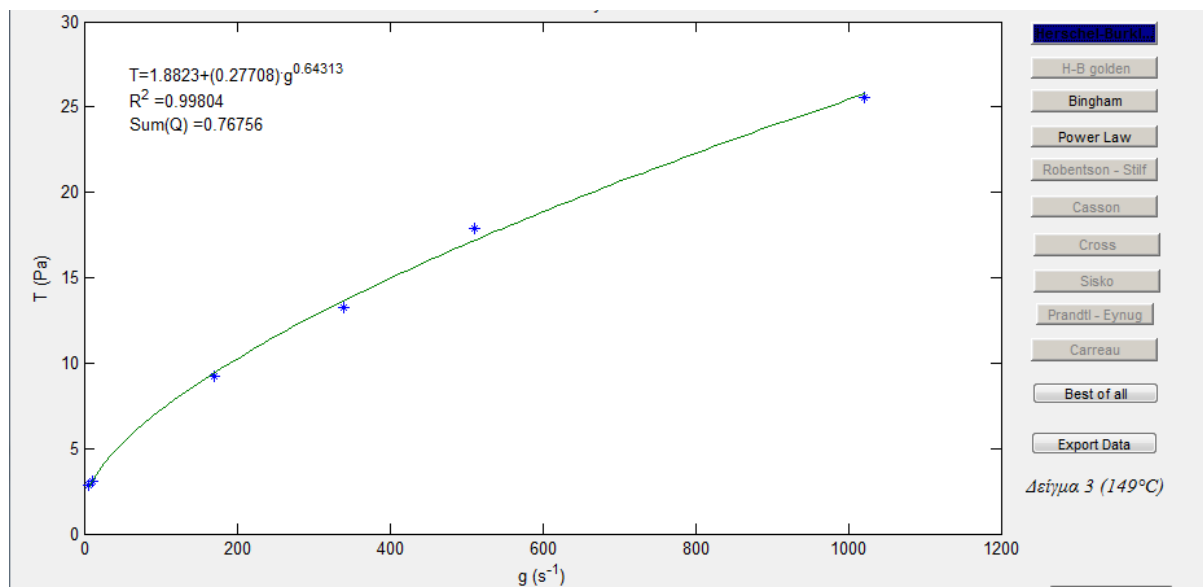
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΡΕΟΛΟΓΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΜΕ ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ Fitting_Model

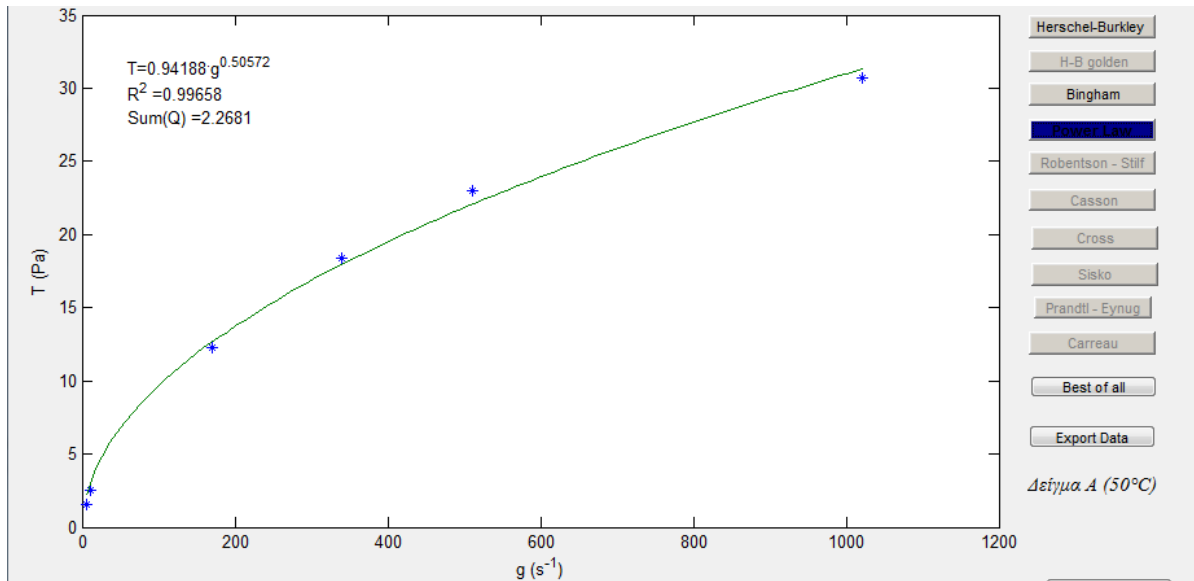
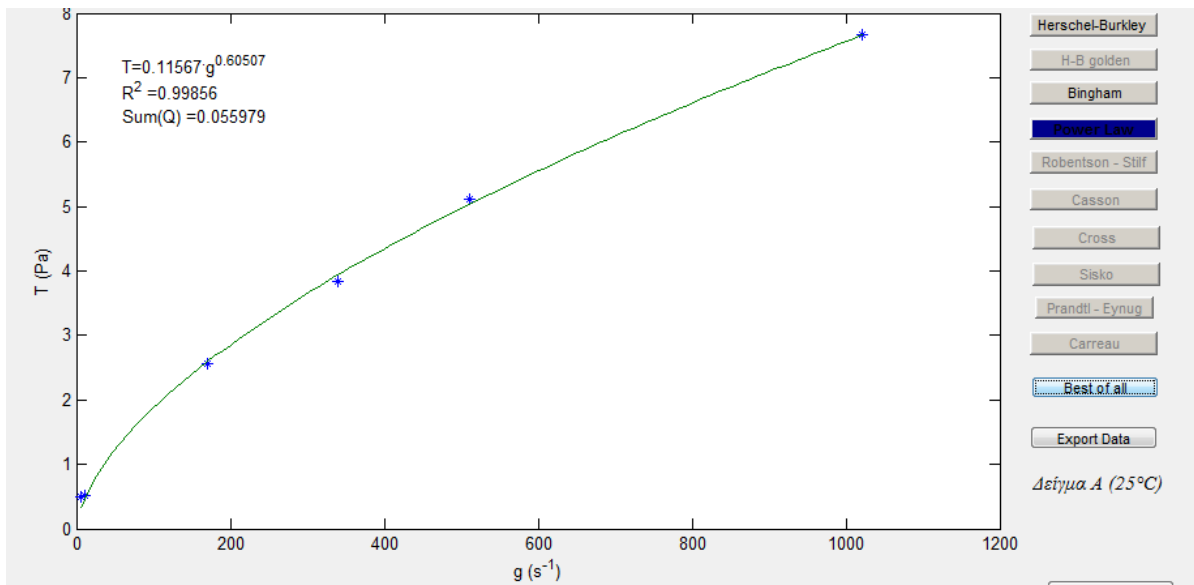
ΔΕΙΓΜΑ 3

