

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΦΩΝ
ΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΚΑΙ ΣΕΠΙΟΛΙΘΩΝ
ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ**

ΑΘΑΝΑΣΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΕΞΑΔΑΚΤΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΜΑΡΙΝΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΧΑΝΙΑ, ΜΑΪΟΣ 2019

Πρόλογος

Η έρευνα που παρουσιάζεται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας και Ρευστομηχανικής και Τεχνικής Γεωτρήσεων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Περιλαμβάνει χαρακτηρισμό μαγνησιούχων μπεντονιτών και σεπιολίθων, καθώς και μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων τους έπειτα από δυναμική ωρίμανση σε θερμοκρασίες έως 230 °C.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας μου κύριο Γεώργιο Χρηστίδη, για τη μεταλαμπάδευση των γνώσεών του, καθώς και για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη συγγραφή της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Μαρινάκη για τη βοήθειά του και το χρόνο του, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο Ρευστομηχανικής και Τεχνικής Γεωτρήσεων και τον καθηγητή κο Γεώργιο Εξαδάκτυλο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στη κυρία Πεντάρη Δέσποινα, την κυρία Μακρή Παγώνα, τον κύριο Στρατάκη Αντώνη και την κυρία Ροτόντο Πάολα, για την υπομονή και το χρόνο τους σε διάφορα στάδια των εργαστηριακών πειραμάτων.

Ακόμα, ευχαριστώ πολύ την οικογένειά μου για την υλική και ψυχική υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής, στους οποίους αφιερώνω και τη παρούσα εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για τα όμορφα φοιτητικά χρόνια που περάσαμε, καθώς και την κοπέλα μου Εύη για τη στήριξη και τη βοήθεια στη συγγραφή της εργασίας.

Περίληψη

Τα αργιλικά ορυκτά και κατά κύριο λόγο οι σμεκτίτες, κύρια συστατικά των μπεντονιτών, λόγω της κρυσταλλικής δομής τους και του μεγέθους κόκκου τους, είναι ικανοί να σχηματίσουν παχύρευστους πολφούς. Η ρεολογική συμπεριφορά, που θα επιδείξουν οι πολφοί αυτοί, η οποία διαφέρει σημαντικά από αυτή των νευτώνειων ρευστών, συνδέεται με τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των αργίλων. Η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία πετρελαίου, για παραγωγή γεωτρητικών ρευστών, τα οποία ψύχουν και λιπαίνουν τα κοπτικά άκρα του γεωτρυπάνου και μονώνουν τη γεώτρηση. Λόγω των αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών του πλανήτη, θα πρέπει να προσεγγιστούν κοιτάσματα υδρογονανθράκων, τα οποία μέχρι σήμερα παρέμεναν μη αξιοποιήσιμα, λόγω του μεγάλου βάθους στο οποίο βρίσκονται. Όμως, το μεγάλο βάθος συνεπάγεται αύξηση της θερμοκρασίας λόγω τριβής των κοπτικών άκρων με το πέτρωμα και αύξησης της γεωθερμικής βαθμίδας. Για το λόγο αυτό, υπάρχει ανάγκη να μελετηθούν οι ρεολογικές ιδιότητες των πολφών αυτών σε τέτοια ακραία περιβάλλοντα, οι οποίες δεν έχουν κατανοηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται μελέτη πέντε δειγμάτων σε επίπεδο χαρακτηρισμού, όσο και σε επίπεδο ρεολογικής συμπεριφοράς σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Να σημειωθεί ότι για καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των ορυκτών, χρειάζονται επιπλέον διαδικασίες, οι οποίες μπορούν να εκτελεσθούν σε μελλοντική έρευνα. Τα δείγματα περιελάμβαναν δύο σепιόλιθους ελληνικής και ισπανικής προέλευσης, ένα στιβενσίτη, έναν εκτορίτη και ένα σαπωνίτη. Ο χαρακτηρισμός, περιελάμβανε χημική και ορυκτολογική ανάλυση με μεθόδους XRF και XRD αντίστοιχα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, για το προσδιορισμό κάποιων κατιόντων στους πολφούς και η μέθοδος της θερμοβαρυμετρίας για προσδιορισμό της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης. Ο χαρακτηρισμός ολοκληρώθηκε με το προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων (CEC). Οι ρεολογικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν σε υδατικούς πολφούς 5% κ.β σε στερεά, έπειτα από δυναμική ωρίμανση σε θερμοκρασίες μέχρι 230 °C. Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν και ο τρόπος διεξαγωγής τους προτείνονται από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API 13A). Περιλαμβάνουν μέτρηση του ιξώδους σε ιξωδόμετρο GRACE 3500 και

μελέτη διηθητικών ιδιοτήτων σε φιλτρόπρεσσα χαμηλής πίεσης Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντικές μεταβολές του ιξώδους και των άλλων παραμέτρων των πολφών όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.

Εισαγωγή

Σκοπός της εργασίας είναι ο προσδιορισμός των ρεολογικών και διηθητικών ικανοτήτων συγκεκριμένων αργιλικών ορυκτών , υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας. Τα συμπεράσματα που θα προκύψουν από τα παραπάνω πειράματα θα συνδεθούν με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού, ώστε να γίνουν κατανοητοί ως ένα βαθμό οι μηχανισμοί των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτές τις συνθήκες. Επίσης θα απαντηθεί και το βασικό ερώτημα της καταλληλότητας των υλικών αυτών, ως υποψήφια για βιομηχανική χρήση. Η εργασία είναι χωρισμένη σε κεφάλαια, τα οποία συνδέουν όσο γίνεται πιο ομαλά τα χαρακτηριστικά των αργίλων με βασικές αρχές Ρευστομηχανικής. Το **Κεφάλαιο 1**, δίδει κάποια βασικά χαρακτηριστικά για τους σμεκτίτες, τους μπεντονίτες και το σεπιόλιθο. Στο **Κεφάλαιο 2**, εξηγείται η έννοια του πολφού και αναλύονται οι υδατικοί πολφοί με βάση το μπεντονίτη και το σεπιόλιθο. Επιπλέον εξετάζονται κάποιες βασικές αρχές της Ρευστομηχανικής και παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα που εκφράζουν καλύτερα τη ρεολογική συμπεριφορά του εκάστοτε δείγματος. Στο **Κεφάλαιο 3**, παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία του χαρακτηρισμού των δειγμάτων και των ρεολογικών πειραμάτων που εκτελέστηκαν. Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και της ρεολογικής μελέτης παρουσιάζονται αναλυτικά στο **Κεφάλαιο 4** και το **Κεφάλαιο 5** αντίστοιχα. Το **Κεφάλαιο 6**, αποτελεί μια ενότητα, στην οποία δίνονται κάποιες πιθανές εξηγήσεις και προκύπτουν κάποια συμπεράσματα για τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις πειραματικές διαδικασίες. Στο τέλος της εργασίας, θα παρατεθούν τέσσερα παραρτήματα: Στο **Παράρτημα Α**, εσωκλείονται τα ρεογράμματα όπως προέκυψαν από το λογισμικό Best Fitting. Στη συνέχεια, στο **Παράρτημα Β**, γίνεται μια σύντομη αναφορά στη θεωρία σφαλμάτων των πειραματικών μετρήσεων, ενώ στο **Παράρτημα Γ**, παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν την απώλεια διήθησης συναρτήσει του χρόνου διήθησης. Τέλος, στο **Παράρτημα Δ**, επισυνάπτονται τα διαγράμματα της ποσοτικής ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων, βάσει του λογισμικού AutoQuan.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	ii
Ευχαριστίες.....	ii
Περίληψη.....	iii
Εισαγωγή.....	iv
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή στους μπεντονίτες, τους σμεκτίτες και τους σεπιόλιθους	1
1.1 Τι είναι αργιλικό ορυκτό;	1
1.2 Μπεντονίτης	3
1.2.1 Γένεση μπεντονίτη.....	4
1.2.2 Κοιτάσματα μπεντονίτη.....	6
1.2.3 Αξιολόγηση μπεντονίτη	7
1.2.4 Βιομηχανικές εφαρμογές.....	8
1.3 Σμεκτίτης.....	9
1.3.1 Δομή σμεκτίτη.....	10
1.3.2 Χαρακτηριστικά σμεκτίτη	12
1.4 Σεπιόλιθος	15
1.4.1 Περιβάλλοντα γένεσης	16
1.4.2 Χρήσεις.....	17
Κεφάλαιο 2 ^ο : Βασικές αρχές Ρευστομηχανικής και εισαγωγή στους γεωτρητικούς πολφούς.	17
2.1 Η έννοια του ιξώδους στα νευτώνεια και μη νευτώνεια ρευστά.....	19
2.1.1 Νευτώνεια ρευστά	20
2.1.2 Μη Νευτώνεια ρευστά.....	21
2.2 Εισαγωγή στους γεωτρητικούς πολφούς.....	26
2.2.1 Ορισμός πολφού ή αιωρήματος γεωτρήσεων.....	26
2.2.2 Διατηρητικά ρευστά με βάση το μπεντονίτη.....	29
2.2.3 Επιρροή της θερμοκρασίας και της πίεσης στο ιξώδες	29
2.2.4 Δημιουργία γέλης στα διατηρητικά ρευστά	31
2.2.5 Διηθητικές ιδιότητες.....	31
Κεφάλαιο 3 ^ο : Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών.....	33
3.1 Προετοιμασία δειγμάτων για αξιολόγηση.....	34
3.2 Στάδια αξιολόγησης δειγμάτων.....	34
3.2.1 Γενική αξιολόγηση	34
3.2.2 Ειδική αξιολόγηση.....	44
Κεφάλαιο 4 ^ο : Αποτελέσματα πειραμάτων χαρακτηρισμού των δειγμάτων	51

4.1 Αποτελέσματα αλκαλικής ενεργοποίησης μπεντονιτών	52
4.2 Αποτελέσματα πειράματος ιοντοεναλλακτικής ικανότητας.....	53
4.3 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ.....	53
4.4 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δειγμάτων	57
4.5 Αποτελέσματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης δειγμάτων	60
Κεφάλαιο 5 ^ο : Αποτελέσματα ρεολογικής μελέτης δειγμάτων	63
5.1 Ανάλυση ρεογραμμάτων	63
5.1.1 Παρουσίαση ρεογραμμάτων των παρασκευασθέντων αιωρημάτων σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης	64
5.1.2 Σύγκριση ρεολογικής συμπεριφοράς επαναληπτικών και αρχικών αιωρημάτων με προσδιορισμό σφάλματος.....	69
5.2 Υπολογισμός ρεολογικών παραμέτρων των ρευστών.....	77
5.2.1 Φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες.....	77
5.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων διήθησης	84
5.3.1 Επεξεργασία μετρήσεων όγκου διηθήματος	84
5.3.2 Επεξεργασία μετρήσεων πάχους κέικ στο διηθητικό χαρτί	86
5.4 Χημική ανάλυση διηθημάτων και μέτρηση pH πολφών.....	88
5.4.1 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης διηθημάτων	88
5.4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων pH.....	90
Κεφάλαιο 6 ^ο : Συμπεράσματα, συζήτηση αποτελεσμάτων και προτάσεις βελτίωσης συνθηκών χαρακτηρισμού των δειγμάτων	92
Βιβλιογραφικές Αναφορές	97
Παράρτημα Α	106
Παράρτημα Β	123
Παράρτημα Γ.....	126
Παράρτημα Δ	128

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1: Κρύσταλλοι καολινίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	1
Εικόνα 1.2: Ορυχείο υπαίθριας εκμετάλλευσης μπεντονίτη , όπου φαίνονται όλα τα γεωλογικά στρώματα μπεντονίτη και των Κρητιδικών-Τριτογενών μητρικών πετρωμάτων (πηγή: Christidis&Huff, 2009).....	3
Εικόνα 1.3: Ορυκτό μπεντονίτης μακροσκοπικά (αριστερά) και μικροσκοπικά σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (δεξιά) (πηγή: Ogunmodede et.al., 2015)	6
Εικόνα 1.4: Αναπαράσταση κρυσταλλικών δομών αργιλικών ορυκτών (πηγή: Tournassat et.al., 2015).....	11
Εικόνα 1.5: Αναπαράσταση ιοντοεναλλαγής (πηγή:gaia.flemingc.on.ca).....	12

Εικόνα 1.6: Μηχανισμοί διόγκωσης σμεκτιτών (πηγή: Madsen&Muller,1989)	14
Εικόνα 1.7: κυψελίδα 1x1x2 από διαφορετικές απόψεις (πηγή: Τσαμποδήμου, 2013).....	15
Εικόνα 1.8: Σεπιόλιθος και παλυγκορσκήτης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (πηγή: Draidia et. al., 2016).....	16

Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση διαλύματος, κολλοειδούς συστήματος και αιωρήματος (πηγή: www.ck12.org)	27
--	----

Εικόνα 3.1: Διαδικασία ενεργοποίησης δειγμάτων για έλεγχο διόγκωσης (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής).....	35
Εικόνα 3.2: Προσανατολισμένα δείγματα στιβενσίτη (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)..	37
Εικόνα 3. 3: Μη προσανατολισμένα δείγματα (πηγή: Φωτογραφίες διπλωματικής)	38
Εικόνα 3.4: Συσκευή Kjeldahl (πηγή: Λύτρα, 2016)	40
Εικόνα 3.5: Υδατόλουτρο με τα δείγματα προς διαλυτοποίηση (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής).....	41
Εικόνα 3.6: Σχεδιάγραμμα συσκευής ατομικής φασματοσκοπίας (πηγή: www.chem.uoi.gr)	42
Εικόνα 3.7: Φασματοσκόπιο ακτίνων-X (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)	44
Εικόνα 3.8: Κελί ωρίμανσης με θερμικά επεξεργασμένο πολφό. (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής).....	46
Εικόνα 3.9: Ιξωδόμετρο Grace 3500a. (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής).....	48
Εικόνα 3.10: Φιλτρόπρεσσα LPLT της εταιρείας FANN (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)	49
Εικόνα 3.11: Διάκριση μεταξύ trans-vacant και cis-vacant σμεκτιτών (πηγή: Fernandez et al., 2016).....	50

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση στρωτής και τυρβώδους ροή. (πηγή: www. OpenFoam Training. com)	19
Διάγραμμα 2.2: Γραφική αναπαράσταση ρεολογικών συμπεριφορών (πηγή: Christidis 2011)	24
Διάγραμμα 2.3: Γραφική απεικόνιση θιξοτροπίας και ρεοπηξίας συναρτήσει του χρόνου. (πηγή: www.engineeringarchives.com)	24
Διάγραμμα 2.4: Ρεογράμματα απεικόνισης θιξοτροποκών και ρεοπηκτικών ρευστών (πηγή: Christidis, 2011)	25
Διάγραμμα 2.5: Γραφική απεικόνιση ιξωδοελαστικότητας σε πολυμερές (πηγή: www.materials.uoc.gr)	26
Διάγραμμα 2.6: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του διηθήματος συναρτήσει του χρόνου. (πηγή: Arjmand et al., 2017).....	32

Διάγραμμα 4.1: Ακτινογραφήματα δειγμάτων ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης (sep= σεπιόλιθος, smec=σμεκτίτης, cal= ασβεστίτης, qu= χαλαζίας, ill=ιλλίτης, feld= άστριος, dol=δολομίτης)	55
Διάγραμμα 4.2: Αποτελέσματα προσανατολισμένων δειγμάτων στιβενσίτη, με ξήρανση στον αέρα και με κορεσμό σε γλυκόλη.....	56
Διάγραμμα 4.3: Θερμογραφήματα μπεντονιτών και σεπιολίθων	61
Διάγραμμα 4.4: Θερμογραφήματα διακύμανσης μάζας με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας	62
Διάγραμμα 5.1: Ρεολογική συμπεριφορά σαπωνίτη με αύξηση της θερμοκρασίας	65
Διάγραμμα 5.2: Ρεολογική συμπεριφορά εκτορίτη με αύξηση της θερμοκρασίας.....	66
Διάγραμμα 5.3: Ρεολογική συμπεριφορά ελληνικού σεπιολίθου με αύξηση της θερμοκρασίας	67
Διάγραμμα 5.4: Ρεολογική συμπεριφορά ισπανικού σεπιολίθου με αύξηση της θερμοκρασίας	67
Διάγραμμα 5.5: Ρεολογική συμπεριφορά στιβενσίτη με αύξηση της θερμοκρασίας	68
Διάγραμμα 5.6: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος εκτορίτη στους 100 °C	71
Διάγραμμα 5.7: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος εκτορίτη στους 149 °C	71
Διάγραμμα 5.8: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος σαπωνίτη στους 100 °C	72
Διάγραμμα 5.9: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος σαπωνίτη στους 149 °C	73
Διάγραμμα 5.10: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ελληνικού σεπιόλιθου στους 100 °C	74
Διάγραμμα 5.11: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ελληνικού σεπιόλιθου στους 149 °C	74
Διάγραμμα 5.12: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ισπανικού σεπιόλιθου στους 100 °C	75
Διάγραμμα 5.13: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ισπανικού σεπιόλιθου στους 149 °C	76
Διάγραμμα 5.14: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον εκτορίτη	79
Διάγραμμα 5.15: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον στιβενσίτη	79
Διάγραμμα 5.16: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον σαπωνίτη.....	80
Διάγραμμα 5.17: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον ελληνικό σεπιόλιθο.	80
Διάγραμμα 5.18: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον ισπανικό σεπιόλιθο.	81

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα δοκιμής διόγκωσης μπεντονιτών με αλκαλική ενεργοποίηση ..	52
Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δειγμάτων	53
Πίνακας 4.3: Ποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων δειγμάτων	54
Πίνακας 4.4: Ανάλυση δειγμάτων με τη τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X	57
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα περιεκτικότητας λιθίου για τα δείγματα του εκτορίτη και στιβενσίτη. Η μετατροπή των μονάδων (ppm) σε περιεκτικότητα (%), έγινε διαιρώντας τη τιμή σε (ppm) με 10^4	60

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αντιστοίχισης ρεολογικών μοντέλων-ρευστών. (H&B= Herschell & Buckley).....	69
Πίνακας 5.2: Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους σε διάφορες θερμοκρασίες ανά δείγμα	77
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα τάσης διολίσθησης και λόγου ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες	83
Πίνακας 5.4: Συγκέντρωση νατρίου στα διηθήματα των μπεντονιτικών πολφών.....	88
Πίνακας 5.5: Συγκέντρωση μαγνησίου στα διηθήματα όλων των πολφών	88
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μετρήσεων pH συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης	90

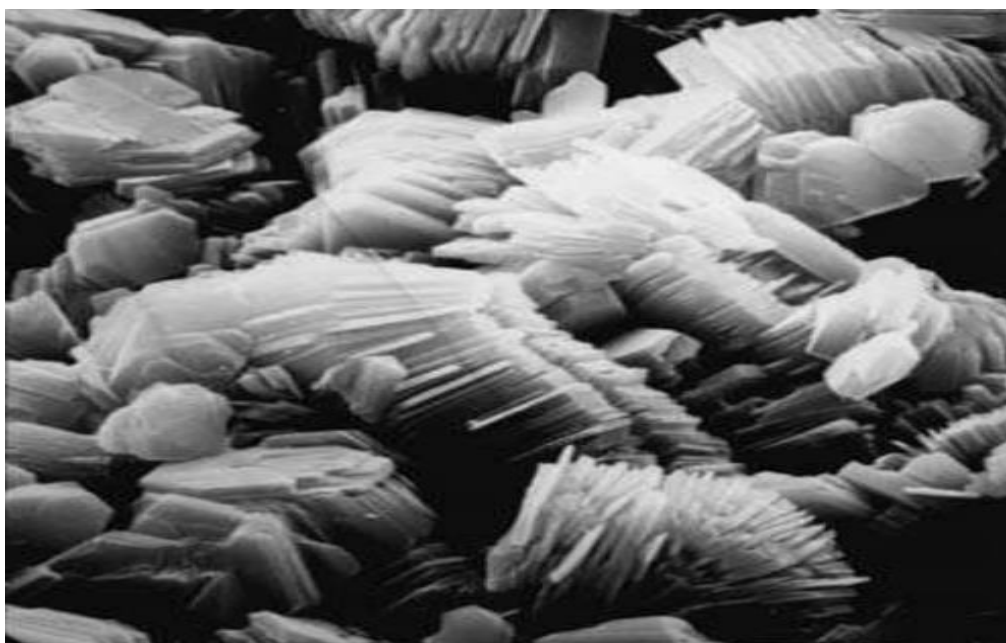
Κατάλογος ιστογραμμάτων

Ιστόγραμμα 5.1: Αναπαράσταση όγκου διηθήματος ανά αιώρημα	85
Ιστόγραμμα 5.2: Αναπαράσταση των τιμών πάχους υμενίου των εξεταζόμενων δειγμάτων .	87

Κεφάλαιο 1^ο : Εισαγωγή στους μπεντονίτες, τους σμεκτίτες και τους σεπιόλιθους

1.1 Τι είναι αργιλικό ορυκτό;

Ως άργιλοι, χαρακτηρίζονται τα λεπτομερή κλαστικά ιζήματα (αποσάθρωση και εξαλλοίωση άλλων ορυκτών και πετρωμάτων) με μέγεθος κόκκου $< 1/256 \text{ mm}$ ή $2 \text{ }\mu\text{m}$.