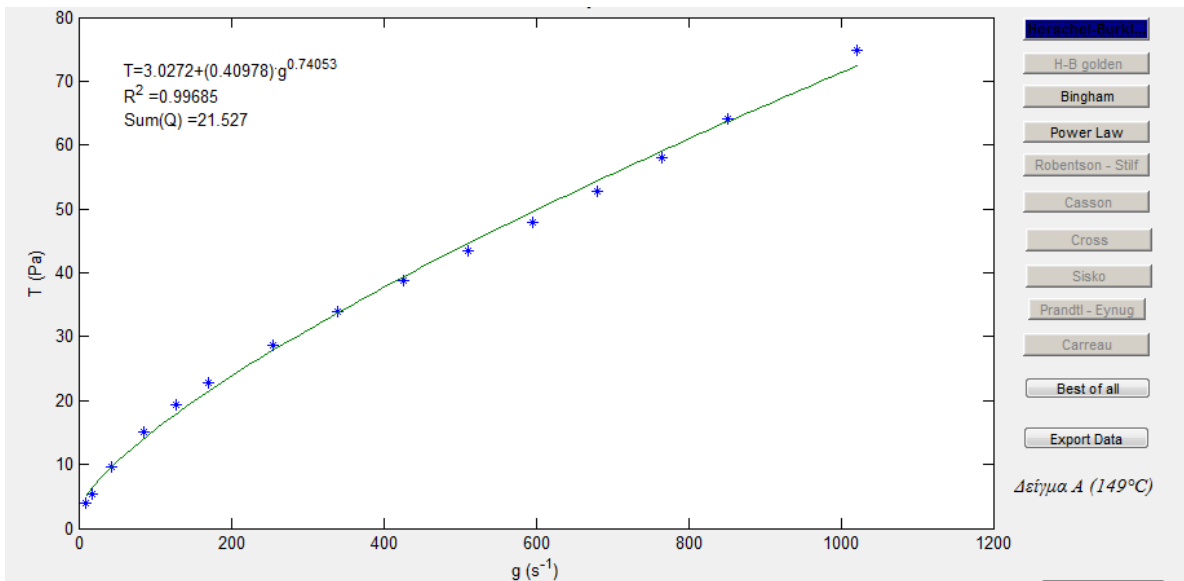
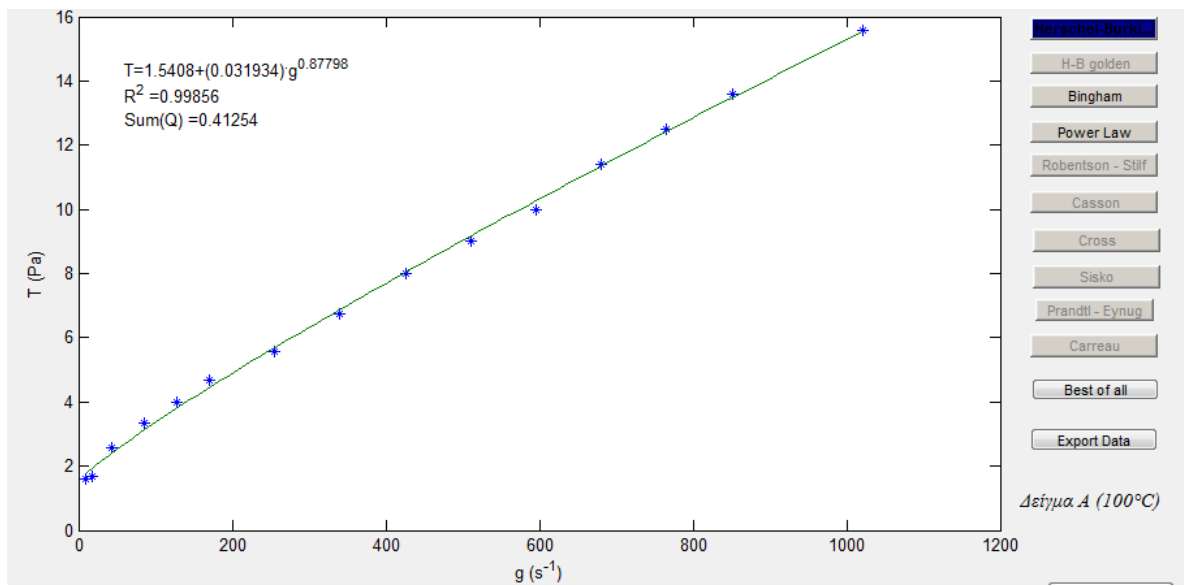