Εικόνα 1.1: Κρύσταλλοι καολινίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)
(πηγή: www.eliasch.metal.ntua.gr)

Οι άργιλοι, εμφανίζουν αυξημένη πλαστικότητα, όταν περιέχουν συγκεκριμένα ποσοστά υγρασίας. Λόγω της πλαστικότητάς τους, είναι ικανές να διατηρήσουν το σχήμα τους κατά την ανάμιξή τους με νερό ή και έπειτα από την ξήρανσή τους. Κατά τη πύρωσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες στερεοποιούνται και σκληραίνουν, λόγω της αποβολής του προσροφημένου και ενδοστρωματικού νερού (interlayer), αλλά και της αποβολής του κρυσταλλικού νερού. Άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητες των αργίλων αποτελούν η ιοντοεναλλακτική ικανότητά τους, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και οι προσροφητικές ικανότητες. Τα χαρακτηριστικά αυτά υποβιβάζονται με τη παρουσία της υπάρχουσας οργανικής ύλης, του λεπτόκοκκου

χαλαζία και οπαλίου CT, αστρίου και ανθρακικών ορυκτών (Χατζηθεοδωρίδης , 2011).

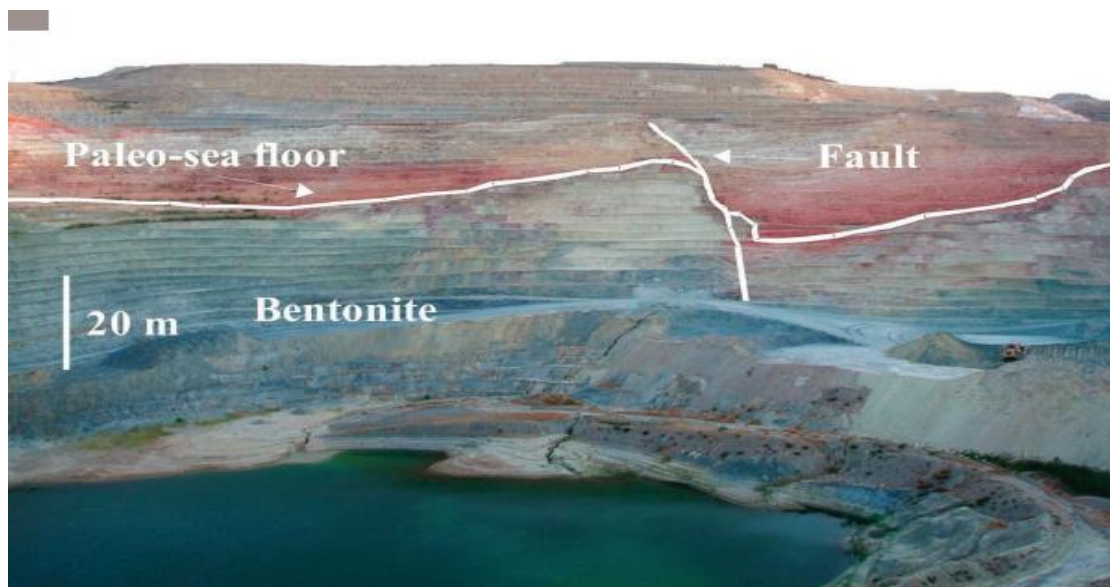
Τα αργιλικά ορυκτά ταξινομούνται ανάλογα με το χρώμα τους, την ορυκτολογική σύσταση και την προέλευσή τους (Θεοδωρίκας, 2013). Από πετρογραφική άποψη, οι άργιλοι χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες: τους μπεντονίτες, τους καολίνες, το σεπίόλιθο/παλυγορσκήτη, το βερμικουλίτη και τις κοινές αργίλους. Ο μπεντονίτης αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη (κύριο ορυκτό μοντμοριλλονίτη). Περαιτέρω ανάλυση των μπεντονιτών θα γίνει σε παρακάτω ενότητα.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η αργιλική σύσταση ενός κλαστικού ιζήματος σχετίζεται με ορυκτολογικούς, χημικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν (Θεοδωρίκας, 2013):

- Χημική και ορυκτολογική σύσταση μητρικών πετρωμάτων, τα οποία θα αποσαθρωθούν/εξαλλοιωθούν.
- Το είδος του αργιλικού ορυκτού και το μέγεθος κόκκου αυτού.
- Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες (E_h) και η οξύτητα ή αλκαλικότητα του περιβάλλοντος απόθεσης (pH).
- Το ιοντικό δυναμικό (Z/r) των κατιόντων.
- Η διαθεσιμότητα ύδατος της περιοχής.
- Ο βαθμός διαγένεσης του ιζήματος, σε συνδυασμό με πίεση και θερμοκρασία του περιβάλλοντος μεταφοράς και απόθεσης.

1.2 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης ως ορολογία, χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά εν έτη 1898 από τον Αμερικανό γεωλόγο Wilbur C. Knight ως χαρακτηρισμός μιας αργίλου, που προήλθε από τη περιοχή Fort Benton της πολιτείας Wyoming των ΗΠΑ. Μια πρώτη προσέγγιση κατάταξης αργίλων ως μπεντονίτες πραγματοποιήθηκε τον 20ο αιώνα. Έγινε δεκτό ότι οι μπεντονίτες απαντούν κυρίως με τη μορφή στρωμάτων μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα, τα οποία δημιουργήθηκαν την εποχή του Κρητιδικού και Τριτογενούς από εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου επί τόπου (in situ).



Εικόνα 1.2: Ορυχείο υπαίθριας εκμετάλλευσης μπεντονίτη , όπου φαίνονται όλα τα γεωλογικά στρώματα μπεντονίτη και των Κρητιδικών-Τριτογενών μητρικών πετρωμάτων (πηγή: Christidis & Huff, 2009)

Στη συνέχεια ακολούθησαν ποικίλοι ορισμοί του υλικού αυτού με βάση τον τρόπο γένεσής του, την ορυκτολογική σύσταση αλλά και τις βιομηχανικές του χρήσεις (Αντωναράς, 2015).

Ο τελικός ορισμός του μπεντονίτη σαν βιομηχανικό ορυκτό, ο οποίος ισχύει μέχρι και σήμερα, δόθηκε στο παγκόσμιο συνέδριο αργίλων στην Μαδρίτη το έτος 1972 από τον R.E.Grim. Αυτός αναφέρει ότι ο όρος μπεντονίτης θα χαρακτηρίζει όλες τις αργίλους, που αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κύριο ορυκτό τον μοντμοριλλονίτη.

1.2.1 Γένεση μπεντονίτη

Ανάλογα με τον τρόπο γένεσης, η ομάδα των ορυκτών αυτών, εμφανίζει διάφορες προσμίξεις και σύνδρομα ορυκτά όπως ο χαλαζίας λεπτόκοκκης μορφής, άστριους, οξειδία σιδήρου και οπάλιο CT (ένυδρη πυριτική γέλη, υδροθερμικής κυρίως προέλευσης). Σε συνθήκες χημικής ισορροπίας δεν ευνοείται η δημιουργία του μπεντονίτη, διότι ευνοείται ο σχηματισμός των αργιλικών ορυκτών ιλλίτη ή τάλκη (Meunier, 2005). Η γένεση του μπεντονίτη, μπορεί να είναι αποτέλεσμα ποικίλων διαφορετικών διαδικασιών (Christidis & Huff, 2009):

- **Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου**

Ο τρόπος αυτός είναι ο πιο συχνά απαντώμενος τρόπος γένεσης των μπεντονιτών. Είναι γνωστό ότι αν το τηγμένο υλικό, το οποίο ανέρχεται από το ηφαίστειο (λάβα), ψυχθεί γρήγορα, τότε δε θα υπάρξει κρυστάλλωση του υλικού, αλλά θα δημιουργηθεί μία άμορφη, υαλώδης φάση. Λόγω περιβαλλοντικών παραγόντων, ξεκινάει η εξαλλοίωση των ηφαιστειακών προϊόντων, με αποτέλεσμα των διεργασιών αυτών τη γένεση μπεντονιτών. Σε αυτή τη κατηγορία, απαντώνται τεμαχίδια ηφαιστειακού γυαλιού ή άλλων μορφών ηφαιστειακής τέφρας καθώς και άλλα πυριγενή ορυκτά μη αργιλικής σύστασης. Σε κάποιες θέσεις, υπάρχει σταδιακή μετάβαση του κοιτάσματος προς γειτονικά στρώματα μη εξαλλοιωμένης τέφρας (Grim & Guven, 1978).

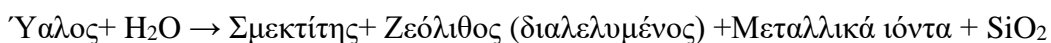
- **Υδροθερμική εξαλλοίωση υέλου**

Η διαδικασία αυτή, σχετίζεται με μαγματική δραστηριότητα και πραγματοποιείται με δυο τρόπους:

- I. Ο πρώτος τρόπος, σχετίζεται με ύπαρξη ενεργειακής πηγής σε μεγάλο βάθος, η οποία βρίσκεται σε σύνδεση με μαγματική διείσδυση που θερμαίνει το νερό των πόρων. Η εξαλλοίωση οφείλεται στη ροή των υδροθερμικών ρευστών, διαμέσου ρηγμάτων και ασυνεχειών.
- II. Ο εναλλακτικός τρόπος προκαλεί την εξαλλοίωση των ηφαιστειακών παραγώγων μέσω των υδροθερμικών ρευστών, τα οποία όμως συντηρούνται

ενεργειακά από το ίδιο το μητρικό πέτρωμα. Το σταδιακά ψυχόμενο πέτρωμα είναι ικανό να διατηρήσει ένα υδροθερμικό σύστημα.

Ανεξάρτητα, του ισχύοντος μηχανισμού, ισχύει η υδροθερμική αντίδραση (Θεοδωρίκας, 2013):



- **Ιζηματογένεση με αυξημένη εμφάνιση του ορυκτού σμεκτίτη**

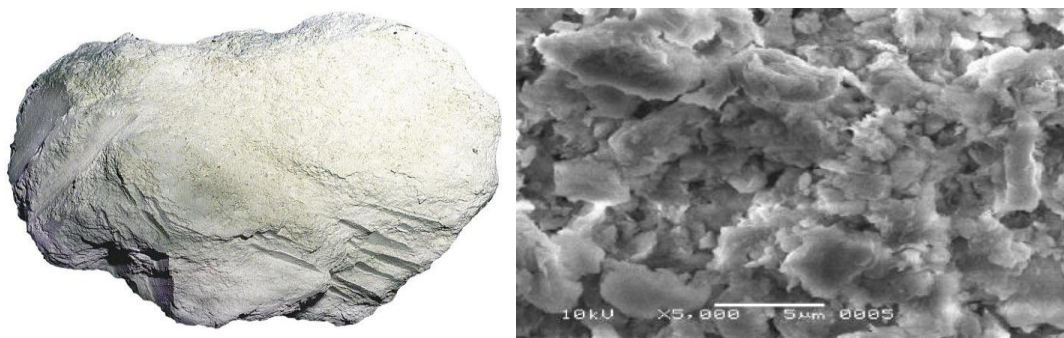
Ο τελευταίος τρόπος γένεσης μπεντονιτών, δεν επιβάλλει τη παρουσία μαγματικών διαδικασιών για να επιτευχθεί η δημιουργία τους. Το μειονέκτημα είναι η υποδεέστερη ποιότητα του μεταλλεύματος, λόγω της παρουσίας τριοκταεδρικών σμεκτιτών όπως ο σαπωνίτης και ο στιβενσίτης. Προϋπόθεση αυτού του είδους της ιζηματογένεσης, είναι η μειωμένη υγρασία του περιβάλλοντος απόθεσης (Λύτρα, 2016).

- **Γένεση μπεντονιτών υπό ασαφείς συνθήκες**

Υπάρχουν εμφανίσεις μπεντονιτών ή κοιτάσματα, τα οποία έχουν σχηματιστεί υπό ασαφείς συνθήκες. Γι αυτό το λόγο υπάρχει μεγάλη επιφύλαξη και αμφισβήτηση για τον τρόπο δημιουργίας λόγω δυσκολίας τεκμηρίωσης. Ένας υποψήφιος τρόπος γένεσης αποτελεί αυτός της αποσάθρωσης, με μεμονωμένα παραδείγματα ως απόδειξη, με χαρακτηριστικά τα κοιτάσματα της Αργεντινής. Επόμενο παράδειγμα, αποτελεί η Ιαπωνία. Ένα κοιτάσμα της περιοχής αυτής, εμφανίζει το χαρακτηριστικό της ομοιόμορφης εξαλλοίωσης της επιφάνειας σε σμεκτίτη. Τα προϊόντα αποσάθρωσης στην Ιαπωνία αποτελούνται από μία ποικιλία αργιλικών ορυκτών, με τον αλλοούσιτη να επικρατεί σαν το συνηθέστερο προϊόν αποσάθρωσης της ηφαιστειακής τέφρας. Επίσης, τα κοιτάσματα του μπεντονίτη Τριτογενούς ηλικίας στην Ινδία δεν συνδέονται με εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού λόγω της έλλειψης ηφαιστειακών πετρωμάτων. Πιθανή εξήγηση αποτελεί η διένεργεια αποσάθρωσης των Προκάμβριων πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων σε υγρό κλίμα, τα οποία μεταφέρθηκαν και αποτέθηκαν στη συγκεκριμένη περιοχή (Κοκκίδης, 2006).

1.2.2 Κοιτάσματα μπεντονίτη

Τα μπεντονιτικά κοιτάσματα απαντώνται στη φύση σχηματίζοντας κοιτάσματα στρωματοειδή, των οποίων το πάχος μπορεί να κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος. Επίσης, είναι δυνατόν να σχηματίσουν και στρωματοκαθοριζόμενα κοιτάσματα τα οποία μπορεί να είναι αρκετά σύνθετα. Τέλος, τα κοιτάσματα αυτά, είναι δυνατόν να σχηματίσουν συγκεντρικές δομές με ακανόνιστο σχήμα, γύρω από ρήγματα (Χρηστίδης, 2012). Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη χαρακτηρίζονται από φυσικοχημικές διαφοροποιήσεις στην σύστασή τους. Η πιο σύνηθης περίπτωση είναι η εμφάνιση των κοιτασμάτων υπό μορφή φακών πάχους μερικών μέτρων. Ανάλογα με το τρόπο γένεσης, αλλά και τη θέση απόθεσης και σχηματισμού, παρατηρούνται φυσικοχημικές διαφοροποιήσεις στη σύστασή τους. (Clem & Doehler, 1961).



Εικόνα 1.3: Ορυκτό μπεντονίτης μακροσκοπικά (αριστερά) και μικροσκοπικά σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (δεξιά) (πηγή: Ogunmodede et.al., 2015)

Η Ελλάδα αποτελεί τη δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγό μπεντονίτη παγκοσμίως μετά τις ΗΠΑ, σημειώνοντας το 2011 1.25 εκατ. τόνους ετήσια παραγωγή μπεντονίτη. Η εξόρυξη πραγματοποιείται κυρίως στη νήσο Μήλο και δευτερευόντως στη νήσο Κίμωλο από τις εταιρείες IMERYS και ΜΠΕΝΤΟΜΑΪΝ αντίστοιχα (www.paver.gr). Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων γίνεται με υπαίθριες εκμεταλλεύσεις. Τα στείρα υλικά, πρέπει να διαχειριστούν με κατάλληλο τρόπο, προς αποφυγήν ρύπανσης και υποβάθμισης της ποιότητας του εξορυγμένου υλικού. Ο εξορυγμένος μπεντονίτης έχει περιεχόμενη υγρασία 10-25% (Christidis, 2011). Ακολουθεί η ξήρανση, η λειοτρίβηση του υλικού, καθώς και η ενεργοποίηση των ασβεστούχων μπεντονιτών. Με την αλκαλική ενεργοποίηση, βελτιώνονται οι φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες. Η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει είτε εν ξηρώ είτε εν υγρώ (Meunier, 2005).

1.2.3 Αξιολόγηση μπεντονίτη

Όπως προαναφέρθηκε, ανάλογα με το τρόπο γένεσης του μπεντονίτη, τα χαρακτηριστικά του, δύνανται να διαφέρουν ανά τοποθεσία σε ορυκτολογικό, χημικό και φυσικοχημικό επίπεδο. Για το λόγο αυτό, πρέπει να διενεργείται αξιολόγηση του εξορυγμένου υλικού, για να διαπιστωθεί η καταλληλότητά του σε βιομηχανικές εφαρμογές. Οι μέθοδοι αξιολόγησης είναι τυποποιημένες, βάσει συγκεκριμένων προδιαγραφών, ενώ πρέπει να ακολουθούνται πιστά, για τη λήψη έγκυρων αποτελεσμάτων. Διαφορετικά, η χρήση υλικού χαμηλότερων προδιαγραφών από τις επιθυμητές μπορούν να ζημιώσουν μια βιομηχανία.

Οι μέθοδοι αξιολόγησης, χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, την ειδική και τη γενική αξιολόγηση (Χρηστίδης, 2012).

I. Γενική αξιολόγηση

Περιλαμβάνει διαδικασίες: **a) χαρακτηρισμού ποιότητας του μπεντονίτη και b) υπολογισμού περιεκτικότητας σε σμεκτίτη**, ο οποίος προσδίδει στο μπεντονίτη τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες.

a) Χαρακτηρισμός ποιότητας μπεντονίτη

Οι δοκιμές αυτές, πιστοποιούν τη καταλληλότητα του μπεντονίτη για βιομηχανική χρήση. Περιλαμβάνει δοκιμές ενεργοποίησης με NaHCO_3 (αλκαλική ενεργοποίηση), για βελτιστοποίηση ρεολογικών ιδιοτήτων κατά το σχηματισμό πολφών, δοκιμή ελεύθερης διόγκωσης και το προσδιορισμό του ορίου υδαρότητας (Μακρή, 2011). Κατά την δοκιμή της ελεύθερης διόγκωσης, προστίθεται μέσα σε ογκομετρικό κύλινδρο με απιονισμένο νερό, μικρή ποσότητα της αργίλου. Πολλές φορές, έχει προηγηθεί αλκαλική ενεργοποίηση. Μέχρι την επόμενη ημέρα, η άργιλος σε συνδυασμό με το νερό έχει δημιουργήσει γέλη η οποία έχει διογκωθεί. Από τη κλίμακα του κυλίνδρου μετράται η διόγκωση σε κυβικά εκατοστά (ml). Τέλος, το όριο υδαρότητας, προσδιορίζεται με τη συσκευή Cassagrande και εκφράζει την οριακή ποσότητα νερού, στην οποία η άργιλος δύναται να ρέει υπό το βάρος της (Inglethorpe et.al., 1993).

b) Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε σμεκτίτη

Ο έλεγχος αυτός αποτελεί σημαντικό παράγοντα του χαρακτηρισμού, διότι η επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητα του ορυκτού αυτού, σε συνδυασμό με τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του και τη κατανομή του φορτίου του, καθορίζει τη ποιότητα του μπεντονίτη (Christidis, 2011). Ο προσδιορισμός επιτυγχάνεται είτε απευθείας με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), είτε εμμέσως με προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC).

II. Ειδική αξιολόγηση

Η ειδική αξιολόγηση περιλαμβάνει δοκιμές του υλικού, ώστε να διαπιστωθεί η καταλληλότητά του σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στη χύτευση μεταλλικών εξαρτημάτων και κυρίως ως πολφός γεωτρήσεων. Εξετάζονται οι ρεολογικές και οι διηθητικές ιδιότητές του, σε συνδυασμό με τη πυκνότητα και το pH. Όλες οι δοκιμές ρεολογίας ακολουθούν πρότυπα API.

1.2.4 Βιομηχανικές εφαρμογές

Ο μπεντονίτης, αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα βιομηχανικά ορυκτά, λόγω του μεγάλου εύρους χρήσεων, για τις οποίες είναι κατάλληλος. Παρακάτω παρουσιάζονται οι σημαντικότερες.

- Χυτήρια μετάλλων

Στα περισσότερα χυτήρια σιδηρούχων και μη σιδηρούχων μετάλλων, παγκοσμίως, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό στη χύτευση με υγρή άμμο. Κατά τη μέθοδο αυτή, ο μπεντονίτης αναμειγνύεται με άμμο, κάρβουνο και μια μικρή ποσότητα νερού ώστε να σχηματιστεί ένα μίγμα, το οποίο θα δημιουργήσει το καλούπι που θα εγχυθεί το τηγμένο μέταλλο (Eisenhour, 2009).

- Πολφοί γεωτρήσεων

Οι ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη, είναι ζωτικές για την επιτυχία μια γεώτρησης. Οι πολφοί αυτοί, λιπαίνουν και ψύχουν τα κοπτικά άκρα του γεωτρύπανου,

ώστε να μην υπερθερμαίνεται. Επίσης, παρασύρουν τα θραύσματα που δημιουργούνται κατά τη διάνοιξη στην επιφάνεια. Επίσης, διαδραματίζουν ρόλο στεγανοποίησης της γεώτρησης από υπόγεια ρευστά.

- Υγειονομική ταφή χωματερών

Λόγω της χαμηλής διαπερατότητας και της μεγάλης προσροφητικής ικανότητας του σμεκτίτη, οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως υλικά στεγανοποίησης στην κατασκευή και αποκατάσταση των χώρων ταφής απορριμμάτων. Επίσης, κατασκευάζονται κατακόρυφα τοιχώματα με ρόλο διαφράγματος ως προς τα ρευστά που παράγονται από τα απορρίματα.

- Άμμοι υγιεινής για κατοικίδια

Ο νατριούχος μπεντονίτης περιβάλλει τα περιττώματα των κατοικίδιων σε σφαιρίδια. Με αυτόν τον τρόπο, διευκολύνεται η απομάκρυνσή τους εξ' ολοκλήρου από το δοχείο μειώνοντας την ποσότητα της άμμου που χρησιμοποιείται και διατηρώντας τα δοχεία υγιεινής καθαρά και χωρίς οσμές. Η κοκκομετρία κυμαίνεται στα 10-30 mesh.

1.3 Σμεκτίτης

Οι σμεκτίτες αποτελούν ομάδα αργιλικών ορυκτών, καθώς και κύριο συστατικό του μπεντονίτη. Είναι αυτοί στους οποίους οφείλονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητές του. Σύμφωνα με το ανταλλάξιμο κατίον τους χωρίζονται στις εξής υποκατηγορίες (Nelson- Eby, 2012).

- Καλιούχος σμεκτίτης
- Νατριούχος σμεκτίτης
- Ασβεστούχος σμεκτίτης

- Μαγνησιούχος σμεκτίτης
- Λιθιούχος-μαγνησιούχος σμεκτίτης

Μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά ορυκτά της ομάδας αποτελούν:

- Εκτορίτης (Λιθιούχος-μαγνησιούχος σμεκτίτης, παράγεται και τεχνητά με το όνομα λαπονίτης)
- Στιβενσίτης
- Σαπωνίτης
- Μοντμοριλλονίτης
- Βεϊδελίτης
- Νοντρονίτης

Ο εκτορίτης αποτελεί ένα ιδιαίτερο ορυκτό και αρκετά σπάνιο, αλλά με πολύ καλές κολλοειδείς ιδιότητες. Για αυτό το λόγο έχει πραγματοποιηθεί η τεχνητή παραγωγή του με την ονομασία «λαπονίτης». Η εμπορική αξία του είναι μεγάλη, καθώς το αμιγώς φυλλοπυριτικό αυτό ορυκτό, ελαττώνει τη διαπερατότητα σε αέρια (Hussein, et al., 2012) και λειτουργεί ως επιβραδυντικό στη περίπτωση πυρκαγιάς (Christidis., 2018).

1.3.1 Δομή σμεκτίτη

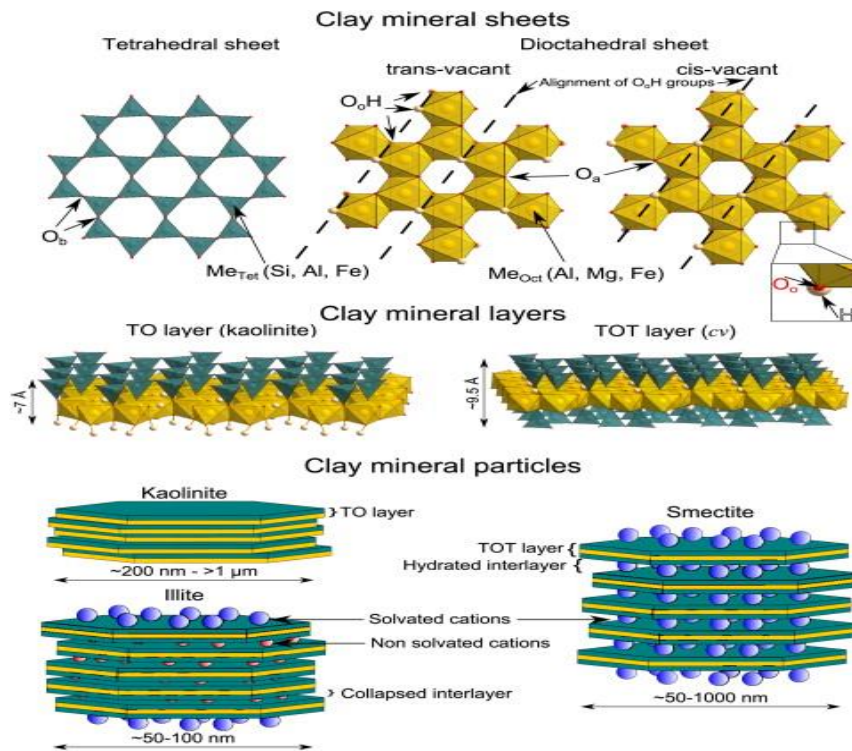
Ανήκουν στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Στα ορυκτά της ομάδας αυτής, κυριαρχούν δύο δομικές μονάδες (Barnes, 2013):

- Τετραεδρικές στιβάδες:

Οι βασικές δομικές μονάδες είναι ένα ιόν $[\text{Si}]^{4+}$ στο κέντρο του τετραέδρου, το οποίο ενώνεται με τέσσερα ανιόντα $[\text{O}]^{2-}$ στις κορυφές. Τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας στρώσεις.

➤ Οκταεδρικές στιβάδες:

Το εκάστοτε οκτάεδρο, αποτελείται από 6 ιόντα $[\text{OH}]^-$ ή $[\text{O}]^{2-}$ στις κορυφές, συνδεδεμένα με ένα κατιόν $[\text{Al}]^{3+}$, $[\text{Mg}]^{2+}$ ή άλλο κατιόν στο κέντρο του οκταέδρου. Τα οκτάεδρα συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας στρώσεις.



Εικόνα 1.4: Αναπαράσταση κρυσταλλικών δομών αργιλικών ορυκτών (πηγή: Tournassat et.al., 2015)

Η ακολουθία της σύνδεσης των τετραέδρων με τα οκτάεδρα οδηγούν στο σχηματισμό δομών 1:1 ή 2:1. Στην δομή 1:1, μια στιβάδα τετραέδρου συνδέεται με μια οκταεδρική στιβάδα. Το τέταρτο άτομο $[\text{O}]^{2-}$ του τετραέδρου μοιράζεται με το οκτάεδρο. Χαρακτηριστικά ορυκτά της ομάδας αυτής είναι ο σερπεντίνης και ο καολίνης.

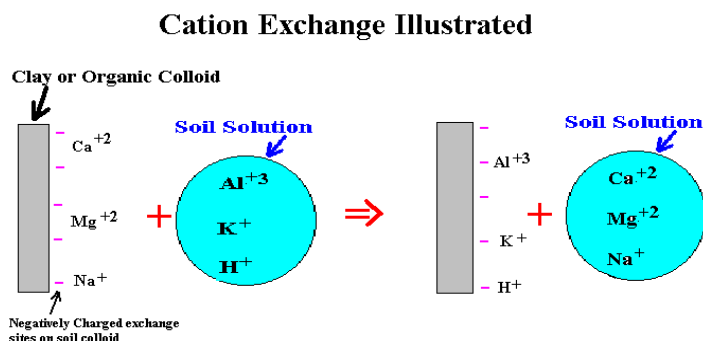
Αντίστοιχα, στη δομή 2:1, μια οκταεδρική στιβάδα διαμοιράζεται άτομα οξυγόνου με δύο τετραεδρικές στιβάδες πυριτίου σε κάθε πλευρά. Η οκταεδρική στιβάδα, τοποθετείται ανάμεσα στις δύο τετραεδρικές. Παραδείγματα ορυκτών που ακολουθούν τη δομή αυτή αποτελούν ο σμεκτίτης, ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκήτης.

Επιπλέον διαχωρισμός πραγματοποιείται στους σμεκτίτες, οι οποίοι κατανέμονται στις υποκατηγορίες των δι-οκταεδρικών (μοντοριλλονίτης, νοντρονίτης) και τρι-οκταεδρικών (στιβενσίτης, εκτορίτης) (Nelson Eby, 2012).

1.3.2 Χαρακτηριστικά σμεκτίτη

➤ Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Ορίζεται ως η ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε δεδομένο pH (Bergaya et al., 2006). Η πιο συνηθισμένη μονάδα μέτρησης αποτελούν τα χιλιοστοϊσοδύναμα (meq) / 100gr ξηρής αργίλου (Bergaya & Vayer, 1997). Η ιδιότητα αυτή, είναι αποτέλεσμα της κατανομής του φορτίου της κρυσταλλικής δομής της κυψελίδας του σμεκτίτη στις αντικαταστάσεις της οκταεδρικής ή τετραεδρικής στιβάδας. Δευτερευόντως, μπορεί να οφείλεται και στα δεσμευμένα κατιόντα που βρίσκονται στα όρια των κρυστάλλων.



Εικόνα 1.5: Αναπαράσταση ιοντοεναλλαγής (πηγή:gaia.flemingc.on.ca)

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το υδρογόνο και το λίθιο. Το pH διαδραματίζει καταλυτικό ρόλο στο είδος του φορτίου στα όρια των κρυστάλλων. Αυτό μπορεί να μεταβληθεί, αφού με αύξηση του pH θα δημιουργηθεί αρνητικό φορτίο στα άκρα των στιβάδων, Επίσης, καθοριστικός παρουσιάζεται ο ρόλος της ιοντοεναλλαγής στην επίδραση των ρεολογικών ιδιοτήτων. Αν το ανταλλάξιμο κατιόν είναι το ασβέστιο ή το μαγνήσιο τότε η ρεολογική συμπεριφορά είναι υποδεέστερη. Το νάτριο ως ανταλλάξιμο κατιόν, φαίνεται να έχει τη μέγιστη θετική επίδραση στη ρεολογία (Hepper et.al., 2006).

➤ Ρεολογικές ιδιότητες

Οι σμεκτίτες όταν έρθουν σε επαφή με νερό, λόγω της ενυδάτωσης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, προκαλούν διασπορά των κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει διότι μόρια νερού εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο των κρυστάλλων και απομακρύνουν τα φυλλάρια μεταξύ τους. Οι δεσμοί που συγκρατούν τα φυλλάρια είναι ασθενείς με αποτέλεσμα να υπερνικούνται από τη διόγκωση. Έπειτα από τη διασπορά, τα φυλλάρια, αναπτύσσουν ηλεκτρικό δυναμικό με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να απωθούνται μεταξύ τους και να δημιουργείται ένα κολλοειδές σύστημα. Η προσθήκη μπεντονίτη (κυρίως νατριούχου) στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του ρευστού, ενώ παράλληλα ενισχύεται και η αντίσταση στην ροή. Τα ρευστά αυτά, μπορεί να εμφανίσουν θιξοτροπική ή ρεοπηκτική (αντι-θιξοτροπική) συμπεριφορά (Luckham & Rossi, 1999, Meunier, 2005). Οι ασβεστούχοι και μαγνησιούχοι μπεντονίτες δεν παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και επομένως δεν έχουν θιξοτροπική συμπεριφορά. Αντιθέτως, οι νατριούχοι παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά και είναι οι πλέον κατάλληλοι για πολφούς γεωτρήσεων. Αυτός είναι ο λόγος της αλκαλικής ενεργοποίησης με NaHCO_3 στους μη νατριούχους μπεντονίτες, διότι τα κατιόντα ασβεστίου- μαγνησίου αντικαθίστανται με νάτριο.

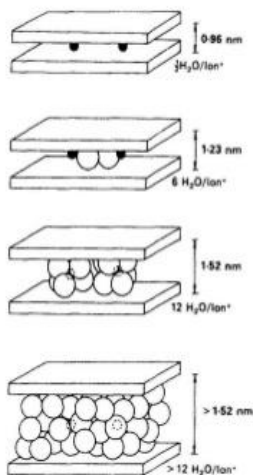
➤ Διογκωτικές ικανότητες

Η διόγκωση των αργίλων είναι αποτέλεσμα προσρόφησης μορίων νερού στην εξωτερική επιφάνειά τους ή στον ενδοστρωματικό χώρο τους με αποτέλεσμα την ενυδάτωση και τη διόγκωση. Ο βαθμός ενυδάτωσης των σμεκτιτών είναι συνάρτηση του είδους του κατιόντος προς εναλλαγή, της κατανομής του κρυσταλλικού φορτίου των πυριτικών φυλλαρίων και του μεγέθους/ φορτίου των κατιόντων. Ανάλογα με τον τύπο του ανταλλάξιμου κατιόντος, η διόγκωση μπορεί να είναι κρυσταλλική ή οσμωτική.

CLAY SWELLING MECHANISMS

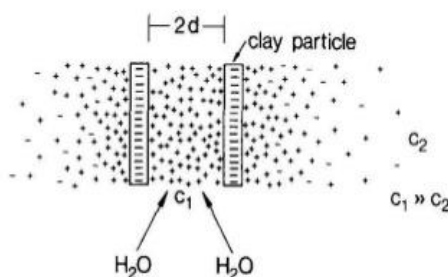
innercrystalline swelling

hydration of the exchangeable cations



osmotic swelling

difference in the ion concentration, and principally in the cation concentration, at the surface of the clay layers and in the pore water



Madsen and Müller, 1989

9

Εικόνα 1.6: Μηχανισμοί διόγκωσης σμεκτιτών (πηγή: Madsen&Muller,1989)

Στην κρυσταλλική διόγκωση προσροφάται ενδοστρωματικά μόνο μικρός αριθμός μορίων νερού με τη μορφή επίπεδων στιβάδων, ενώ στην οσμωτική διόγκωση, η προσρόφηση των μορίων του νερού πραγματοποιείται συνεχόμενα στον ενδοστρωματικό χώρο του σμεκτίτη (Karpinski & Szkodo,2015).

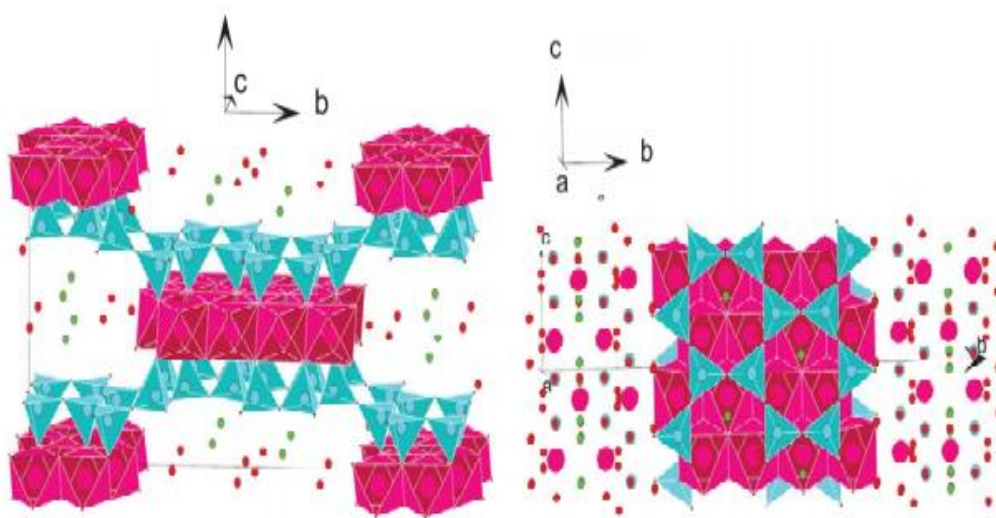
➤ Ειδική επιφάνεια

Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων του σμεκτίτη (μέσος όρος τα 0.5 μm), έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των κρυστάλλων. Η μορφολογία των κρυστάλλων αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη ρεολογία των σμεκτιτών. Η βελτίωσή της, συνεπάγεται τον αποχωρισμό των φυλλαρίων μέσω διατμητικής τάσης (Odom, 1984). Τα αργιλικά σωματίδια δύνανται να έχουν ελασματοειδές, ινώδες ή σφαιροειδές σχήμα. Οι χαρακτηρισμοί ινώδες και σφαιροειδές, αναφέρονται σε συσσωματώματα κρυστάλλων (Grim & Guven, 1978). Τα συσσωματώματα, λόγω της δομής τους, δημιουργούν μικροδομές με πόρους. Οι πόροι αυτοί κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες (Χρηστίδης, 2010):

- a) Ενδοελασματικοί πόροι
- b) Πόροι ενδιάμεσα στα δομικά σωματίδια των συσσωματωμάτων
- c) Πόροι ανάμεσα στα ίδια τα συσσωματώματα

1.4 Σεπιόλιθος

Ο σεπιόλιθος ανήκει και αυτός στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Παρουσιάζει δομή 2:1 ενώ μαζί με τον παλυγορσκήτη, με τον οποίο μοιράζεται πολλά κοινά χαρακτηριστικά, διαφέρουν από τα συνήθη 2:1 αργιλικά ορυκτά. Η διαφορά αφορά τη συνέχεια των οκταεδρικών στιβάδων, οι οποίες είναι συνεχείς μόνο στη Χ κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Στον κρυσταλλογραφικό άξονα Υ, ο σεπιόλιθος έχει μήκος τρεις αλυσίδες. Ο σεπιόλιθος είναι τρι-οκταεδρικός και τα ανεστραμμένα τετράεδρα που τον αποτελούν, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαύλων διαστάσεων $4 \times 9.5 \text{ \AA}$.