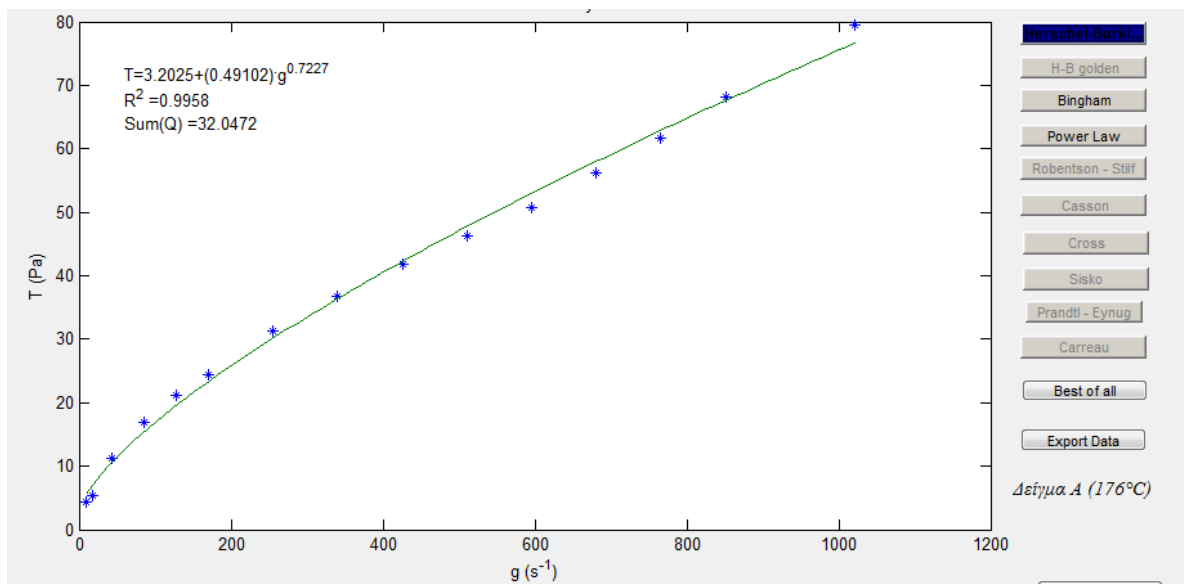




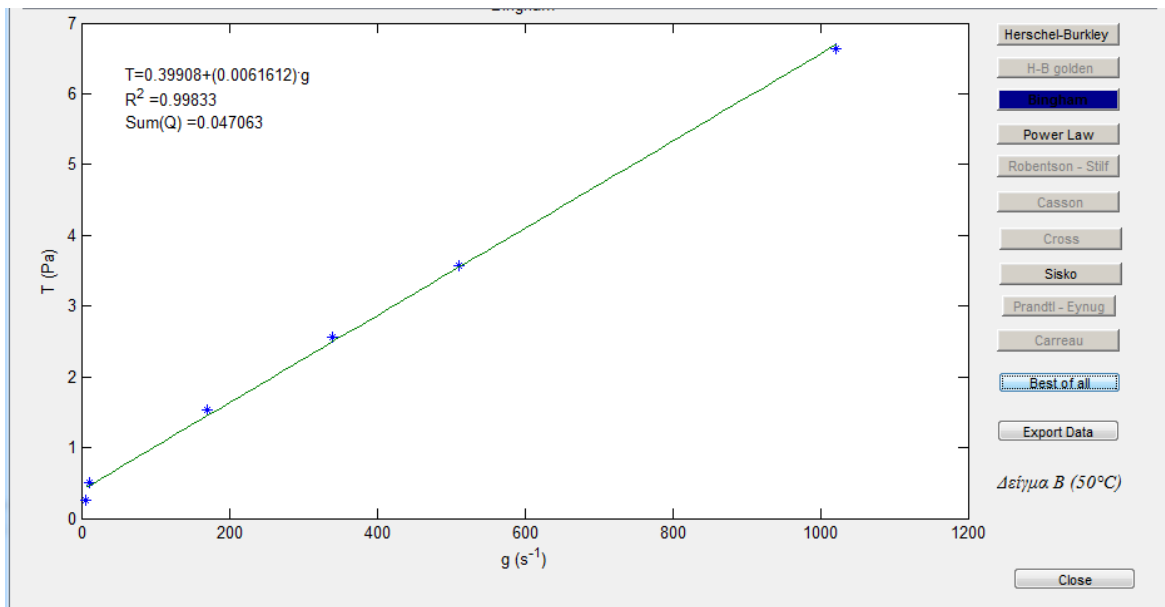
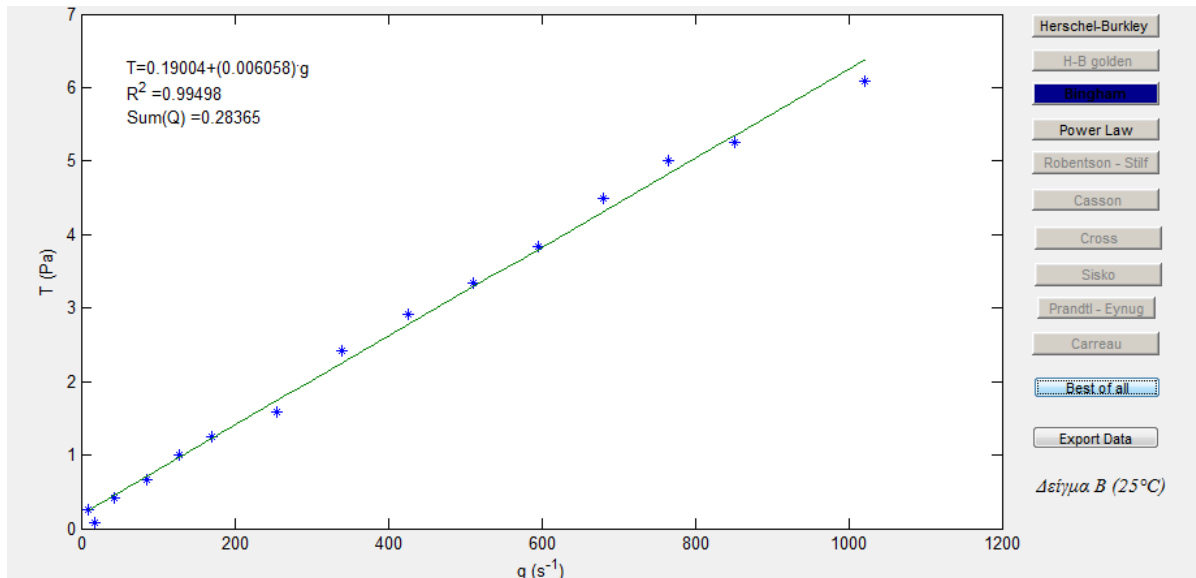
ΔΕΙΓΜΑ Α.

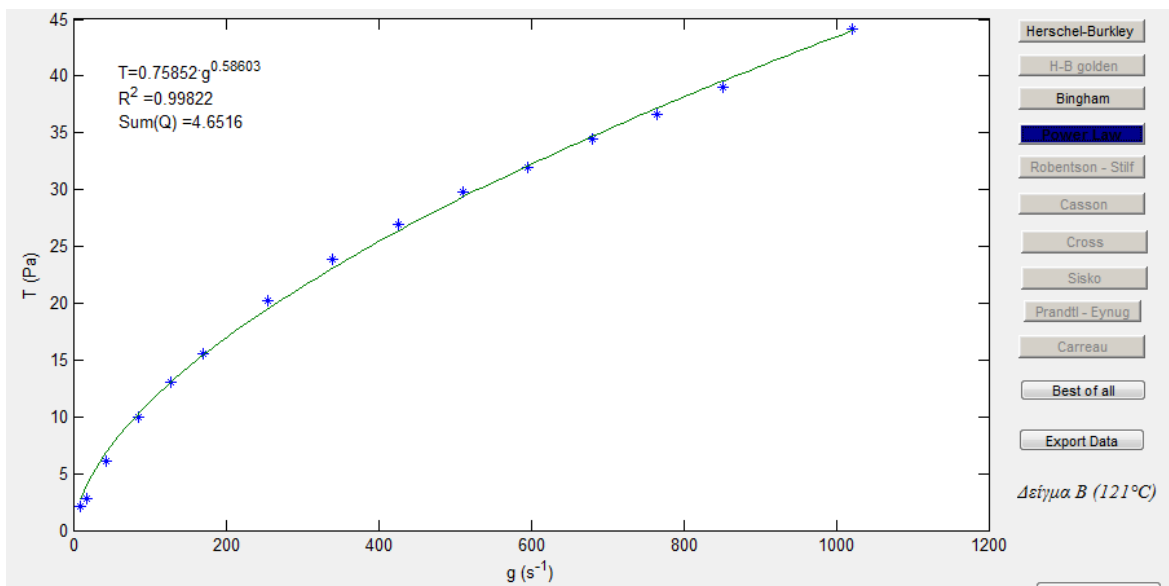
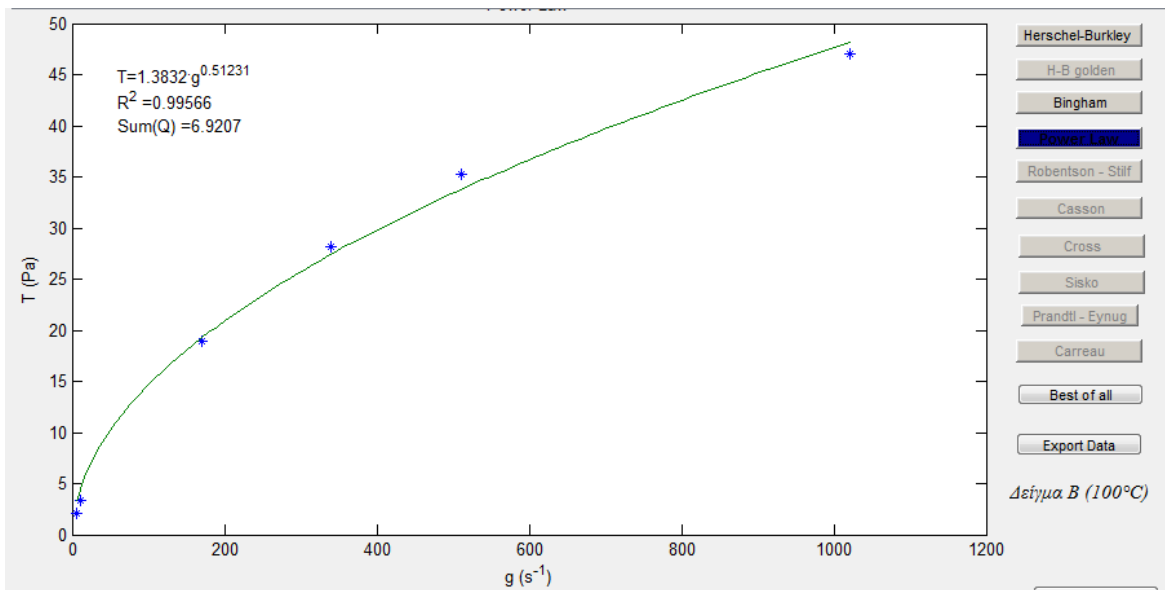