Εικόνα 1.7: κυψελίδα $1 \times 1 \times 2$ από διαφορετικές απόψεις (πηγή: Τσαμποδήμου, 2013)

Ως αποτέλεσμα της μορφολογίας των κρυστάλλων είναι η ινώδης μορφή τους (Χρηστίδης, 2012). Οι ινώδεις κρύσταλλοι, είναι υπεύθυνες για μια σειρά ιδιοτήτων, όπως η προσροφητική ικανότητα, η ενεργοποίηση με οξέα, οι ρεολογικές και καταλυτικές ικανότητες.



Εικόνα 1.8: Σεπιόλιθος και παλυγορσκήτης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (πηγή: Draidia et. al., 2016)

1.4.1 Περιβάλλοντα γένεσης

1. Ηπειρωτικά περιβάλλοντα

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα σεπιολίθου και παλυγορσκήτη σχηματίστηκαν σε ηπειρωτικά περιβάλλοντα αυθιγενώς, με απευθείας καθίζηση αλατούχων διαλυμάτων. Εναλλακτικό μηχανισμό, αποτελεί η εξαλλοίωση προϋπάρχοντων αργιλικών ορυκτών (Galan & Singer, 2011). Ο σεπιόλιθος δε σχηματίζεται σε θαλάσσιο περιβάλλον, αντίθετα με το παλυγορσκήτη.

2. Περιβάλλοντα αλκαλικών λιμνών

Ο πιο σύνηθης τρόπος σχηματισμού είναι σε αλμυρές λίμνες και λεκάνες, σε συνδυασμό με το ξηρό κλίμα. Για να σχηματιστεί ο σεπιόλιθος, πρέπει η προσφορά σε αργίλιο (Al) να είναι μικρή. Αυτό συμβαίνει στα κεντρικά σημεία της λίμνης. Εκεί ο σεπιόλιθος σχηματίζεται με καταβύθιση (Χρηστίδης, 2012, Galan & Singer, 2011).

1.4.2 Χρήσεις

Ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκήτης αποτελούν ανταγωνιστικές πρώτες ύλες των μπετονιτών. Οι χρήσεις τους συνδέονται άμεσα με τις προαναφερθέντες ιδιότητές τους. Επιπλέον, κάποιες ιδιότητες μπορούν να ενισχυθούν πριν τη χρήση τους ακολουθώντας συγκεκριμένες διαδικασίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί η όξινη ενεργοποίησή τους. Κύριες χρήσεις αποτελούν οι άμμοι υγιεινής κατοικιδίων λόγω των προσροφητικών ιδιοτήτων τους, οι γεωργικές και κτηνοτροφικές εφαρμογές και η δημιουργία υδατικών πολφών γεωτρήσεων. Μάλιστα σε περιβάλλοντα όπου το pH κυμαίνεται μεταξύ 8-8.5, τα άλατα του υπεδάφους δεν έχουν αντίκτυπο πάνω τους. Περισσότερες εφαρμογές περιλαμβάνουν υλικά καταλυτικών φορέων, πληρωτικά χρωστικών ουσιών και ελαστικών, καθώς και στη φαρμακοβιομηχανία. Μάλιστα, είναι συνηθισμένη πρώτη ύλη στη Τουρκία για τη παρασκευή ειδών καπνιστού (Χρηστίδης, 2012).

Κεφάλαιο 2^ο : Βασικές αρχές Ρευστομηχανικής και εισαγωγή στους γεωτρητικούς πολφούς.

Ρευστομηχανική (Fluid Mechanics) είναι ο κλάδος της μηχανικής που ασχολείται με την συμπεριφορά των ρευστών, όταν αυτά βρίσκονται σε κίνηση (δυναμική ρευστών) ή όταν βρίσκονται σε στατική κατάσταση (στατική ρευστών). Ο όρος ρευστομηχανική, διαφέρει από τον όρο ρεολογία, ο οποίος είναι συνυφασμένος με τη μελέτη της ροής της ύλης, σε υγρή ή – υπό προϋποθέσεις- σε στερεή κατάσταση. Τα στερεά αυτά, παρουσιάζουν πλαστική ροή, αντί να παραμορφωθούν ελαστικά, με εφαρμογή τάσης. 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 (Λύτρα, 2016).

Ως ρευστό, χαρακτηρίζεται μια ουσία που δύναται να παραμορφώνεται συνεχώς με την διενέργεια μιας οποιασδήποτε διατμητικής τάσης. Η ροή οφείλεται είτε στην άμεση εφαρμογή διατμητικής τάσης, είτε στην έμμεση εμφάνισή της, λόγω διαφοράς πίεσης, η οποία προκαλεί τριβές (Ξένος & Τζιρτζιλάκης, 2018).

Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές κατηγορίες, στις οποίες κατατάσσεται ένα ρευστό αναλόγως της σύστασής του και της συμπεριφοράς του. Χαρακτηριστικοί ορισμοί αποτελούν τα ομογενή και μη ρευστά. Τα πρώτα, παρουσιάζουν μια μεμονωμένη φάση σε όλη την εξεταζόμενη περιοχή τους, ενώ δεν εμφανίζουν προσμίξεις, όπως διαλύματα ή αιωρούμενα σωματίδια. Την αντίστροφη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα μη ομογενή ρευστά. Αποτελούνται από τουλάχιστον δύο ομογενείς ή μη φάσεις, ενώ δυνατή είναι και η παρουσία ελευθέρων σωματιδίων (Λουκόπουλος, 2014).

Όσον αφορά τη περιγραφή της ροής ενός ρευστού και υποθέτοντας ότι το ρευστό αποτελείται από ένα σύνολο σωματιδίων και κινείται μέσα σε αγωγό, διακρίνονται τρία είδη ροής: Η στρωτή, η τυρβώδης και η μεταβατική. Στρωτή ροή ονομάζεται, όταν τα σωματίδια του ρευστού κινούνται με σταθερή ταχύτητα κατά στρώματα. Αυτό σημαίνει ότι όλα τα σωματίδια του ρευστού που βρίσκονται στο ίδιο στρώμα, κινούνται με την ίδια ταχύτητα κατά την διεύθυνση της ροής, ανεξάρτητα από τη θέση τους. Τυρβώδης, είναι η ιξώδης ροή κατά την οποία τα σωματίδια του ρευστού, κινούνται ακανόνιστα και τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις. Τέλος, η μεταβατική ροή περιλαμβάνει περιοχές τυρβώδους, αλλά και στρωτής ροής ταυτόχρονα (www.mit.edu). Ο χαρακτηρισμός γίνεται βάσει του αριθμού Reynolds σύμφωνα με τη σχέση :

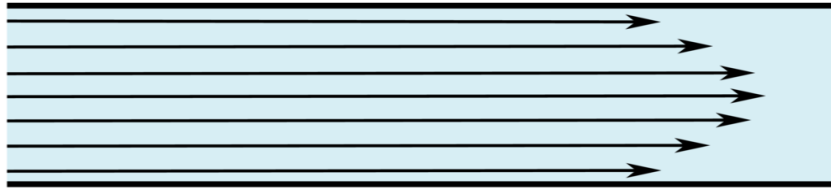
$$\text{Re} = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad (2.1)$$

Όπου:

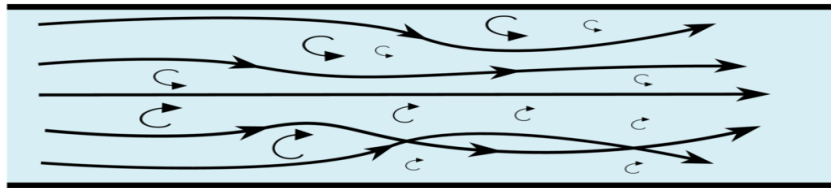
- μ : ιξώδες
- ρ : πυκνότητα ρευστού
- D : υδραυλική διάμετρος αγωγού
- V : ταχύτητα ροής

Αν η τιμή του αριθμού Reynolds > 4000 τότε η ροή είναι τυρβώδης. Ανάμεσα στο όριο των 2000-4000 είναι μεταβατική, ενώ αν είναι μικρότερη από 2000, τότε είναι στρωτή.

laminar flow



turbulent flow



Διάγραμμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση στρωτής και τυρβώδους ροής. (πηγή: www.OpenFoamTraining.com)

2.1 Η έννοια του ιξώδους στα νευτώνεια και μη νευτώνεια ρευστά

Το ιξώδες, ως φυσική έννοια, εκφράζει την ιδιότητα του ρευστού να αντιστέκεται στην επίδραση διατμητικής τάσης, η οποία θα έχει ως αποτέλεσμα τη ροή αυτού. Μαθηματικώς, εκφράζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό διάτμησης.

Είναι αποτέλεσμα δυνάμεων συνοχής των ρευστών, ενώ σπουδαίο ρόλο παίζει και ο ρυθμός μεταφοράς της ορμής μεταξύ των στρωμάτων του ρευστού. Το μέτρο του ιξώδους συσχετίζεται άμεσα με την απώλεια ενέργειας κατά τη ροή. Καθοριστικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το ιξώδες ενός Νευτώνειου ρευστού, αποτελούν η θερμοκρασία και η μοριακή δομή αυτού. Δευτερεύοντα παράγοντα, αποτελεί η πίεση, η οποία έχει κάποια επιρροή όταν είναι αρκετά αυξημένη. (Κελεσίδης, 2012).

Στα μη- Νευτώνεια ρευστά, στα οποία η σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης δεν είναι γραμμική, εισάγονται οι έννοιες του φαινομένου και του πλαστικού ιξώδους.

Το φαινόμενο ιξώδες, ορίζεται ως η τιμή που δείχνει το ιξωδομέτρο σε ρυθμό διάτμησης ίσο με 600 (rpm) ή 1021.38 (sec^{-1}), αφού διαιρεθεί με τον αριθμό 2. Οι κύριοι παράγοντες που το επηρεάζουν είναι το μέγεθος και το σχήμα των αργιλικών κόκκων του ρευστού, το ιξώδες της συνεχούς φάσης και το είδος των δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων (www.glossary.oilfield.slb.com).

Όσον αφορά το πλαστικό ιξώδες, αποτελεί, όπως θα δειχθεί και παρακάτω μια παράμετρο του ρεολογικού μοντέλου Bingham. Στα γεωτρητικά ρευστά, υπολογίζεται σαν τη διαφορά της ένδειξης του ιξωδομέτρου μεταξύ των 600 rpm και των 300 rpm (κλίση της ευθείας), με την υπόθεση ότι πρόκειται για γραμμικό μοντέλο (API 13A). Η χρησιμότητά του, είναι η έγκριση καταλληλότητας των ρευστών (που εκφράζονται από το μοντέλο Bingham) για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Στα υπόλοιπα ρευστά δεν έχει κάποια φυσική σημασία (A.S.M.E, 2005).

2.1.1 Νευτώνεια ρευστά

Ως νευτώνεια, χαρακτηρίζονται όλα τα ρευστά, τα οποία συμβαδίζουν με την αρχή του Νεύτωνα, κατά την οποία η διατμητική τάση (τ) που εφαρμόζεται στο ρευστό είναι ανάλογη με το ρυθμό διάτμησης (γ). Ο λόγος τ/γ ορίζεται, όπως προαναφέρθηκε, ως το ιξώδες του ρευστού και συμβολίζεται με το πεζό ελληνικό γράμμα (μ). Συνήθεις μονάδες για τη διατμητική τάση είναι το (Pa), για το ρυθμό διάτμησης το 1/sec (sec^{-1}) και για το ιξώδες το poise (P) και οι υποδιαιρέσεις του (cP) ($1 \text{ poise} = \text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}) = \text{dyn}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$). Τέλος, στο σύστημα S.I, η μονάδα του ιξώδους είναι: ($\frac{\text{N}}{\text{m}^2\cdot\text{s}} = \text{Pa}\cdot\text{s}$).

Το μαθηματικό μοντέλο, απεικονίζεται γραφικά ως διάγραμμα διατμητικής τάσης (τ)- ρυθμού διάτμησης (γ) (ρεόγραμμα), με μια ευθεία γραμμή που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Από τη κλίση της ευθείας προσδιορίζεται το ιξώδες:

$$\mu = \tau/\gamma \quad (2.2)$$

Παραδείγματα τέτοιων ρευστών αποτελούν το νερό, το μέλι, τα τηγμένα μέταλλα και όλα τα αέρια (Aswad, 1996, Luckham & Rossi, 1999, Chhabra, 2010). Αξίζει να σημειωθεί ότι το παρόν μοντέλο ισχύει για συνθήκες στρωτής ροής. Σε περίπτωση τυρβώδους ροής, ο υπολογισμός πραγματοποιείται βάσει εμπειρικών σχέσεων.

2.1.2 Μη Νευτώνεια ρευστά

Όπως γίνεται κατανοητό από τον ορισμό, αυτής της κατηγορίας τα ρευστά δε συμβαδίζουν με τη πειραματική αρχή του Νεύτωνα. Αντιθέτως το ιξώδες μπορεί να είναι χρονικά εξαρτημένο, χρονικά ανεξάρτητο ή το ρευστό μπορεί να εμφανίζει ιδιότητες στερεού σώματος. Στη συγκεκριμένη κατηγορία ρευστών, γίνεται λόγος πλέον για φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες. Παρακάτω αναλύονται οι προαναφερθείσες κατηγορίες:

1) Ιξώδες ανεξάρτητο του χρόνου

Το φαινόμενο ιξώδες αποτελεί συνάρτηση της διατμητικής τάσης (τ) και του ρυθμού διάτμησης και εκφράζεται με τη σχέση:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (2.3)$$

Τα πιο συνηθισμένα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των ρευστών αυτών είναι το **Power Law**, το **Bingham Plastic** και το **Herschel-Buckley**. Στη παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τα συγκεκριμένα μοντέλα από το πρόγραμμα **Best Fitting** για τη περιγραφή της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολφών στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης:

- **Power Law:**

Δίδεται από το μαθηματικό τύπο:

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

- τ : διατμητική τάση (Pa)
- n : εκθέτης Power Law ή δείκτης συμπεριφοράς ροής
- $\dot{\gamma}$: ρυθμός διάτμησης ή βαθμίδα ταχύτητας (s^{-1})
- K : δείκτης συνάφειας ($Pa \cdot s$)

Ο δείκτης συμπεριφοράς ροής (n) καθορίζει αν το ρευστό είναι Νευτώνειο ($n=1$), ψευδοπλαστικό (shear thinning) ή διασταλλόμενο ($n>1$) (dilatant or shear thickening). Όσον αφορά το δείκτη συνάφειας (K), είναι μια πρώτη ένδειξη για το ιξώδες, διότι όσο αυξάνεται τόσο πιο παχύρευστο είναι το εξεταζόμενο ρευστό.

- **Bingham Plastic:**

Τα πλαστικά ρευστά ήρθαν στο φως το 1922 για πρώτη φορά. Αποτελούν τα πιο συνηθισμένα ρευστά στη πετρελαιοβιομηχανία, τα οποία χρησιμοποιούνται στις γεωτρήσεις. Το μοντέλο περιλαμβάνει δύο παραμέτρους: το πλαστικό ιξώδες και τη τάση διολίσθησης και εκφράζεται μέσω της μαθηματικής σχέσης:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \gamma \text{ ή αντίστοιχα } \tau = YP + PV(\gamma) \quad (2.5)$$

- τ : διατμητική τάση (Pa)
- τ_0 : τάση διολίσθησης (Pa)
- μ_p : PV: πλαστικό ιξώδες (Pa*s)
- γ : ρυθμός διάτμησης ή βαθμίδα ταχύτητας (s^{-1})

Τα πλαστικά ρευστά, έχουν πολλές ομοιότητες με τα Νευτώνεια, αφού εκφράζονται και αυτά από γραμμική σχέση, η οποία αναπαρίσταται από ευθεία γραμμή. Η κύρια διαφορά είναι ότι η διατμητική τάση πρέπει να υπερβεί ένα όριο, ώστε το ρευστό να αρχίσει να ρέει (Rehm et. al., 2015) Το όριο εκείνο ονομάζεται τάση διολίσθησης (yield point). Η κλίση της ευθείας δίδει το πλαστικό ιξώδες (μ_p) (Κελεσίδης, 2002). Το φαινομενικό ιξώδες, ελαττώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Στα γεωτρητικά ρευστά, μια χαμηλή τιμή πλαστικού ιξώδους, καθιστά ένα αιώρημα κατάλληλο για υψηλές ταχύτητες διάτμησης. Αντιθέτως, αυξημένες τιμές πλαστικού ιξώδους είναι αποτέλεσμα της υψηλής συγκέντρωσης κολλοειδών στο ρευστό. Συνεπώς ο πολφός γίνεται παχύρευστος (www.glossary.oilfield.slb.com).

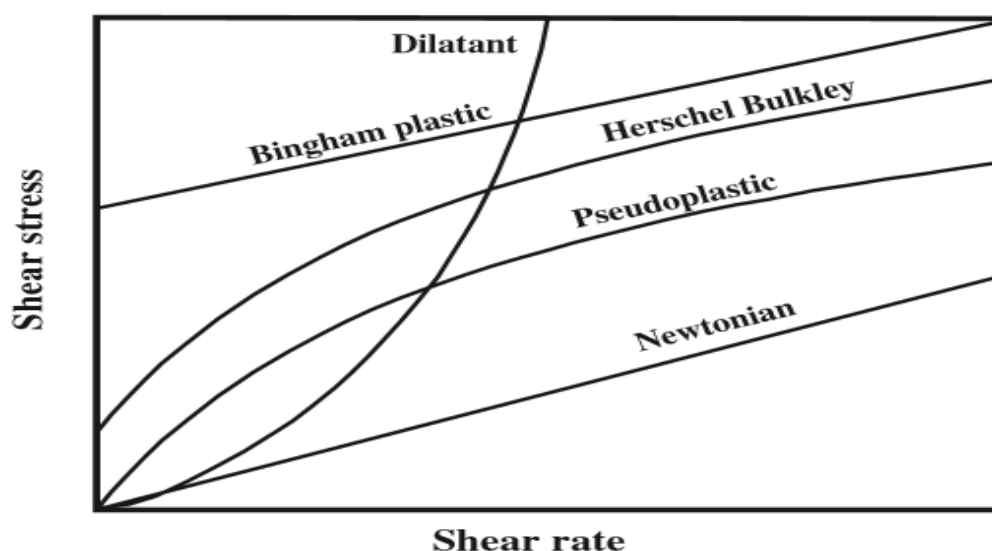
- **Herschel- Buckley:**

Το μοντέλο αυτό, ουσιαστικά ταυτίζεται με το Power Law, με τη διαφορά ότι είναι δυνατός ο προσδιορισμός της τάσης διολίσθησης. Η εξίσωση που το εκφράζει είναι η εξής:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

- τ : διατμητική τάση (Pa)
- τ_0 : τάση διολίσθησης (Pa)
- K : δείκτης συνάφειας ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)
- $\dot{\gamma}$: ρυθμός διάτμησης ή βαθμίδα ταχύτητας (s^{-1})
- n : δείκτης συμπεριφοράς ροής

Τα πλεονεκτήματα του μοντέλου αυτού σε σχέση με τα προηγούμενα δύο είναι ο ακριβέστερος υπολογισμός της τάσης διολίσθησης και ο καλύτερος προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων του πολφού σε όλο το εύρος του ρυθμού διάτμησης. Λόγω της έλλειψης απλών αναλυτικών μεθόδων προσέγγισης ρεολογικών υπολογισμών, η διάδοσή του σε πρακτικές βιομηχανικές εφαρμογές ήταν περιορισμένη. Τα πρώτα βήματα έγιναν τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών (Hemphill . et.al.,1993).