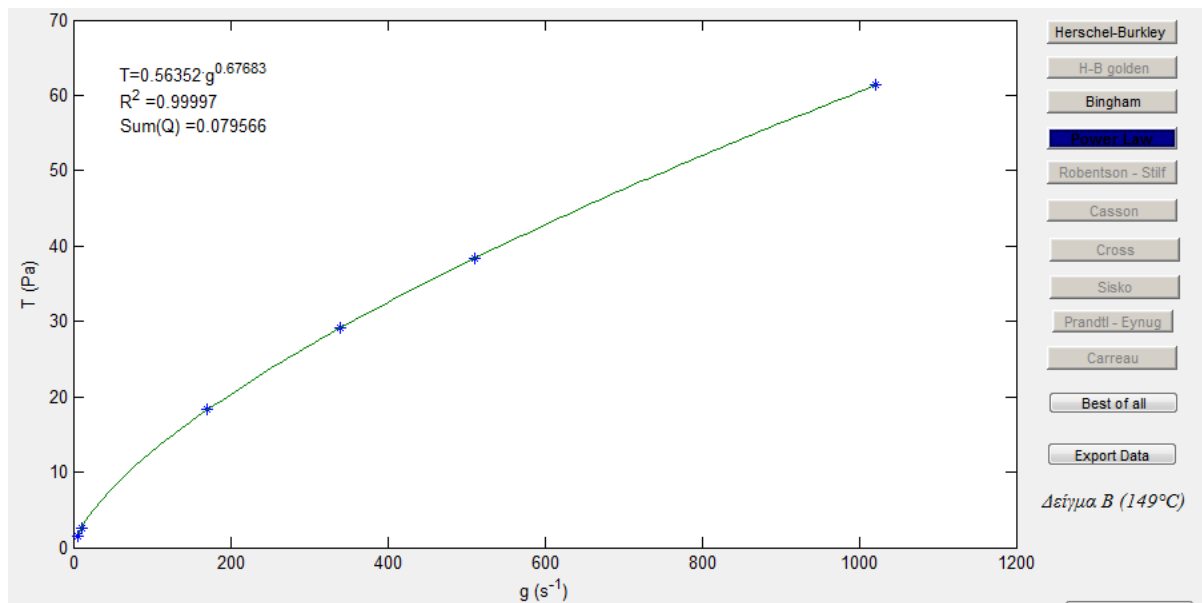




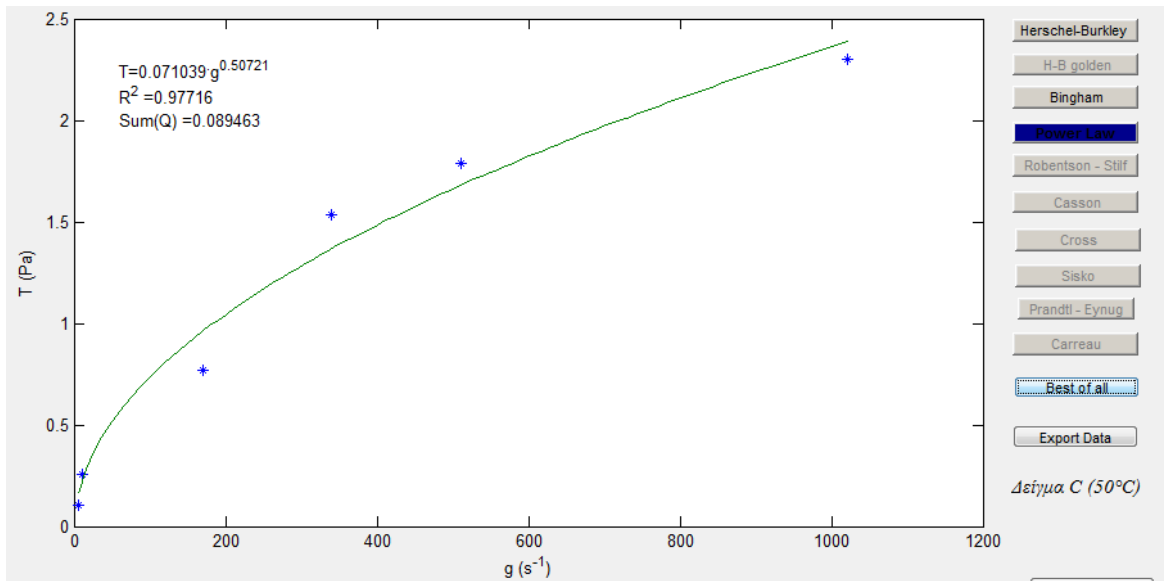
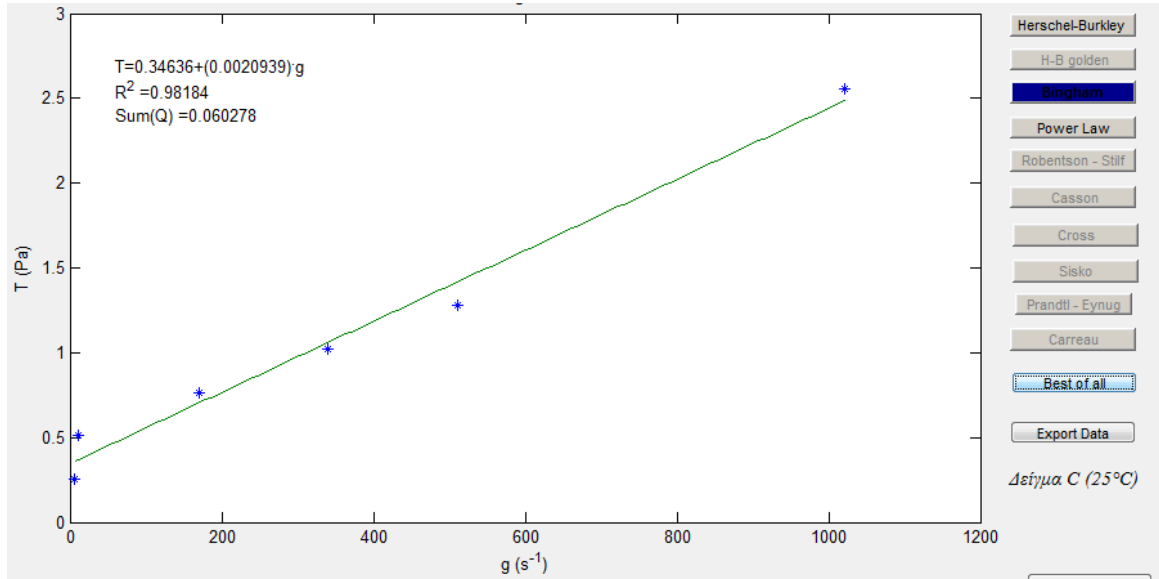
ΔΕΙΓΜΑ Β