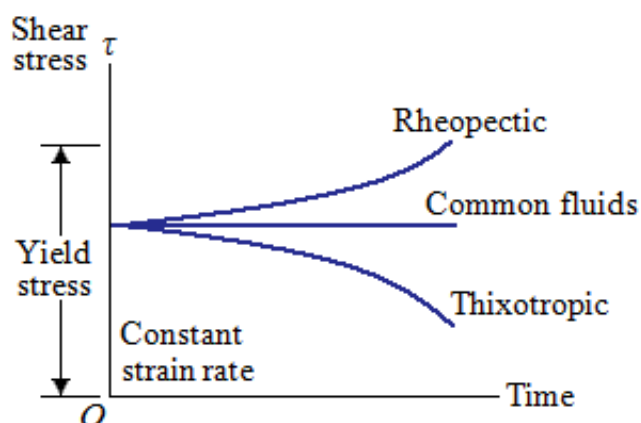


Διάγραμμα 2.2: Γραφική αναπαράσταση ρεολογικών συμπεριφορών (πηγή: Christidis 2011)

2) Ιξώδες εξαρτημένο από το χρόνο:

Τα ρευστά της κατηγορίας αυτής μπορούν να καταταγούν σε δύο κατηγορίες: τα θιξοτροπικά και τα ρεοπηκτικά. Οι δύο έννοιες, αν και αντίθετες, έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, το οποίο είναι η εξάρτηση του φαινόμενου ιξώδους από το χρόνο που διαρκεί η καταπόνηση μιας διατμητικής τάσης. Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται μαθηματικά ως:

$$\tau = f(t, \gamma) \quad (2.7)$$



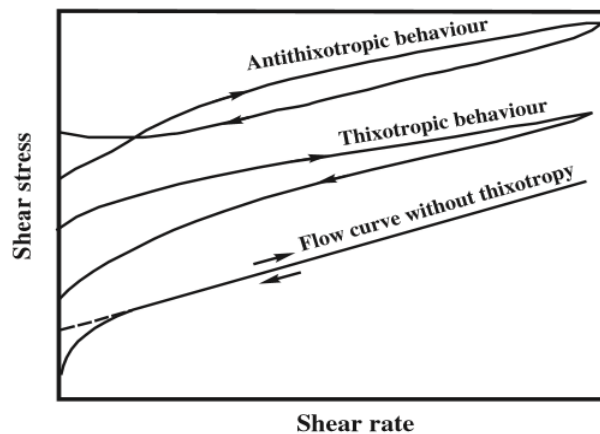
Διάγραμμα 2.3: Γραφική απεικόνιση θιξοτροπίας και ρεοπηξίας συναρτήσει του χρόνου. (πηγή: www.engineeringarchives.com)

- **Θιξοτροπικά ρευστά:**

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ορισμός για το φαινόμενο της θιξοτροπίας, δίδεται πιο κατανοητά με την εξής, απλή πειραματική διαδικασία. Σε ένα ρευστό που βρίσκεται αρχικά σε ηρεμία, ασκείται ένας ρυθμός διάτμησης, από τον οποίο παράγεται μια διατμητική τάση. Το φαινομενικό ιξώδες που καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου, θα εμφανίσει σταδιακή μείωση, μέχρι μια τιμή ισορροπίας. Αν το ρευστό ηρεμήσει για το κατάλληλο χρονικό διάστημα, τότε ανακτά την αρχική του δομή και συνεπώς το φαινομενικό του ιξώδες. Η ρεολογική αυτή συμπεριφορά καλείται θιξοτροπική και το υλικό αυτό θιξοτροπικό υλικό (Stokes & Telford, 2004).

- **Ρεοπηκτικά ρευστά:**

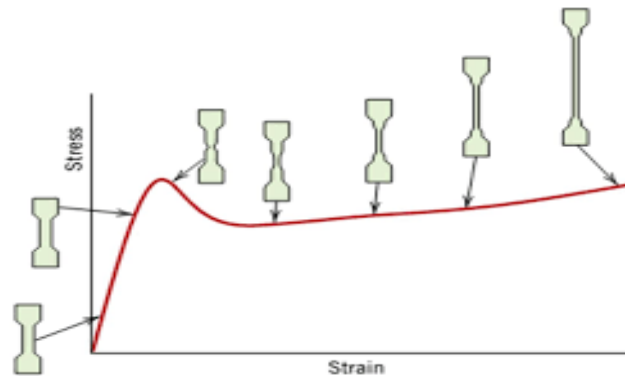
Το φαινόμενο της ρεοπηξίας (ή αντι-θιξοτροπίας), είναι το αντίστροφο από το θιξοτροπικό φαινόμενο που συζητήθηκε παραπάνω. Είναι αρκετά σπάνιο και δεν έχει μελετηθεί σε βάθος. Πιο συγκεκριμένα, ρεοπηκτικό χαρακτηρίζεται ένα ρευστό το οποίο παρουσιάζει αύξουσα αντίσταση στην κίνησή του με εφαρμογή ρυθμού διάτμησης και κυρίως στις χαμηλές τιμές αυτού (Umerova & Ragulya, 2017).



Διάγραμμα 2.4: Ρεογράμματα απεικόνισης θιξοτροποκών και ρεοπηκτικών ρευστών (πηγή: Christidis, 2011)

3) Ιξωδοελαστικά ρευστά:

Τα ιξωδοελαστικά ρευστά, είναι υλικά που διέπονται από χαρακτηριστικά στερεών σωμάτων και ρευστών ταυτόχρονα. Οι πιο χαρακτηριστικές τους ιδιότητες είναι η ελαστικότητα και η δημιουργία ιξώδους, ιδιαίτερα σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Τέτοια υλικά είναι τα πολυμερή (Γκουδουλάς, 2003).



Διάγραμμα 2.5: Γραφική απεικόνιση ιξωδοελαστικότητας σε πολυμερές (πηγή: www.materials.uoc.gr)

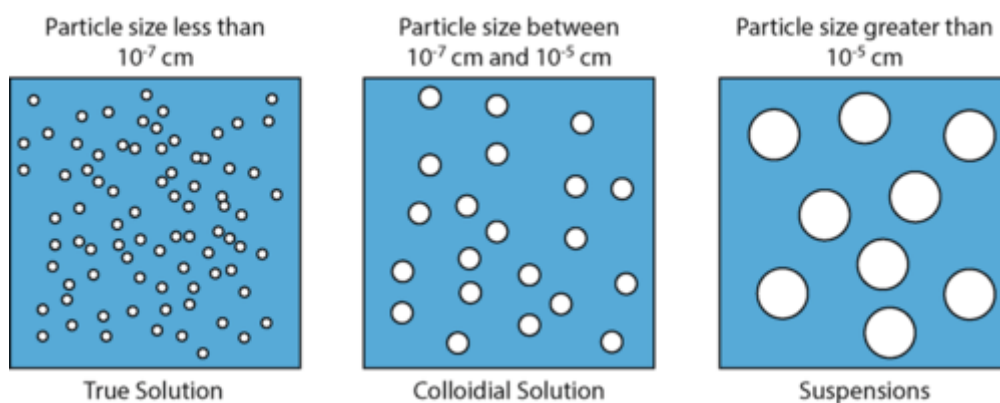
2.2 Εισαγωγή στους γεωτρητικούς πολφούς

Στο προηγούμενο κομμάτι του κεφαλαίου, αναφέρθηκε ο τρόπος προσδιορισμού των ρεολογικών ιδιοτήτων ενός ρευστού και έγινε λόγος για κάποιες βασικές αρχές της επιστήμης της Ρευστομηχανικής. Στο κομμάτι αυτό του κεφαλαίου, θα γίνει μια εισαγωγή στους πολφούς γεωτρήσεων, ενώ στη συνέχεια θα αναλυθούν οι υδατικού πολφού μπεντονιτών και σεπιολίθων, οι οποίοι αφορούν τη παρούσα εργασία.

2.2.1 Ορισμός πολφού ή αιωρήματος γεωτρήσεων

Η λέξη πολφός ή αιώρημα προσδιορίζει ένα ετερογενές ρευστό μίγμα το οποίο αποτελείται από τον υγρό ή αέριο διαλύτη και τα εν αιωρήσει στερεής φάσης σωματίδια. Η διαφορά με το κolloειδές σύστημα βρίσκεται στο μέγεθος των σωματιδίων (10^{-7} - 10^{-5} cm στο κolloειδές). Όταν ο πολφός ή το αιώρημα αφεθούν σε ηρεμία, τότε παρατηρείται κατακάθιση των σωματιδίων με τη μορφή ιζήματος, κάτι που οφείλεται στη βαρύτητα. Επίσης ο ορισμός αυτός δε θα πρέπει να συγχέεται με το

διάλυμα. Το διάλυμα αποτελεί ομογενές μείγμα διαλύτη και διαλυμένων ουσιών, συνεπώς δεν υπάρχει διαχωρισμός φάσεων, μέχρι το σημείο κορεσμού του διαλύτη. Το μέγεθος σωματιδίων του διαλύματος είναι $< 10^{-7}\text{cm}$ (Μπεάζη-Κατσιώτη, 2015, Κονσολάκης, 2008).



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση διαλύματος, κολλοειδούς συστήματος και αιωρήματος (πηγή: www.ck12.org)

Αφού έγινε ο διαχωρισμός του πολφού από τα υπόλοιπα συστήματα, θα πραγματοποιηθεί επεξήγηση της σημασίας του πολφού στη Μηχανική Γεωτρήσεων.

Ο πολφός της γεώτρησης, είναι καθοριστικός παράγοντας της επιτυχούς διάτρησης του εδάφους για την ανεύρεση οποιουδήποτε ορυκτού πόρου. Το ρευστό αποτελείται από ένα διαλύτη, οι οποίοι μπορεί να είναι νερό, πετρέλαιο ή ακόμα και αέριο, κάποιο αργιλικό ορυκτό, καθώς και άλλα χημικά συστατικά όπως διασπορείς, αντικροκιδωτικά κ.α. Τελευταία, πραγματοποιούνται πειραματισμοί με νανοσωματίδια και πολυμερή, τα οποία φαίνονται πολλά υποσχόμενα ως πρόσθετα. Συνέπως, τα διατρητικά ρευστά διαχωρίζονται ως εξής (Gomari, 2015):

- Πολφοί με βάση το νερό (WBM)
- Πολφοί με βάση το πετρέλαιο (OBM)
- Αεριούχοι πολφοί
- Γαλακτώματα
- Αφρώδεις πολφοί

Ο πολφός, επιλέγεται βάσει των προς διάτρηση σχηματισμών, το εύρος της θερμοκρασίας, το οποίο καθορίζεται από τη γεωθερμική βαθμίδα της περιοχής, παράλληλα με την ύπαρξη γεωθερμικού πεδίου ή μαγματισμού, της πίεσης, της διαπερατότητας και των διηθητικών χαρακτηριστικών των πετρωμάτων. Επίσης δε θα πρέπει να παραλείπονται οι περιβαλλοντικοί και οι οικονομικοί παράγοντες. (Bourgoyne et al., 1991, Gomari, 2015).

Από άποψη ταχυτήτων κυκλοφορίας, οι αφρώδεις και οι αεριούχοι πολφοί έχουν τα καλύτερα αποτελέσματα, ενώ ακολουθούν τα ρευστά με βάση το νερό και στο τέλος βρίσκονται οι πολφοί με βάση το πετρέλαιο. Από άποψη χρήσης, οι πολφοί με βάση το νερό έχουν το πιο ευρύ πεδίο εφαρμογών. Τα ρευστά με βάση τους υδρογονάνθρακες, είναι οι ακριβότεροι και πρέπει να πραγματοποιείται ειδική διαχείριση, λόγω περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Λόγω χημικής σταθερότητας, χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις υψηλών θερμοκρασιών (Bland et al., 2002, Gomari, 2015).

Οι πιο σημαντικές λειτουργίες των ρευστών αυτών συγκεντρώνονται παρακάτω (Mckee & Geehan, 1989):

- ✓ Αύξηση υδροστατικής πίεσης στα τοιχώματα της γεώτρησης, ώστε να εκδιωχθούν τα φυσικά υπόγεια ρευστά
- ✓ Καθαρισμός και υποστήριξη των τοιχωμάτων της γεώτρησης
- ✓ Ψύξη, λίπανση κοπτικού άκρου του γεωτρήπανου
- ✓ Μεταφορά στην επιφάνεια, θρυμματισμένων από το γεωτρήπανο πετρώματα
- ✓ Μείωση διάβρωσης των σωληνώσεων της γεώτρησης
- ✓ Μείωση της διαπερατότητας των περιβαλλόντων σχηματισμών
- ✓ Ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της γεώτρησης

Για την καταλληλότητα ενός πολφού για τέτοιου είδους εφαρμογή, απαιτείται σειρά ελέγχων μέσω τυποποιημένων διαδικασιών. Οι πιο συνηθισμένες περιλαμβάνουν μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, διάγνωση της διηθητικής του ικανότητας, μέτρηση του pH κ.α. Η πλειοψηφία των διαδικασιών αυτών εφαρμόστηκαν για τον έλεγχο των δειγμάτων που εξετάζονται από τη παρούσα εργασία.

2.2.2 Διατρητικά ρευστά με βάση το μπεντονίτη

Η πιο κοινή άργιλος που χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους εφαρμογές είναι ο ασβεστόχλος και ο νατριούχος μπεντονίτης. Ο βασικός ρόλος του μπεντονίτη είναι η ενίσχυση καθαριστικής ικανότητας του φρέατος. Το κατακερματισμένο πέτρωμα παγιδεύεται στο εσωτερικό του πηκτώματος (gel) και ανέρχεται στην επιφάνεια μαζί με αυτό. Η διαδικασία αυτή πρέπει να επαναλαμβάνεται κάθε φορά, πριν ξεκινήσει ξανά η γεώτρηση (A.S.M.E, 2005). Τα τεμαχίδια αυτά θα αναλυθούν στην επιφάνεια, ώστε να προσδιοριστεί ο τύπος και ο χημισμός τους. Επιπλέον, μειώνεται η διήθηση του ρευστού στους γύρω σχηματισμούς με κίνδυνο την απώλεια κυκλοφορίας (Κελεσιδής, 2004). Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στην κατηγορία των υδατικών πολφών. Το νερό, αποτελεί τη συνεχή φάση του πολφού και μπορεί να είναι γλυκό ή θαλασσινό. Το θαλασσινό νερό, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης αλάτων, μειώνει την αποτελεσματικότητα του μπεντονίτη, επειδή τα άλατα μειώνουν την υδροφιλική ικανότητα των αργίλων που προστίθενται για να αυξήσουν το ιξώδες. Σε περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης των αλάτων αυτών στο ρευστό, όταν η προσρόφηση του νερού από τα αργιλικά σωματίδια έχει ήδη επιτευχθεί, τότε προκαλείται κροκίδωση των αργιλικών σωματιδίων και με την πάροδο του χρόνου το νερό απομακρύνεται από τα σωματίδια της αργίλου (Eldon et al., 1944). Για την αποφυγή του φαινομένου αυτού, γίνεται χρήση αντι-κροκιδωτικών ως πρόσθετα. Επιπλέον βοηθητικός παράγοντας στη διασπορά των σωματιδίων αποτελεί το υψηλό pH, ενώ παράλληλα, ελαττώνει τις αρνητικές επιδράσεις άλλων ουσιών υποβοηθώντας τη διαδικασία της διαλυτοποίησης.

2.2.3 Επιρροή της θερμοκρασίας και της πίεσης στο ιξώδες

Η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στους υδατικούς πολφούς μπεντονίτη είναι ένα σύνθετο φαινόμενο και παρουσιάζει πτυχές που δεν έχουν πλήρως κατανοηθεί ακόμα. Σύμφωνα με αρκετούς μελετητές, η επίδραση της πίεσης στους πολφούς με βάση το νερό είναι αμελητέα. Μόνο σε περιβάλλοντα μεγάλου βάθους, όπου η πίεση έχει υψηλές τιμές, υπάρχει σοβαρός αντίκτυπος (Briscoe et al., 1994).

Αντιθέτως, ο αντίκτυπος της θερμοκρασίας στα ρευστά γεώτρησης είναι μεγάλος. Είναι γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι συνεκτικές δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια του υγρού μειώνονται (Santoyo et al., 2001).

Σε πρακτικό επίπεδο, η θέρμανση του πολφού προκαλείται από τους περιβάλλοντες σχηματισμούς. Όσο αυξάνεται το βάθος, αυξάνεται και η θερμοκρασία (γεωθερμική βαθμίδα). Το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο κοντά σε περιοχές με μαγματισμό και γεωθερμικό πεδίο (Hermoso et al., 2014). Όταν ο πολφός φτάσει την οριακή- μέγιστη θερμοκρασία για την εκάστοτε γεώτρηση, αρχίζει και πάλι να ψύχεται. Αυτό είναι αποτέλεσμα ανάμιξης του θερμού πολφού με την υπόλοιπη ποσότητα αυτού, που βρίσκεται ακόμα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επίσης, κατά την άνοδό του έρχεται σε επαφή με ψυχρότερους σχηματισμούς.

Ένα γεωτρητικό ρευστό αποικοδομείται με τη πάροδο του χρόνου όταν είναι θερμό. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του, τόσο μεγαλύτερη και γρηγορότερη είναι η διάβρωσή του. Η αποικοδόμηση συμβαίνει, ενώ ο πολφός κυκλοφορεί στους αγωγούς, ενώ επιταχύνεται στα βαθύτερα τμήματα λόγω πίεσης και θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία κατάρρευσης του πολφού πρέπει να προσδιορίζεται συναρτήσει, τόσο του ρυθμού διάβρωσης του υλικού, όσο και της θερμοκρασίας. Συνήθης θερμοκρασία κατάρρευσης υδατικών ρευστών μπεντονίτη είναι η περιοχή των 350°F ή 177°C (Fisk & Jamison, 1989). Η θερμική κατάρρευση, μπορεί να καθυστερήσει με προσθήκη λιγνίτη- είτε πυρρωμένου είτε σε συνδυασμό με μεταλλικά στοιχεία- και λιγνοσουλφονικών συμπλόκων. Οι ουσίες αυτές έχουν άριστη θερμική σταθερότητα (Kelessidis et al., 2007).

Με την πάροδο του χρόνου η ανάγκη για προσέγγιση κοιτασμάτων υδρογονανθράκων σε μεγάλα βάθη θα είναι αυξανόμενη. Για το λόγο αυτό, προέχει να δημιουργηθούν ανθεκτικά ρευστά στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι ακραίες θερμοκρασίες έχουν τα εξής αποτελέσματα στο ρευστό (Bland, 2006):

1. Λέπτυνση: Μείωση ιξώδους με αποτέλεσμα την ανικανότητα μεταφοράς κατακερματισμένου υλικού στην επιφάνεια. Το ιξώδες επαναφέρεται με προσθήκη του ορυκτού βαρύτη.
2. Πάχυνση: Το ρευστό εμφανίζει αύξηση του ιξώδους και ως επακόλουθο τάση διολίσθησης λόγω γήρανσης. Ο πολφός έχει μετατραπεί σε γέλη.
3. Στερεοποίηση: Καταστροφή όλων των ρεολογικών ιδιοτήτων του πολφού.