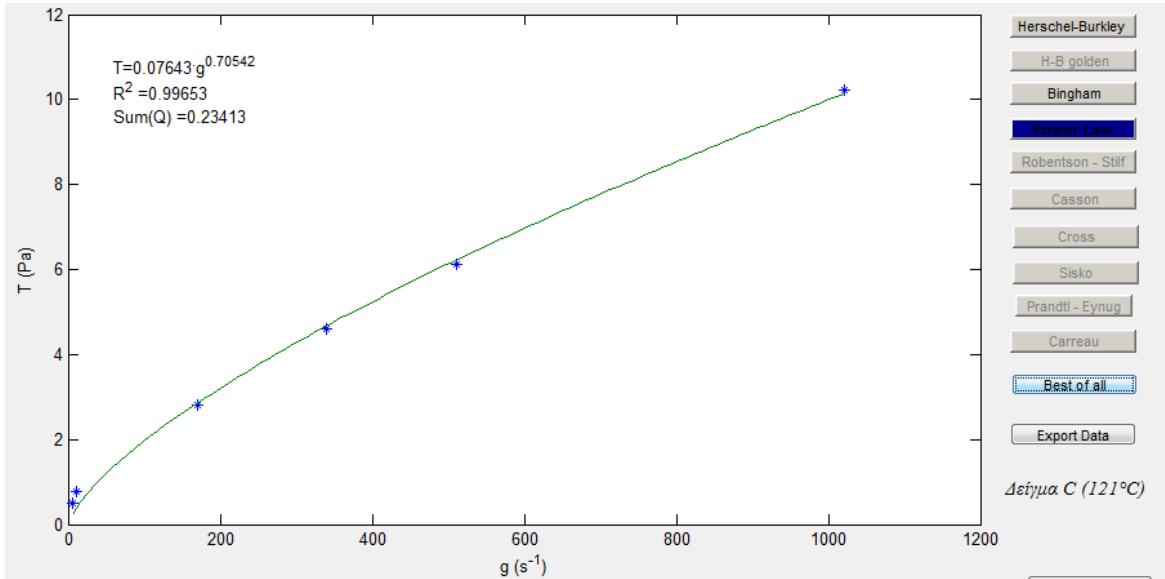
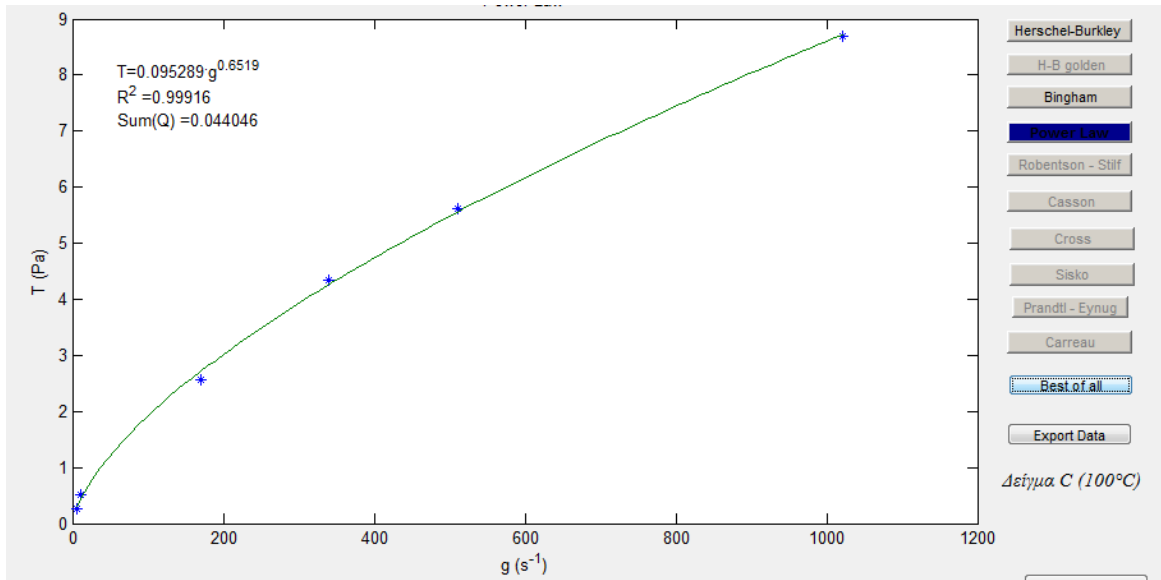


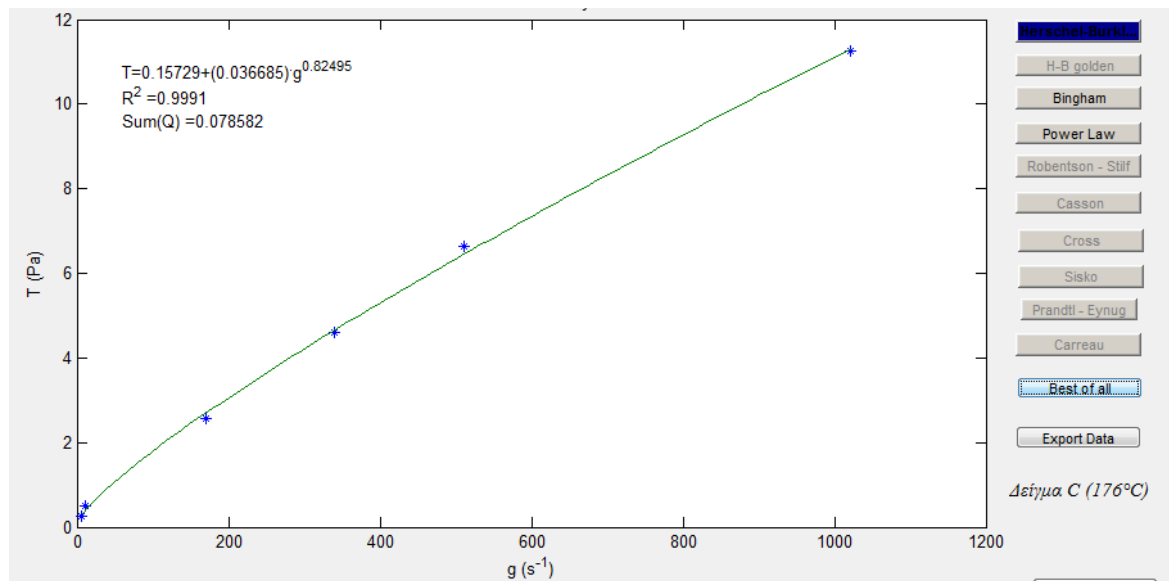
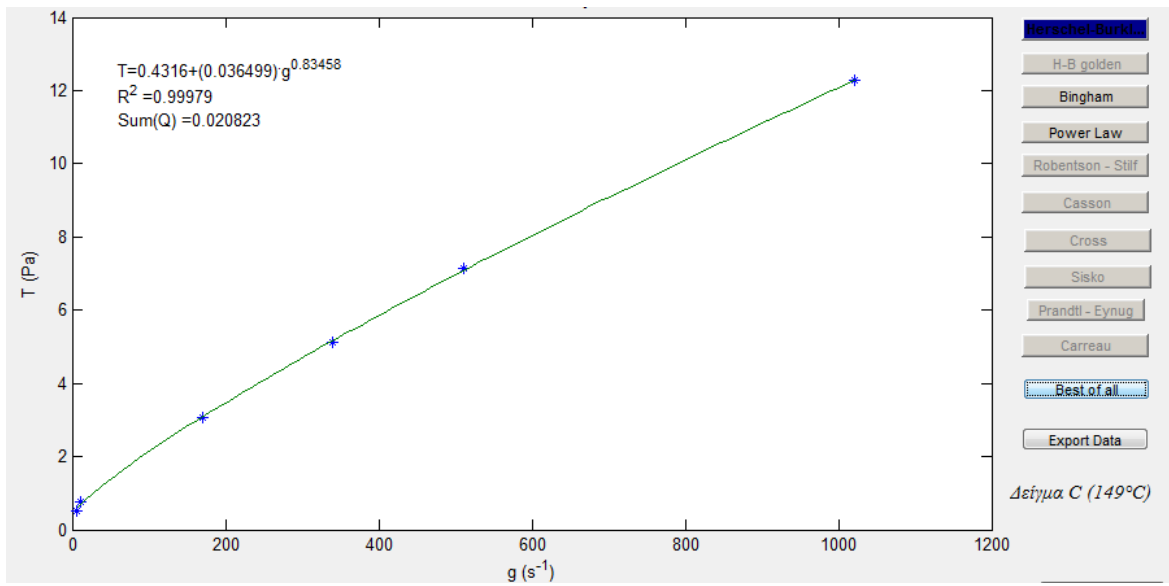




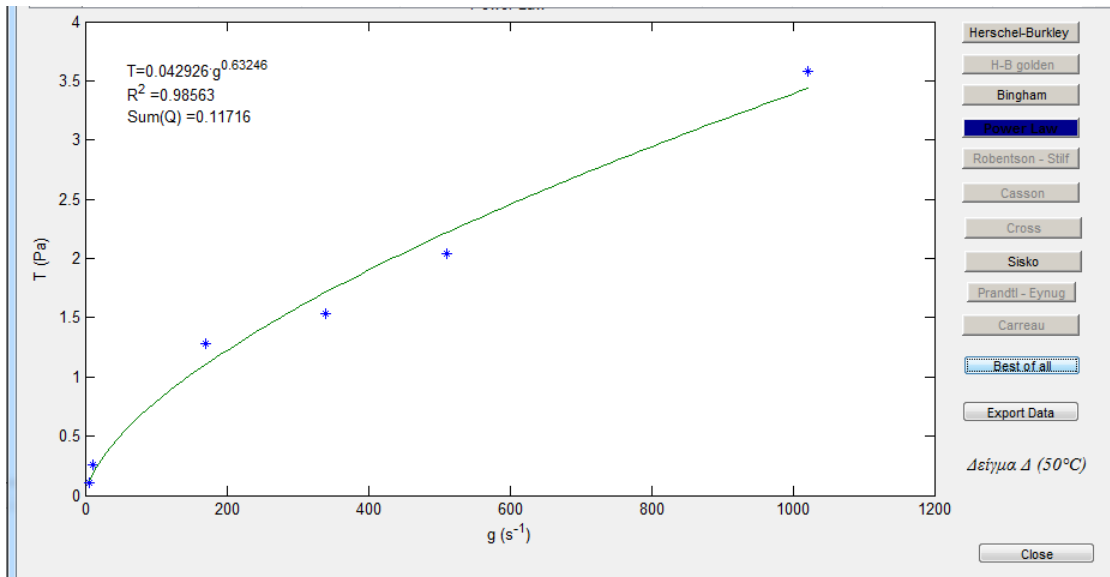
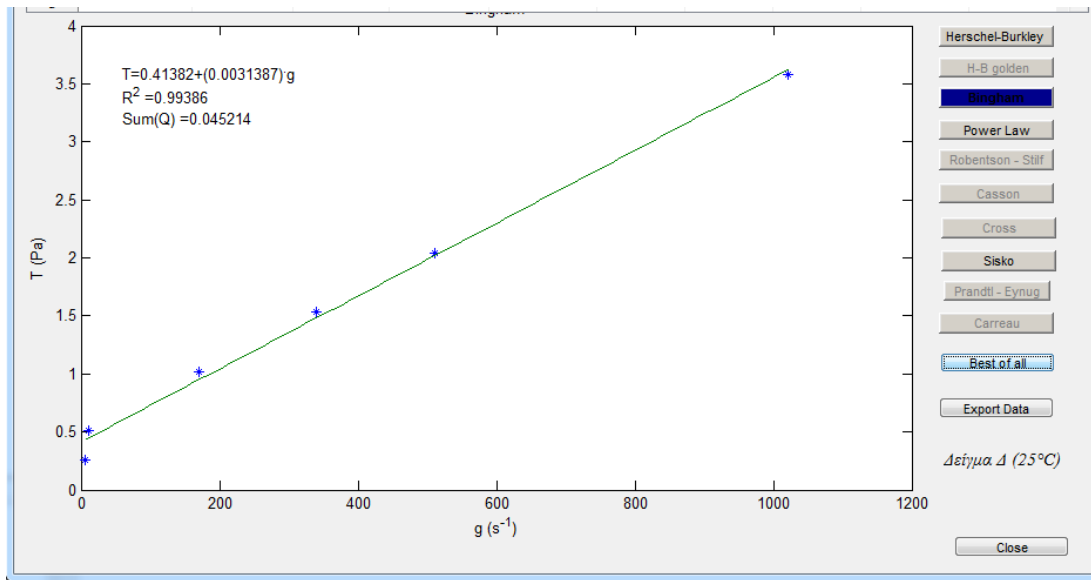
ΔΕΙΓΜΑ C

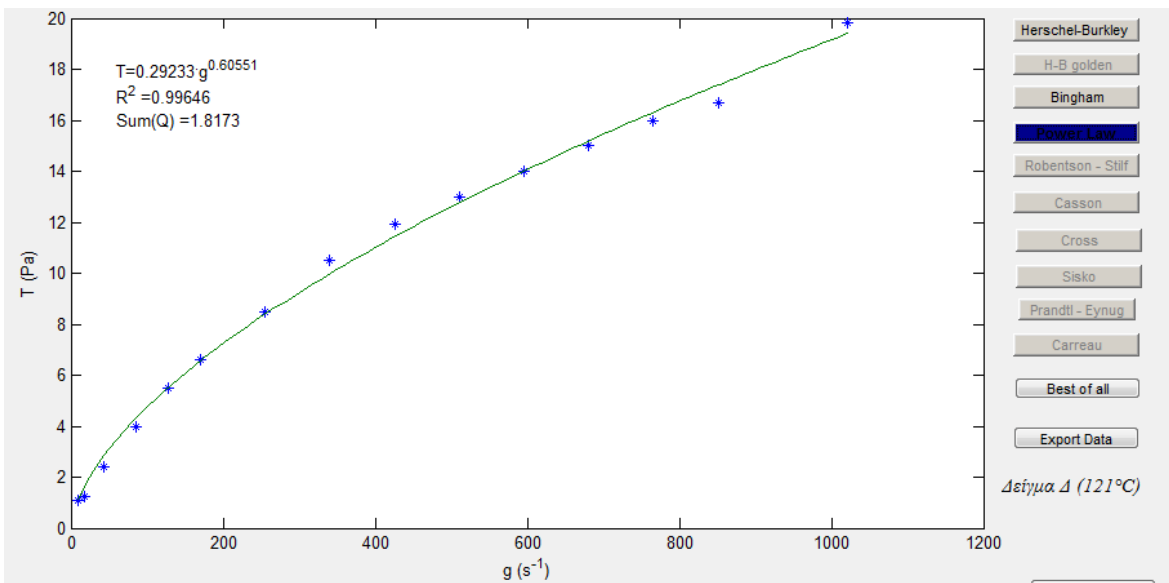
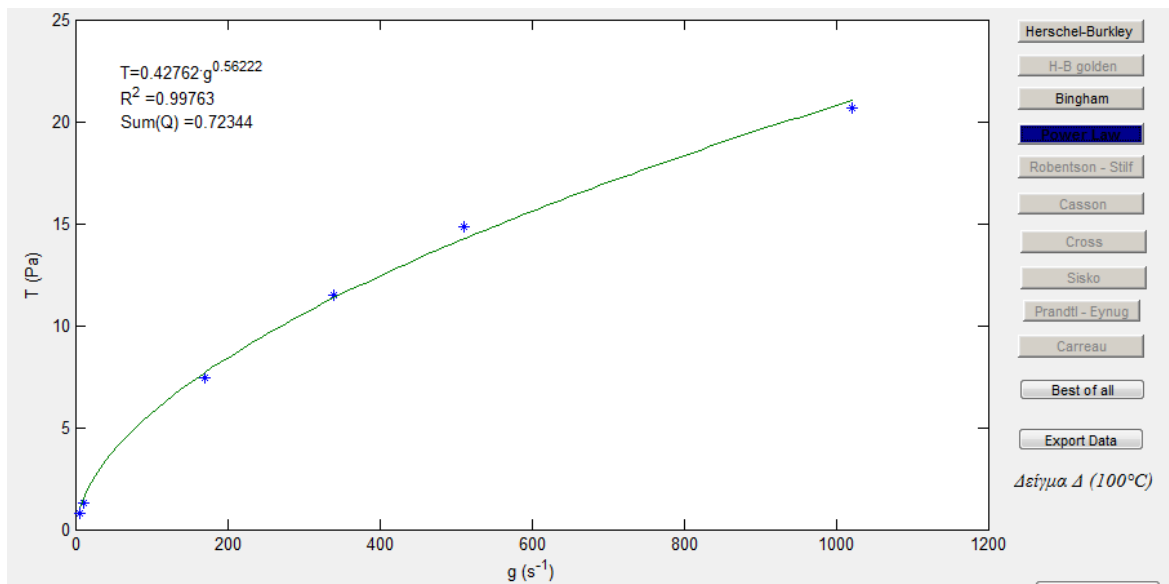