2.2.4 Δημιουργία γέλης στα διατρητικά ρευστά

Η ικανότητα πήξης των μπεντονιτικών πολφών, έπειτα από το πέρας χρονικού διαστήματος σε ηρεμία, είναι μια σημαντική ιδιότητά τους, καθώς με τον τρόπο αυτό μπορούν να κρατούν εν αιωρήσει τα τρίμματα και να τα οδηγούν από τον πυθμένα της γεώτρησης, στην επιφάνεια. Η γέλη αυξάνει την ακαμψία του πολφού, με αποτέλεσμα τα θραύσματα να μην εμποδίζουν την προχώρηση της γεώτρησης. (Sonny et al., 2010).

Η αντοχή της γέλης είναι ένα από τα σημαντικότερα μεγέθη που μετρώνται σε ένα πολφό, λόγω των προαναφερθέντων. Ορίζεται ως η διατμητική τάση που αναγράφει το ιξωδόμετρο σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Αρχικά, το ρευστό αφήνεται στατικό για 10 sec και λαμβάνεται μέτρηση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τους χρόνους των 10min και 30 min. Η ταχύτητα περιστροφής του ιξωδόμετρου ορίζεται στις 3 rpm (www.civil-engg-world.com).

Οι ιδιότητες των υδατικών πολφών και η αλληλεπίδρασή τους με τους περιβάλλοντες σχηματισμούς και συγκεκριμένα με τους σχιστόλιθους, μπορούν να ελεγχθούν με τη προσθήκη διαφόρων ιόντων. Η παρουσία ιόντων $[Na]^+$ στον πολφό, προερχόμενα από τους σμεκτίτες, είναι επιθυμητή, λόγω του πλήρους διασκορπισμού των φυλλαρίων του σμεκτίτη. Με αυτό το τρόπο, ο πολφός αποκτάει ορισμένες ιδιότητες πηκτώματος, ενώ ταυτόχρονα, επιτυγχάνεται η δημιουργία μεμβράνης, η οποία μειώνει το ποσοστό της απώλειας διήθησης. Η συσσωμάτωση των κόκκων αυξάνει την αντοχή της γέλης αλλά μειώνει την επίδραση της μεμβράνης στη διήθηση (Maxey-Halliburton, 2011).

Προσθέτοντας υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων $[Ca]^{2+}$ στο ρευστό, ενισχύεται η κροκίδωση των κόκκων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και πάλι η αντοχή της γέλης. Η παρουσία άλλων ιόντων, όπως $[Mg]^{2+}$, $[K]^+$, μπορούν να διαφοροποιήσουν τις ιδιότητες της αιωρούμενης αργίλου (Μιχαλάκης, 2004).

2.2.5 Διηθητικές ιδιότητες

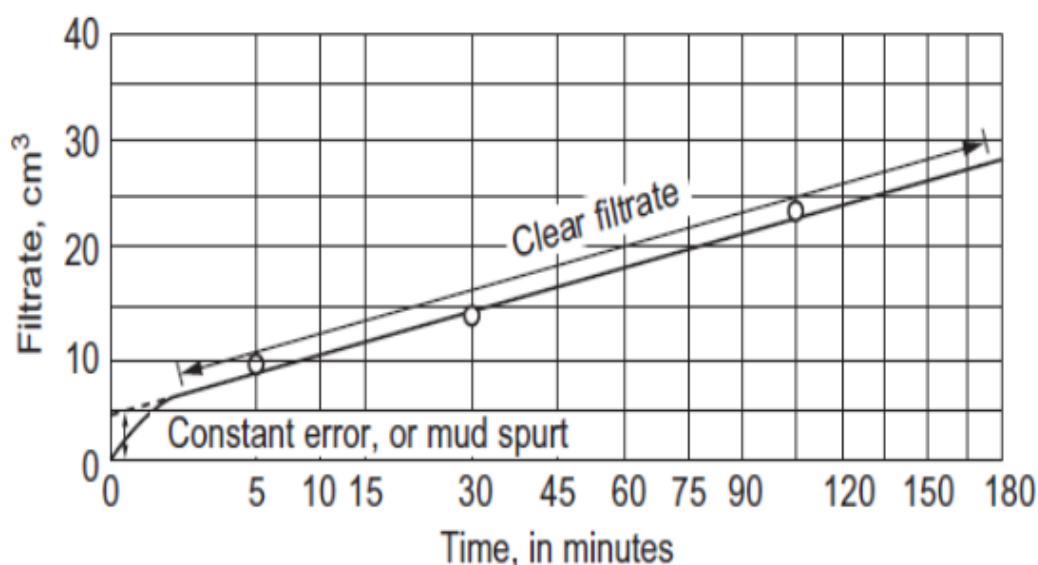
Η απώλεια ρευστού λόγω διήθησης στους περιβάλλοντες, διαπερατούς σχηματισμούς είναι μια παράμετρος αρκετά σημαντική για την επιτυχία μιας γεώτρησης. Για αυτό το λόγο, η υδροστατική πίεση του πολφού στα τοιχώματα, πρέπει να υπερσχύει της πίεσης των πόρων των σχηματισμών (Caenn et al., 2011). Το υμένιο, επίσης έχει την ικανότητα να σφραγίζει διαρρηγμένα από το γεωτρώπανο πετρώματα,

εξισορροπώντας έτσι περισσότερον τις απώλειες ρευστού. Η διήθηση μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους: τη **στατική** και τη **δυναμική** διήθηση:

✓ Στατική διήθηση

Η στατική διήθηση, αποτελεί φαινόμενο που προκαλείται όταν το ρευστό βρίσκεται σε ακινησία. Το αποτέλεσμα είναι τα φυλλάρια του σμεκτίτη, να αρχίζουν να καταβυθίζονται, αυξάνοντας έτσι το πάχος του υμενίου. Μετρήσεις της στατικής διήθησης πραγματοποιούνται με την απλού τύπου και υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων φιλτρόπρεσσες (Κελεσίδης, 2002).

Η απλή φιλτρόπρεσσα λειτουργεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πίεση 6.9 atm (100 psi). Συνεπώς, η φιλτρόπρεσσα αυτή, δίνει μόνο ποιοτικά αποτελέσματα, αφού οι συνθήκες αυτές, διαφέρουν εντελώς από τις συνθήκες ενός ταμιευτήρα. Επίσης η απώλεια διήθησης εμφανίζεται υποτιμημένη, λόγω των συνθηκών και της λεπτότητας του διηθητικού χαρτιού. Ως αποτέλεσμα, όλα τα σωματίδια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του χαρτιού (A.S.M.E., 2005). Το υμένιο και ο όγκος του διηθήματος εμφανίζουν αύξηση συναρτήσει του χρόνου όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.6 (Arjmand et al., 2017).



Διάγραμμα 2.6: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του διηθήματος συναρτήσει του χρόνου. (πηγή: Arjmand et al., 2017).

Η φιλτρόπρεσσα υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών (H.T.H.P.) δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, λόγω καλύτερης προσομοίωσης των συνθηκών του ταμιευτήρα. Ως γνωστόν με αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται μείωση του ιξώδους. Ως αποτέλεσμα η διήθηση αυξάνεται. Αντιθέτως, η πίεση φαίνεται να μην έχει επιρροή, διότι με την αύξησή της, υπάρχει μείωση της διαπερατότητας του υμενίου (Zhong, 2019).

✓ Δυναμική διήθηση

Το πείραμα της δυναμικής διήθησης ερευνά τη ροή του πολφού στο υμένιο. Το πάχος του υμενίου αυξάνεται έως ότου εξισσοροπηθεί η αντοχή σε διάτμηση του υμενίου, με την ασκούμενη διατμητική τάση του πολφού (A.S.M.E., 2005).

Η αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών, μειώνει τις απώλειες ρευστού και ταυτόχρονα αυξάνει το πάχος του υμενίου. Η διαπερατότητα του υμενίου είναι συνάρτηση του μεγέθους κόκκου του σμεκτίτη καθώς και άλλων ιδιοτήτων του. Ο νατριούχος μπεντονίτης, έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ενώ αποτελείται από φυλλώδη ή πλακοειδή σωματίδια. Συνεπώς, το υμένιο που σχηματίζει είναι συμπιεσμένο με μικρή διαπερατότητα (Mitchell & Miska, 2011). Για ακόμα καλύτερα αποτελέσματα επιστρατεύεται η χρήση οργανικών ενώσεων, μεγάλου μοριακού βάρους (λιγνίτες, ξανθανική γόμμα κ.α).

Κεφάλαιο 3^ο : Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών

Στο παρόν κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί περιγραφή όλων των πειραματικών διαδικασιών που εκτελέστηκαν στα πλαίσια το χαρακτηρισμού των δειγμάτων, αλλά και της ρεολογικής μελέτης που έγινε μετά το πέρας του χαρακτηρισμού. Χρησιμοποιήθηκαν πέντε δείγματα: Τα τρία από αυτά ήταν τρι-οκταεδρικοί σμεκτίτες (εκτορίτης, στιβενσίτης και σαπωνίτης), ενώ εξετάστηκαν και δύο σεπιόλιθοι ισπανικής και ελληνικής προελεύσεως. Οι πειραματικές διαδικασίες θα παρουσιαστούν ομαδοποιημένα, αναλόγως με το είδος αξιολόγησης που ανήκουν (γενική ή ειδική αξιολόγηση και χημική ανάλυση).

3.1 Προετοιμασία δειγμάτων για αξιολόγηση

Το στάδιο αυτό είναι προπαρασκευαστικό. Επειδή τα περισσότερα υλικά δεν ήταν λειοτριβημένα, χρησιμοποιήθηκε ο πλανητικός σφαιρόμυλος του εργαστηρίου Εμπλουτισμού για τη λειοτρίβηση. Οι παράμετροι του μύλου ρυθμίστηκαν στις 200 rpm για χρονικό διάστημα 20 min. Το επιθυμητό μέγεθος κόκκου ήταν $\leq 75\mu\text{m}$. Λόγω της τάσης των αργίλων να προσροφούν υγρασία, προηγήθηκε ξήρανση των δειγμάτων για ένα βράδυ στους 105°C , στο φούρνο του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση του υλικού στη λειοτρίβηση. Μετά τη ξήρανση, τα δείγματα μεταφέρθηκαν στον ξηραντήρα για να επανέλθει η θερμοκρασία τους σε συνθήκες δωματίου, χωρίς να προσροφήσουν ξανά υγρασία. Τελειώνοντας τη διαδικασία της λειοτρίβησης, τα δείγματα ήταν πλέον έτοιμα για αξιολόγηση.

3.2 Στάδια αξιολόγησης δειγμάτων

Στο κομμάτι αυτό, θα πραγματοποιηθεί περιγραφή των πειραμάτων γενικής και ειδικής αξιολόγησης των μπεντονιτών και των σεπιολίθων, καθώς και της χημικής ανάλυσης αυτών. Να σημειωθεί ότι στο στάδιο της γενικής αξιολόγησης, η δοκιμή του ορίου υδαρότητας δεν πραγματοποιήθηκε.

3.2.1 Γενική αξιολόγηση

✓ Χαρακτηρισμός ποιότητας μπεντονίτη

a) Δοκιμή διόγκωσης μπεντονιτών με αλκαλική ενεργοποίηση

Ανάλογα με την ικανότητά τους να διογκώνονται, οι φυσικοί σμεκτίτες κατατάσσονται από διογκούμενοι έως μη διογκούμενοι. Αυτό εξαρτάται κυρίως από το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος. Οι νατριούχοι μπεντονίτες είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς στη διόγκωση σε υδατικό περιβάλλον, με παρουσία ηλεκτρολυτών. Επίσης, και οι ασβεστούχοι σμεκτίτες, μέσω της αλκαλικής ενεργοποίησης μπορούν να

διογκωθούν, διότι αντικαθίσταται το ανταλλάξιμο κατιόν ασβεστίου και μαγνησίου από νάτριο ($\text{Ca-μπεντονίτης} + \text{NaHCO}_3 \Rightarrow \text{Na-μπεντονίτης} + \text{CaCO}_3$).

Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει αλκαλική ενεργοποίηση με NaHCO_3 του εκτορίτη, του σαπωνίτη και του στιβενσίτη, ώστε να βρεθεί η ιδανική περιεκτικότητα NaHCO_3 για τη μέγιστη διόγκωσή τους. Η περιεκτικότητα στην οποία θα παρουσιάσουν μέγιστη διόγκωση, θα χρησιμοποιηθεί και στη παρασκευή των πολφών στα πειράματα ρεολογίας. Πιο αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθήθηκε και στα τρία υλικά είναι η εξής: Αρχικά δημιουργήθηκαν επτά δείγματα ξηρού, λειοτριβημένου υλικού, βάρους 2.5g έκαστο. Το ζύγισμα του υλικού πραγματοποιήθηκε στο ζυγό ακριβείας. Για το κάθε δείγμα, υπολογίστηκε η κατάλληλη ποσότητα NaHCO_3 , ώστε τα έξι δείγματα να περιέχουν 1%-6% κ.β. NaHCO_3 . Το έβδομο δείγμα δεν ενεργοποιείται, διότι θα λειτουργήσει ως δείγμα αναφοράς. Αφού τελειώσει η παρασκευή, σε κάθε δείγμα προστίθενται περίπου 3mL απιονισμένου νερού και το δείγμα ανακατεύεται με σπάτουλα, έως ότου δημιουργηθεί πάστα.



Εικόνα 3.1: Διαδικασία ενεργοποίησης δειγμάτων για έλεγχο διόγκωσης (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)

Τα δείγματα αφήνονται να ενεργοποιηθούν για 16 ώρες και στη συνέχεια αποξηραίνονται και λειοτριβώνται εκ νέου. Στη συνέχεια προστίθενται σταδιακά σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 100 mL, οι οποίοι περιέχουν απιονισμένο νερό. Μόλις προστεθούν τα υλικά, αφήνονται να διογκωθούν για 24h και έπειτα διαβάζεται η τιμή της διόγκωσής τους σε (mL), μέσω της βαθμονόμησης του κυλίνδρου. Η περιεκτικότητα σε σόδα, η οποία προκάλεσε τη μέγιστη διόγκωση της γέλης, θα χρησιμοποιηθεί στα ρεολογικά πειράματα (Μακρή, 2011).

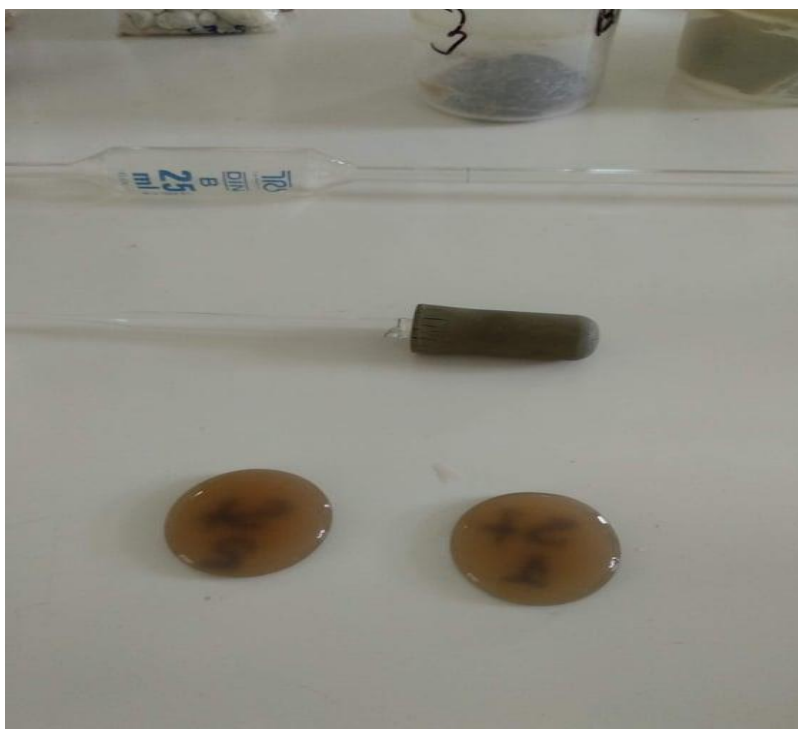
✓ Υπολογισμός περιεκτικότητας σε σμεκτίτη

a) Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X ray Diffraction)

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό των ορυκτολογικών φάσεων σε πετρώματα και ιζήματα μέσω περιθλασίμετρου ακτίνων-X. Μετράται η ένταση των ανακλάσεων των ακτίνων-X, οι οποίες προσπίπτουν πάνω σε δείγμα κρυσταλλικής κόνεως, με συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης. Παράλληλα καταγράφονται και οι γωνίες πρόσπτωσης (Κωστάκης, 2005). Δημιουργήθηκαν δύο είδη παρασκευασμάτων: Προσανατολισμένα δείγματα (μόνο για το στιβενσίτη) και μη προσανατολισμένα δείγματα. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus και τη βάση δεδομένων JCPDS. Στον ποσοστιαίο υπολογισμό των φάσεων συνέβαλε το λογισμικό AutoQuan vs 2.80. Η αρχή λειτουργίας του είναι η εκλέπτυνση κρυσταλλικής δομής Rietveld.

✓ Προσανατολισμένα δείγματα (αργιλικό κλάσμα)

Για να παρασκευαστεί ένα τέτοιο δείγμα πρέπει να απομονωθεί το αργιλικό κλάσμα του υλικού ($< 2\mu\text{m}$). Αυτό πραγματοποιείται με την εξής διαδικασία: Σε 50 mL απιονισμένου νερού, εισάγονται 3gr ξηρού, λειοτριβημένου υλικού. Το αιώρημα τοποθετείται πρώτα στη συσκευή υπερήχων για ανάδευση και ύστερα στη φυγόκεντρο για 15 min, με ταχύτητα περιστροφής 9000 rpm. Μετά το πέρας της πρώτης φυγοκέντρισης απομακρύνεται το νερό και η προηγούμενη διαδικασία επαναλαμβάνεται για δεύτερη φορά. Αφού απομακρυνθεί το νερό και πάλι, προστίθεται νέα ποσότητα και αφήνεται σε ηρεμία για ένα βράδυ. Την επομένη, ακολούθησε ανάδευση του αιωρήματος με υπερήχους. Επίσης ο όγκος του αιωρήματος αυξήθηκε στα 200 mL με πρόσθεση επιπλέον νερού.



Εικόνα 3.2: Προσανατολισμένα δείγματα στιβενσίτη (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)

Μετά από 2 ώρες σε ηρεμία, λήφθηκε με γυάλινη πιπέτα το ανώτερο στρώμα του αιωρήματος μέχρι βάθος 2 cm (αργλικό κλάσμα). Το ληφθέν δείγμα τοποθετήθηκε σε δυο γυάλινους δειγματοφορείς. Ο ένας εξ αυτών μεταφέρθηκε στο ξηραντήρα της αιθυλενογλυκόλης του εργαστηρίου Πετρολογίας και τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 60 °C για ένα βράδυ. Οι σμεκτίτες έχουν την τάση να προσροφούν πολικά μόρια με αποτέλεσμα να διογκώνονται. Η μελέτη της διόγκωσης αυτής, είναι και το ζητούμενο από το συγκεκριμένο πείραμα.. Το δεύτερο δείγμα αφέθηκε να στεγνώσει με τον αέρα (air dried). Σκοπός των air- dried παρασκευασμάτων είναι η διάκριση του είδους του σμεκτίτη (ασβεστούχος ή νατριούχος).