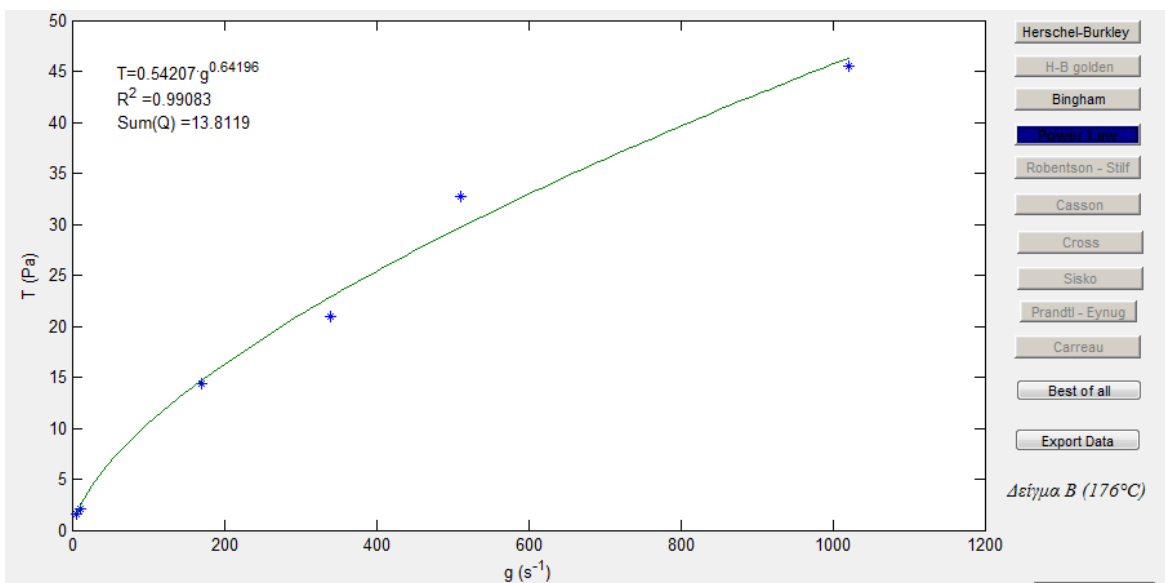
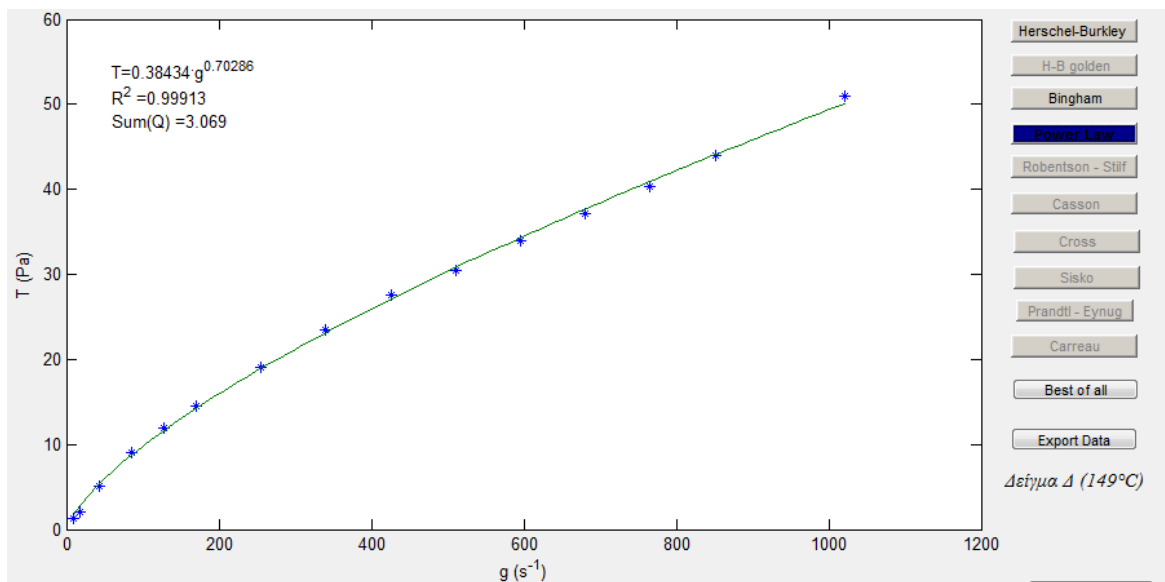