✓ Μη προσανατολισμένα δείγματα (bulk)

Για τη δημιουργία των μη προσανατολισμένων δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε αυτούσιο το λειοτριβημένο υλικό. Για το κάθε παρασκεύασμα, χρειάστηκαν περίπου 2.5g από το εκάστοτε δείγμα, το οποίο τοποθετήθηκε σε ειδικούς μεταλλικούς δειγματοφορείς, με τη καθοδήγηση ενός γυάλινου πλακιδίου. Σκοπός των μη προσανατολισμένων παρασκευασμάτων είναι ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων. Στον εκτορίτη, παρασκευάστηκε επιπλέον ένα δείγμα, αφού πρώτα προηγήθηκε διαλυτοποίηση του περιεχόμενου ασβεστίτη (Κεφάλαιο 4°)

με περίσσεια διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl). Σκοπός ήταν η εύρεση ζεολίθου (ανάλκιμο), το οποίο πιθανώς να συνηπήρχε με τις υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις.



Εικόνα 3.3: Μη προσανατολισμένα δείγματα (πηγή: Φωτογραφίες διπλωματικής)

b) Μέθοδος ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (Kjeldahl)

Για την εξέταση της ικανότητας των σμεκτιτών και των σεπιολίθων να ανταλλάσσουν κατιόντα προηγήθηκε κορεσμός με οξικό αμμώνιο ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Αφού ζυγίστηκαν με ακρίβεια 0.5 g από το εκάστοτε δείγμα (ακριβείς τιμές στο Κεφάλαιο 4^ο), τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φυγοκεντρικά φιαλίδια, μαζί με 10 mL οξικού αμμωνίου. Ακολούθησε ανάδευση στον ανακινητήρα για 10 min και φυγοκέντριση για 15min στις 9000 rpm. Μετά το πέρας της φυγοκέντρισης, απομακρύνθηκε το υγρό και προστέθηκε νέα ποσότητα, ίσου όγκου οξικού αμμωνίου, ενώ ακολούθησε και πάλι ανάδευση για 10 min. Έπειτα το δείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για ένα βράδυ. Την επομένη, πραγματοποιήθηκαν πέντε πλύσεις με μεθανόλη ακολουθούμενες κάθε φορά από φυγοκέντριση, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ίχνη του οξικού αμμωνίου.

Για την εξέταση της ιοντοεναλλαγής των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Kjeldahl. Πιο συγκεκριμένα, το ίζημα μεταφέρθηκε στη σφαιρική φιάλη της συσκευής και ακολούθησε θέρμανση του, μέσω υδρατμών που προέρχονταν από τη δεύτερη σφαιρική φιάλη, η οποία περιείχε απιονισμένο νερό υπό θέρμανση. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν 30ml υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) στη φιάλη με το δείγμα. Η αμμωνία που παράχθηκε από το κορεσμένο σε οξικό αμμώνιο δείγμα και το υδροξείδιο του νατρίου, συλλέχθηκε σε κωνική φιάλη, η οποία περιείχε 25ml διαλύματος βορικού οξέος, σε συνδυασμό με πέντε σταγόνες δείκτη πράσινου της βρωμοκρεζόλης και δύο σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Η παραγωγή αμμωνίας ξεκινάει, όταν αλλάξει χρώμα το διάλυμα του βορικού οξέος (γαλάζιο). Μετά την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος, χρονομετρώνται 25 min, μέχρι να μεταφερθεί όλη η ποσότητα αμμωνίας στην κωνική φιάλη. Τέλος, το διάλυμα της κωνικής φιάλης τιτλοδοτήθηκε με διάλυμα θεικού οξέος (0.0486 N) και μετρήθηκε ο όγκος του θεικού οξέος που χρειάστηκε για πλήρη εξουδετέρωση της αμμωνίας.



Εικόνα 3.4: Συσκευή Kjeldahl (πηγή: Λύτρα, 2016)

Ο προσδιορισμός της Ιοντοανταλλακτικής Ικανότητας έγινε με βάση τη σχέση :

$$CEC = \left(\frac{A \cdot V}{W} \right) * 100 \quad (3.1)$$

- ✓ CEC: η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (meq/100g)
- ✓ A: η κανονικότητα (N) του διαλύματος θεικού οξέος (0.0486 N)
- ✓ V: ο απαραίτητος όγκος του θεικού οξέος που καταναλώθηκε για τη τιτλοδότηση (mL)
- ✓ W: το βάρος του ξηρού δείγματος (g)

c) Προσδιορισμός λιθίου σε τρι-οκταεδρικούς σμεκτίτες με φασματομετρία ατομικής εκπομπής

Το ζητούμενο της διαδικασίας αυτής, είναι να προσδιοριστεί το περιεχόμενο λίθιο στα δείγματα του στιβενσίτη και του εκτορίτη. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, τα δείγματα διαλυτοποιήθηκαν και μετρήθηκαν με βάση πρότυπο δείγμα αναφοράς με ικανή ποσότητα λιθίου για αξιόπιστα αποτελέσματα (κωδικός δείγματος SDC-1). Πιο αναλυτικά, ζυγίστηκαν με ακρίβεια 250mg από το πρότυπο δείγμα αναφοράς και από τα δείγματα προς εξέταση και μεταφέρθηκαν σε πλαστικά κύπελλα. Τα κύπελλα τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενο υδατόλουτρο (θερμοκρασία νερού 90 °C) και ξεκίνησε η διαδικασία διαλυτοποίησής τους σε τρία στάδια:

✓ Στάδιο 1^ο

Σε κάθε δείγμα εισήχθησαν 60 mL υδροφθορικού οξέος (HF) και 20 mL νιτρικού οξέος (HNO₃). Το στάδιο αυτό έληξε με την πλήρη εξάτμιση των οξέων, τα οποία είχαν δεσμεύσει το περιεχόμενο πυρίτιο με τη μορφή πυριτικού οξέος. Το στάδιο αυτό επαναλήφθηκε.

✓ Στάδιο 2^ο

Στη φάση αυτή, μεταφέρθηκαν στα πλαστικά κύπελλα 5mL υδροχλωρικού οξέος HCl και 5 mL νιτρικού οξέος HNO₃, μέχρι την πλήρη εξάτμισή τους.

✓ Στάδιο 3^ο

Το στάδιο αυτό είναι το τελικό και περιλαμβάνει την εισαγωγή 30 mL απιονισμένου νερού, σε συνδυασμό με 10 mL HNO₃ και HCl. Τέλος πραγματοποιείται ποσοτική μεταφορά των διαλυτοποιημένων πλέον δειγμάτων σε φιάλες των 50 mL, όπου και γίνεται αραίωσή τους μέχρι τον όγκο αυτό.



Εικόνα 3.5: Υδατόλουτρο με τα δείγματα προς διαλυτοποίηση (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μέτρηση του περιέχοντος λιθίου στα δείγματα με φασματομετρία ατομικής εκπομπής.

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής βασίζεται στην αρχή της αυθόρμητης εκπομπής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, προερχόμενη από άτομα τα οποία βρίσκονται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση. Η ένταση της ακτινοβολίας υπολογίζεται ως εξής (Pecsok et al., 2000):

$$I_{em} = A_{ji} \cdot h \cdot \nu_{ji} \cdot N_j \quad (3.2)$$

Όπου:

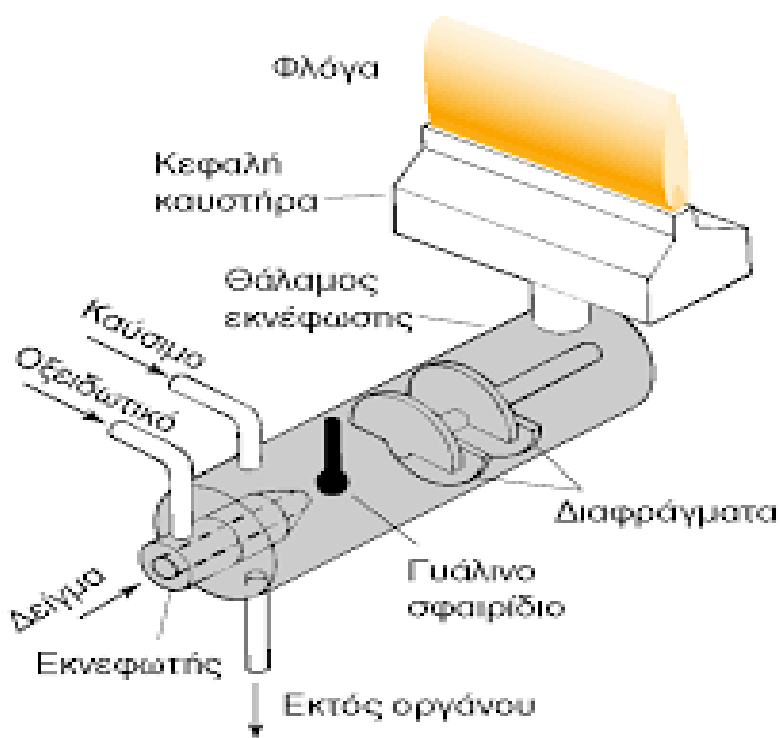
I_{em} : η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

A_{ji} : η πιθανότητα μετάπτωσης (transition probability)

h : σταθερά του Planck

ν_{ji} : η συχνότητα της ακτινοβολίας

N_j : ο αριθμός διεγερμένων ατόμων



Εικόνα 3.6: Σχεδιάγραμμα συσκευής ατομικής φασματοσκοπίας (πηγή: www.chem.uoi.gr)

d) Μέθοδος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X

Η τεχνική XRF αποτελεί μη καταστρεπτική μέθοδο, με την οποία γίνεται χημική ανάλυση σε υλικά. Η αναλυτική μέθοδος αυτή, βασίζεται στην εξής αρχή: μια πηγή ακτίνων-X υψηλής ενέργειας ακτινοβολεί το δείγμα, προκαλώντας τη διέγερση των στοιχείων που απαρτίζουν το υλικό. Η απορροφημένη ενέργεια, επανεκπέμπεται και πάλι ως ακτίνες-X, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για το εκάστοτε χημικό στοιχείο. Το φαινόμενο αυτό, ονομάζεται φθορισμός. (Στεργιούδης, 2007, Pecsok et.al., 2000). Το φασματόμετρο, δύναται να αναλύσει είτε ταμπλέτες (μη τηγμένο κρυσταλλικό υλικό), είτε υάλους. Το υλικό των υάλων είναι άμορφο, λόγω της τήξης που υπέστησαν τα δείγματα, με αποτέλεσμα τα οξείδια να διακρίνονται καλύτερα. Αντιθέτως, το κρυσταλλικό υλικό της ταμπλέτας, περιέχει πολλά στοιχεία μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διακριτική ικανότητα. Η διαδικασία παρασκευής των υάλων του υλικού, οι οποίες θα μετρηθούν στη διάταξη XRF περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά τοποθετούνται οι κεραμικές, πυρίμαχες κάψες στον εργαστηριακό φούρνο για 30 min σε θερμοκρασία 1050°C, ώστε να σταθεροποιηθεί το βάρος τους. Στη συνέχεια ζυγίζονται με το ζυγό ακριβείας. Σε κάθε κάψα, εισάγονται 2.5g δείγματος (μέτρηση με ζυγό ακριβείας), τα οποία είχαν ξηρανθεί για ένα βράδυ στους 105°C και αφού ζυγιστούν μαζί, τοποθετούνται στον εργαστηριακό φούρνο σε θερμοκρασία 1050°C για 2h. Μετά την πύρωσή τους, ζυγίζονται και πάλι, ώστε να υπολογιστεί η απώλεια πύρωσης του εκάστοτε υλικού σύμφωνα με τη σχέση:

$$LOI = \frac{\text{Βάρος δείγματος}_{105} - \text{Βάρος δείγματος}_{1050}}{\text{Βάρος δείγματος}_{105}} * 100 \quad (3.3)$$



Εικόνα 3.7: Φασματοσκόπιο ακτίνων-X (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)

Στη συνέχεια, ομογενοποιείται στο γουδί από αχάτη, 1.5g πυρωμένου δείγματος με 7.5g τετραβορικού δι-λιθίου (συντηκτικό). Έπειτα προστίθενται και τέσσερις σταγόνες βρωμιούχου λιθίου, ως ρόλο συνδετικού υλικού. Το μείγμα τοποθετείται σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο για τήξη, ώστε να δημιουργηθεί ύαλος, η οποία θα αναλυθεί στη διάταξη XRF. Η τήξη διήρκησε 25 min.

3.2.2 Ειδική αξιολόγηση

✓ Πειράματα προσδιορισμού ρεολογικής συμπεριφοράς δειγμάτων

a) Παρασκευή πολφών

Τα δείγματα των πολφών παρασκευάστηκαν βάσει του προτύπου API 13A, με μόνη διαφοροποίηση την συγκέντρωση σε στερεά, η οποία ήταν 5% κ.β αντί για 6,42%. Παρασκευάστηκαν 200 mL πολφού από το κάθε δείγμα. Στους μπεντονίτες, προστέθηκε και η κατάλληλη ποσότητα NaHCO_3 , ώστε να πραγματοποιηθεί αλκαλική ενεργοποίηση (αποτελέσματα swelling test, Κεφάλαιο 5^ο). Η ανάδευση έγινε με τη βοήθεια του μίξερ της εταιρείας HAMILTON BEACH, με ταχύτητα περιστροφής της κεφαλής στις 10.000 rpm. Μετά το πέρας των απαιτούμενων 20min, ο πολφός

μεταφέρθηκε στο κελί ωρίμανσης, το οποίο εν συνεχεία τοποθετήθηκε στον εργαστηριακό φούρνο της εταιρείας FANN. Το διάστημα ωρίμανσης ήταν 16 h.

b) Ωρίμανση πολφών

Ο στόχος της ωρίμανσης, είναι να προσομοιώσει τις συνθήκες θερμοκρασίας, στις οποίες θα εκτεθεί το ρευστό. Με την ακόλουθη εξέτασή του στο ιξωδόμετρο και στη φιλτρόπρεσσα, θα δοθεί μία αντιπροσωπευτική εικόνα για τις μεταβολές που υπέστη λόγω θερμοκρασίας. Η ωρίμανση μπορεί να επιτευχθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους (Ahmed & Makwashhi, 2016, Ogiriki et.al., 2017):

✓ **Στατική γήρανση**

Κατά τη διαδικασία αυτή, το ρευστό θερμαίνεται έως το σημείο βρασμού. Τη στιγμή αυτή λαμβάνεται μέτρηση για το ιξώδες του. Ακολουθεί επαναφορά του ρευστού σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα αναθερμαίνεται. Οι κύκλοι πραγματοποιούνται με σκοπό τη κατάρρευση του πολφού. Σκοπός της στατικής γήρανσης είναι η προσομοίωση της διαδικασίας μετάβασης του ρευστού, λόγω κυκλοφορίας στους αγωγούς, από τις υψηλές θερμοκρασίες του κοπτικού άκρου, στις συνθήκες επιφανείας.

✓ **Δυναμική γήρανση**

Ο πολφός εισάγεται σε ειδικά κελιά ωρίμανσης και επεξεργάζεται θερμικά (σε συγκεκριμένη θερμοκρασία) σε ειδικό εργαστηριακό φούρνο για διάστημα 16h με ταυτόχρονη περιστροφή των κελιών. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου, το δείγμα επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου και λαμβάνεται μέτρηση ιξώδους. Η άνοδος της θερμοκρασίας, μέχρι μια οριακή τιμή, επιφέρει αύξηση του ιξώδους. Στην οριακή τιμή αυτή, το ρευστό καταρρέει και η διατμητική τάση μειώνεται.



Εικόνα 3.8: Κελί ωρίμανσης με θερμικά επεξεργασμένο πολφό. (πηγή: Φωτογραφίες
Διπλωματικής)

✓ Ενυδάτωση σωματιδίων πολφών

Πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για διάστημα 16h. Μετά τη παρασκευή τους, τα ρευστά αφήνονται σε ηρεμία, μέσα σε δοχεία, ώστε να προκληθεί διόγκωση και αποχωρισμός των φυλλαρίων σμεκτίτη, λόγω της προσρόφησης νερού στον ενδοστρωματικό τους χώρο.

Τα ρευστά που αφορούν τη συγκεκριμένη μελέτη, υπέστησαν δυναμική γήρανση σε θερμοκρασίες: 100, 149, 176 και 230 °C και ενυδάτωση στους 25 °C. Επίσης μετρήθηκε το pH, για να διαπιστωθεί αν ευνοείται ο μηχανισμός της διασποράς των σωματιδίων, ο οποίος απαιτεί αλκαλικό περιβάλλον.

c) Μέτρηση ιξώδους στο ιξωδόμετρο Grace 3500a

Έπειτα από την ωρίμανση και την επαναφορά των ρευστών σε θερμοκρασία δωματίου, ακολούθησε η μέτρηση του ιξώδους τους στο ιξωδόμετρο του εργαστηρίου Τεχνικής Γεωτρήσεων Grace 3500a, το οποίο συνεργάζεται με το λογισμικό M3600.

Το ιξωδόμετρο λειτουργεί ηλεκτρονικά και ανήκει στην κατηγορία Couette. Τα ιξωδόμετρα του τύπου αυτού, είναι περιστροφικού τύπου και ομοαξονικά. Το ρευστό εισέρχεται στο χώρο μεταξύ δύο κυλίνδρων. Ο εξωτερικός κύλινδρος κινείται περιστροφικά (rotor sleeve) και όταν υπάρχει ρευστό στον ενδιάμεσο χώρο, αυτό ασκεί ροπή στον εσωτερικό κύλινδρο (Bob). Ο Bob είναι συνδεδεμένος με ελατήριο στρέψης, το οποίο αντιστέκεται στη ροπή που τείνει να το περιστρέψει. Καταγράφεται η γωνία στροφής του εσωτερικού κυλίνδρου, η οποία είναι ανάλογη του ιξώδους του ρευστού.

Οι ταχύτητες περιστροφής που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: 3 rpm, 6 rpm, 10 rpm, 30 rpm, 50 rpm, 75 rpm, 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm, 300 rpm, 350 rpm, 500 rpm και 600 rpm. Υπολόγιστηκαν τα μεγέθη του πλαστικού ιξώδους, του φαινομενικού ιξώδους και της τάσης διολίσθησης με τις εξής σχέσεις:

✓ Πλαστικό ιξώδες (PV) (cP) = $\Phi_{600} - \Phi_{300}$ (3.4)

✓ Φαινομενικό ιξώδες (AV) (cP) = $\Phi_{600}/2$ (3.5)

✓ Τάση διολίσθησης (YP) = Φ_{300} - πλαστικό ιξώδες (3.6)

Ο υπολογισμός των παραπάνω παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με τις ανηγμένες μετρήσεις στο ιξωδόμετρο FANN (στήλη: Fann 35 F1 Reading (degrees)).



Εικόνα 3.9: Ιξωδόμετρο Grace 3500a. (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)

d) Μέτρηση διηθητικών ικανοτήτων του ρευστού

Αμέσως μετά τη μέτρηση του ιξώδους, ο πολφός εισάγεται στο ειδικό δοχείο της φιλτρόπρεσσας Χαμηλών Θερμοκρασιών και Χαμηλών Πιέσεων (LPLT) της εταιρείας FANN. Στη δοκιμή αυτή, το ρευστό διηθείται στατικά.