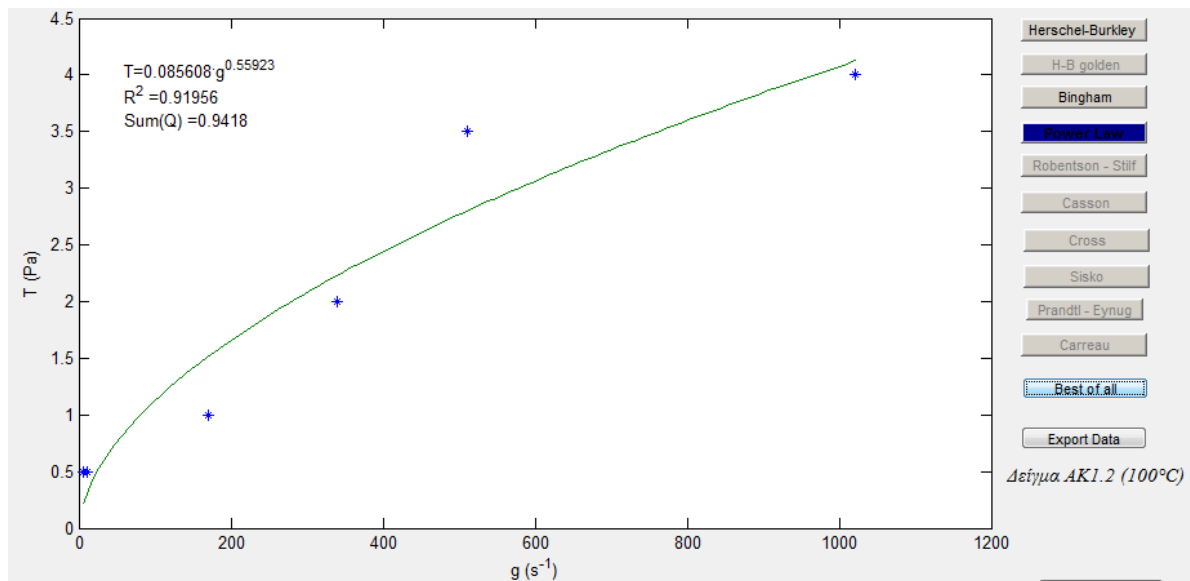
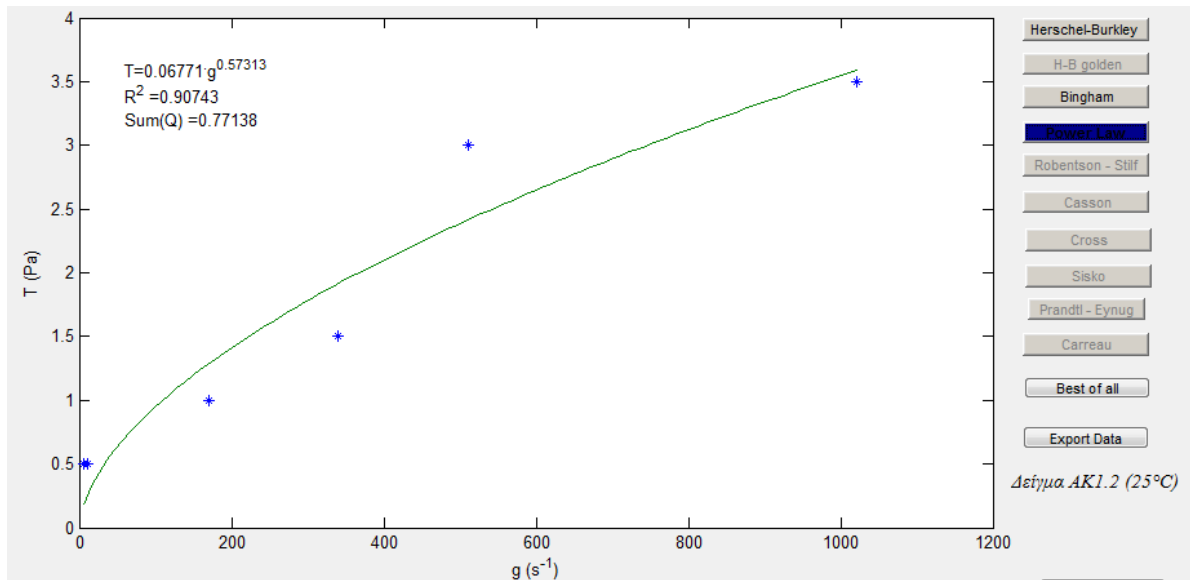
ΔΕΙΓΜΑ D

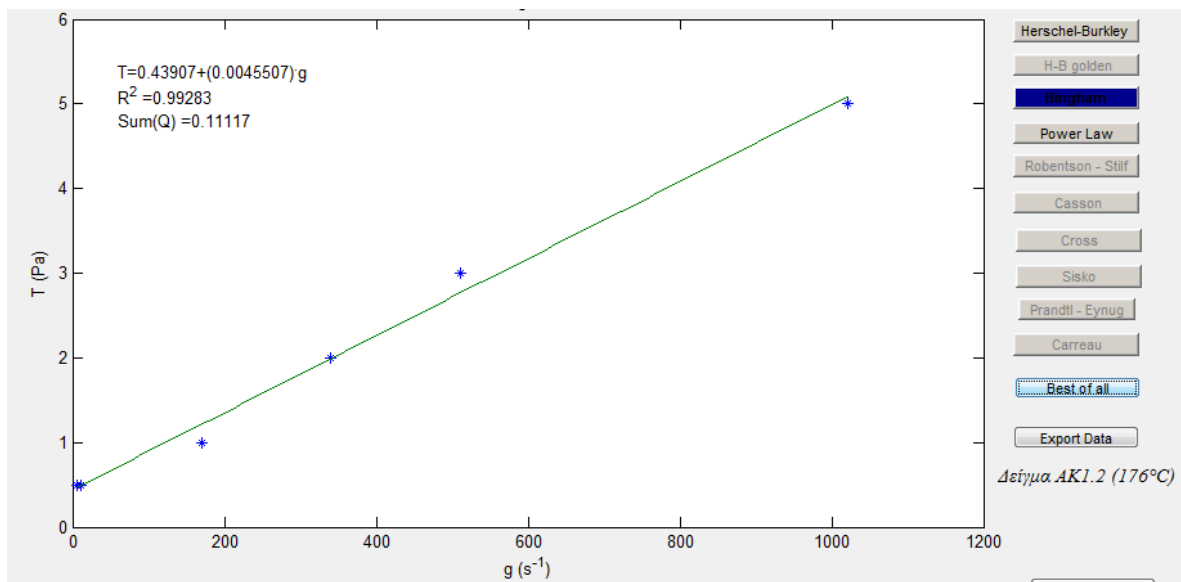






ΔΕΙΓΜΑ AK1.2





Samples	Model Parameters	Temperatures					
		25°C	50°C	100°C	121°C	149°C	176°C
3	ty	-	1.21	0.81	1.59	1.88	-
	k	0.67	0.07	0.11	0.07	0.28	-
	n	0.29	0.74	0.70	0.78	0.64	-
A	ty	-	-	1.54	-	3.03	3.20
	k	0.12	0.94	0.03	-	0.41	0.49
	n	0.61	0.51	0.88	-	0.74	0.72
B	ty	-	-	-	-	-	-
	k	-	-	1.38	0.76	0.56	0.54
	n	-	-	0.51	0.59	0.68	0.64
C	ty	-	-	-	-	0.43	0.16
	k	-	0.71	0.10	0.08	0.04	0.04
	n	-	0.51	0.65	0.71	0.83	0.82
D	ty	-	-	-	-	-	-
	k	-	0.04	0.43	0.29	0.38	0.66
	n	-	0.63	0.56	0.61	0.70	0.62
AK 1.2	ty	-	-	-	-	-	-
	k	0.68	-	0.86	-	-	-
	n	0.57	-	0.56	-	-	-

Πίνακας Α.1: Ρεολογικές παράμετροι όπως προέκυψαν από το Fitting_Model των μοντέλων Power Law και Herschel-Buckley.

Samples	Model Parameters	Temperatures		
		25°C	50°C	176°C
3	ty	-	-	0.67
	mp	-	-	0.02
B	ty	-	0.40	0.01
	mp	-	0.01	0.19
C	ty	0.35	-	-
	mp	0.00	-	-
D	ty	0.41	-	-
	mp	0.00	-	-
AK1.2	ty	-	-	0.44
	mp	-	-	0.00

Πίνακας Α.2: Ρεολογικές παράμετροι όπως προέκυψαν από το Fitting_Model για το μοντέλο Bingham

	Sample A		Sample B		
Χρόνος	Απώλεια Δηθήματος (ml)				
(min)	50°C	100°C	50°C	100°C	121°C
0	0	0	0	0	0
5	5	5.5	5	5.5	6
10	7	8.5	7	7	8.5
15	8	10.5	9	10	11
20	9	12	10.5	11.5	12.5
25	10.5	13	12	13	13.5
30	11.5	14.5	14.5	14.5	14.5

Πίνακας Α.3: Πίνακας στοιχείων διαγραμμάτων 6.11.Α και 6.11.Β