Αφού τοποθετηθεί μέσα στο ειδικό κελί με το διηθητικό χαρτί στον πυθμένα, βιδώνεται στη διάταξη της φιλτρόπρεσσας, ώστε να κλείσει αεροστεγώς. Το κελί είναι πλέον συνδεδεμένο με τον αγωγό που μεταφέρει αέριο (CO_2) από ένα πυροσβεστήρα. Η πίεση που εφαρμόζεται στο ρευστό, εντός του κελιού είναι 100 psi (6,9 atm). Στο πυθμένα του δοχείου της πρέσσας, τοποθετείται ογκομετρικός κύλινδρος, στον οποίο μεταφέρεται το απολεσθέν υγρό. Μέσω της διαβάθμισης του κυλίνδρου (mL), καταγράφεται η απώλεια (fluid loss). Η πειραματική διαδικασία διαρκεί για 30 λεπτά. Για τα πρώτα 5 λεπτά, η απώλεια καταγράφεται ανά λεπτό, ενώ από το πέμπτο λεπτό έως το τριακοστό ανά 5 λεπτά. Οι προδιαγραφές του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου επιβάλλουν ότι ο πραγματικός όγκος του διηθήματος, μετράται μετά από το πέρας 7.5 min. Συνεπώς, ο μέχρι τότε όγκος, ο οποίος έχει συγκεντρωθεί δεν λαμβάνεται υπόψιν. Τέλος λαμβάνεται το υμένιο («κέικ») που δημιουργήθηκε στο διηθητικό χαρτί και μετράται το πάχος του.

Η διαπερατότητα του υμενίου εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των φυλλαρίων του αργιλικού ορυκτού. Τα υμένια των πολφών μπεντονίτη, έχουν μικρή διαπερατότητα για το λόγο αυτό, πράγμα επιθυμητό, αφού εμποδίζεται η διήθηση ρευστών από και προς τη γεώτρηση. Μικρή διαπερατότητα εμφανίζουν επίσης και τα οργανικά μακρομόρια (Κελεσίδης, 2004).

Το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API 13A, 1993), επισημαίνει ότι το όριο απώλειας διηθήματος με πρέσα LPLT για τον πολφό βάσης (μπεντονίτης 6,42% κ.β. με βάση το νερό), ώστε αυτός να είναι κατάλληλος ως γεωτρητικό ρευστό είναι 15 mL.



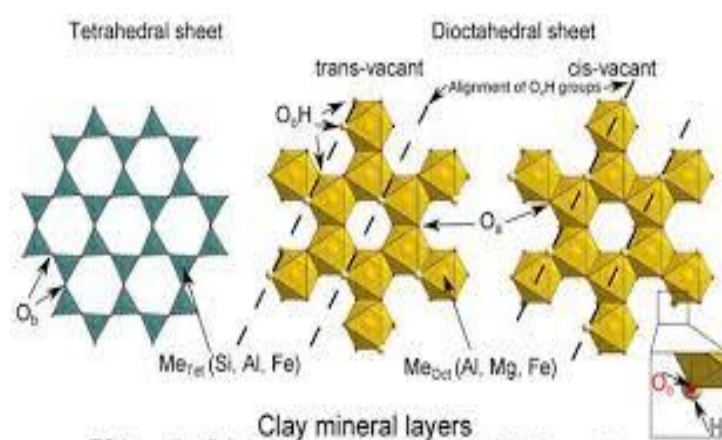
Εικόνα 3.10: Φιλτρόπρεσα LPLT της εταιρείας FANN (πηγή: Φωτογραφίες Διπλωματικής)

ε) Διαφορική θερμική ανάλυση – θερμοβαρυνμετρία

Οι δύο μέθοδοι αυτοί, συμβάλλουν στο προσδιορισμό της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης και της θερμοκρασίας στην οποία ο περιεχόμενος σμεκτίτης, στο μπεντονίτη αποσυντίθεται (Sainz-Diaz et al., 2001).

Ένας τρόπος διάκρισης των διοκταεδρικών σμεκτιτών, γίνεται σύμφωνα με την θέση του υδροξείλιου στις οκταεδρικές στιβάδες, ως προς το κενό οκτάεδρο. Οι δύο κατηγορίες είναι οι **trans-vacant** και **cis-vacant**. Όταν τα υδροξύλια βρίσκονται εκατέρωθεν του κενού οκταέδρου, οι σμεκτίτες κατατάσσονται ως **trans-vacant**, ενώ όταν τα υδροξύλια βρίσκονται στην μια πλευρά του κενού οκταέδρου κατατάσσονται ως **cis-vacant**. Η διαφοροποίηση αυτή, φαίνεται να επηρεάζει την θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης του σμεκτίτη. Οι cis vacant σμεκτίτες, έχουν αυξημένη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (650 -700 °C), σε σχέση με τους trans-vacant, οι οποίοι εμφανίζουν θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης <600 °C (Drits et al., 1998). Επίσης, οι τριοκταεδρικοί σμεκτίτες έχουν υψηλότερη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης από τους διοκταεδρικούς (~800 °C και < 700 °C αντίστοιχα).

Η πληροφορία σχετικά με την αφυδροξυλίωση του υλικού είναι χρήσιμη σε εφαρμογές, όπου το υλικό εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Στη παρούσα μελέτη, οι σμεκτίτες είναι τριοκταεδρικοί. Επομένως, η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης αναμένεται να είναι υψηλή.



Εικόνα 3.11: Διάκριση μεταξύ trans-vacant και cis-vacant σμεκτιτών (πηγή: Fernandez et al., 2016)

- f) Προσδιορισμός συγκέντρωσης ιόντων $[Mg^{+2}]$ και $[Na^+]$ στα διηθήματα, με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.

Μετά την αποθήκευση των διηθημάτων σε πλαστικά φιαλίδια, ακολούθησε η αραίωσή τους, ώστε να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων μαγνησίου και νατρίου. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Στα διαλύματα που παρασκευάστηκαν για τη μέτρηση του μαγνησίου,

προστέθηκε 1% κ.ό. λανθάνιο, ενώ στα διαλύματα στα οποία μετρήθηκε το νάτριο, προστέθηκε 1% κ.ό. καίσιο. Ο σκοπός της προσθήκης των ουσιών αυτών, είναι να συμβάλλουν στην ευκολότερη ατομοποίηση των ιόντων νατρίου και μαγνησίου, αφού το καίσιο και το λανθάνιο ιονίζονται ευκολότερα. Ζητούμενο του πειράματος είναι να αποδειχθεί αν η ιοντοεναλλαγή ήταν επιτυχής κατά την γήρανση, καθώς και αν πραγματοποιήθηκε κάποια άλλη χημική διεργασία.

Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης, βασίζεται στη μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας, που εκπέμπεται από διηγερμένα άτομα, που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Κάθε άτομο απορροφά χαρακτηριστικού μήκους κύματος ακτινοβολία. Η διάταξη, η οποία είναι η ίδια με τη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής, αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα μονοχρωμάτορα (ανιχνευτής).

Η ακτινοβολία εκπέμπεται από κυλινδρική, καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου είναι επενδυμένο με το στοιχείο προς εξέταση. Η εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης, ιονίζει το αέριο στο εσωτερικό της λυχνίας. Συνεπώς, τα φορτισμένα σωματίδια του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου αλληλεπιδρούν με τα άτομα του προς εξέταση στοιχείου. Τα προηγούμενα φαινόμενα, προκαλούν την διαφυγή των ιονισμένων ατόμων, με αποτέλεσμα την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (Pecsok, 2000).

Κεφάλαιο 4^ο : Αποτελέσματα πειραμάτων χαρακτηρισμού των δειγμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό θα πραγματοποιηθεί εκτενής ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις διαδικασίες χαρακτηρισμού των μπεντονιτών και των σεπιολίθων. Τα αποτελέσματα της ρεολογικής μελέτης θα παρουσιαστούν συγκεντρωτικά στο Κεφάλαιο 5^ο.

4.1 Αποτελέσματα αλκαλικής ενεργοποίησης μπεντονιτών

Η αλκαλική ενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε μονάχα στα τρία δείγματα τρι-οκταεδρικών σμεκτιτών. Στους σεπιόλιθους, δεν έχει νόημα η αλκαλική ενεργοποίηση, λόγω της μικρής ιοντοεναλλακτικής ικανότητάς τους. Για το λόγο αυτό, στα πειράματα ρεολογίας, οι σεπιόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα δοκιμής διόγκωσης μπεντονιτών με αλκαλική ενεργοποίηση

% NaHCO₃ Δείγμα	Δείγμα αναφοράς	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	
Εκτορίτης	18	25	29	27	28	28	27	-	Διόγκωση (mL)
Σαπωνίτης	10	12	14	16	18	20	23	18	
Στιβενσίτης	19	27	31	30	28	24	21	-	

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1, ο στιβενσίτης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διόγκωση από όλους τους τρι-οκταεδρικούς σμεκτίτες που εξετάστηκαν, ανεξαρτήτως ποσότητας καυστικής σόδας που προστέθηκε. Ο στιβενσίτης παρουσιάζει μέγιστη διόγκωση με περιεκτικότητα 2% κ.β. NaHCO₃. Συνεπώς, αυτή είναι η περιεκτικότητα με την οποία θα ενεργοποιηθεί στα πειράματα ρεολογίας.

Ο σαπωνίτης παρουσιάζει μια αύξουσα διόγκωση με τη παράλληλη αύξηση της περιεκτικότητας σε καυστική σόδα. Επειδή η διόγκωσή του παρουσίαζε αύξηση ακόμα και με προσθήκη 6% κ.β. καυστικής σόδας, πραγματοποιήθηκε έλεγχος με περιεκτικότητα 7%. Όπως φαίνεται, η διόγκωση μειώθηκε, συνεπώς η βέλτιστη περιεκτικότητα για μέγιστη διόγκωση είναι 6%.

Συγκριτικά με τον στιβενσίτη και το σαπωνίτη, ο εκτορίτης διογκώθηκε σε ενδιάμεσο βαθμό. Η μέγιστη διόγκωσή του, εκφρασμένη σε μονάδες όγκου, δε ξεπέρασε τα 20 mL, με προσθήκη 2% κ.β. καυστικής σόδας.

4.2 Αποτελέσματα πειράματος ιοντοεναλλακτικής ικανότητας

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Kjeldahl, σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν στη μελέτη αυτή. Στο Πίνακα 4.2, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δειγμάτων

Δείγμα	CEC (meq/100g)
Εκτορίτης	51.5
Στιβενσίτης	86,2
Σαπωνίτης	48.6
Σεπιόλιθος (ελληνικής προέλευσης)	35
Σεπιόλιθος (ισπανικής προέλευσης)	33

Ο στιβενσίτης, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα από όλα τα δείγματα. Στη συνέχεια ακολουθούν ο εκτορίτης με το σαπωνίτη, οι οποίοι έχουν παραπλήσιες τιμές. Την ελάχιστη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων κατέχουν τα δείγματα σεπιολίθων, με επίσης παραπλήσιες τιμές μεταξύ τους. Από τους σμεκτίτες, μόνο ο στιβενσίτης παρουσιάζει τιμές εντός του εύρους των βιβλιογραφικών αναφορών (80-150 meq/100g). Ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης, έχουν υποβιβασμένες τιμές. Τέλος, οι σεπιόλιθοι εμφανίζουν τις ελάχιστες τιμές, από όλα τα εξεταζόμενα δείγματα, πράγμα αναμενόμενο.

4.3 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X

✓ Μη προσανατολισμένα δείγματα

Στην υποενότητα αυτή, παρουσιάζονται οι ποιοτικές και ποσοτικές μετρήσεις των φάσεων των δειγμάτων, με τη τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Στον Πίνακα 4.3, παρουσιάζονται οι ποσοτικές μετρήσεις (%) των φάσεων του εκάστοτε δείγματος, ενώ στο Διάγραμμα 4.1 φαίνονται ποιοτικά οι φάσεις που αντιστοιχούν σε αυτά.

Πίνακας 4.3: Ποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων δειγμάτων

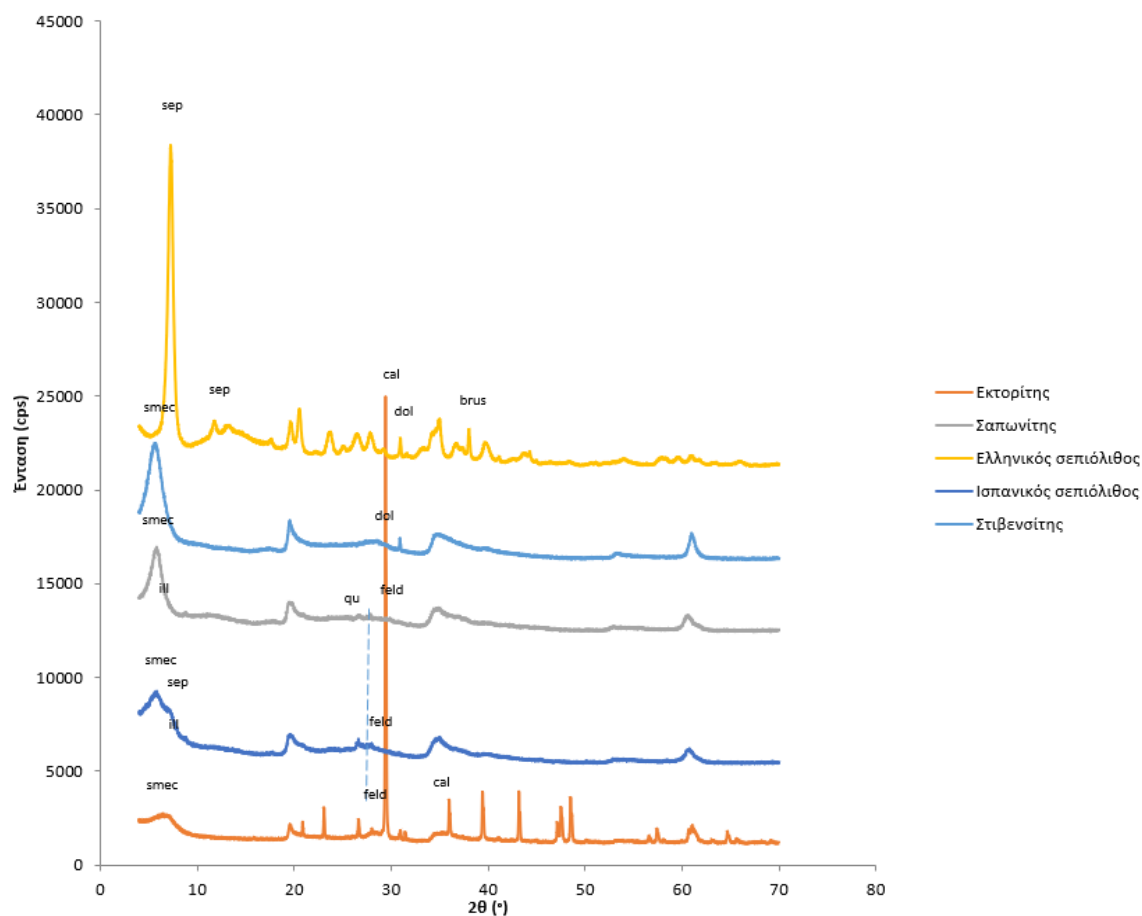
Δείγμα	Σμεκτίτης (%)	Σεπιόλιθος (%)	Χαλαζίας (%)	Ορθόκλαστο (kf) (%)	Αλβίτης (pf) (%)	Ανάλκιμο
Εκτορίτης	48.9	-	2.5	-	2.7	
Στιβενσίτης	97.1	-	-	2.0	-	-
Σαπωνίτης	85.4	-	1.2	3.7	4.4	-
Σεπιόλιθος (ελληνικός)	-	97.5	-	-	-	-

Πίνακας 4.3: Ποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων δειγμάτων (συνέχεια)

Δείγμα	Δολομίτης (%)	Βρουσίτης (%)	Ιλλίτης (%)	Ασβεστίτης (%)	Rwp (%)
Εκτορίτης	2.3	-	-	44.0	6.98
Στιβενσίτης	0.9	-	-	-	9.50
Σαπωνίτης	-	-	5.3	-	8.52
Σεπιόλιθος (ελληνικός)	0.5	2.1	-	-	14.31

Τα σφάλματα προσέγγισης του ποσοστού των ορυκτολογικών φάσεων (% Rwp), κυμαίνεται σε αποδεκτά επίπεδα, με αυτό το ελληνικού σεπιολίθου να είναι αρκετά υψηλό. Οι τιμές σφάλματος των υπόλοιπων δειγμάτων βρίσκονται κάτω από το 10%, γεγονός που τα κάνει αξιόπιστα.

Διαγράμματα XRD



Διάγραμμα 4.1: Ακτινογραφήματα δειγμάτων ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης (sep= σεπιόλιθος, smec=σμεκτίτης, cal= ασβεστίτης, qu= χαλαζίας, ill=ιλλίτης, feld= άστριος, dol=δολομίτης)

Όσον αφορά τις υπάρχουσες φάσεις, ο **εκτορίτης** εμφανίζεται με αρκετές προσμίξεις, μερικές εκ των οποίων, βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όπως ο ασβεστίτης. Συγκεκριμένα η περιεκτικότητα της φάσης του ασβεστίτη, κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με αυτή του σμεκτίτη (εκτορίτη). Οι υπόλοιπες φάσεις, κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε ασβεστίτη, χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ για τη διαλυτοποίησή του, ώστε να εξακριβωθεί η ύπαρξη ζεολίθου (ανάλκιμο). Εν τέλει, δεν πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του παρασκευάσματος αυτού, λόγω βλάβης του περιθλασίμετρου.

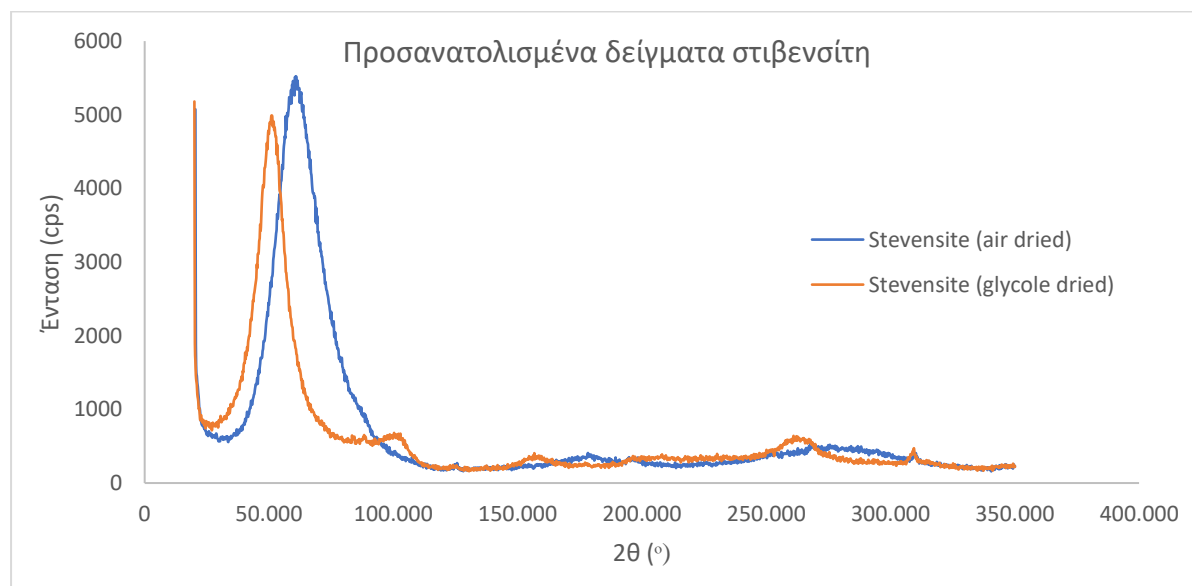
Ο **στιβενσίτης**, εμφανίζεται σχεδόν καθαρός, αφού η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη ξεπερνάει το 97%. Μαζί του, συνυπάρχουν μονάχα δύο φάσεις (ορθόκλαστο και δολομίτης) οι οποίες δεν ξεπερνούν συνολικά το 3%.

Το δείγμα του **σαπωνίτη**, φαίνεται να συνυπάρχει με αρκετές ορυκτολογικές φάσεις, μερικές εκ των οποίων να ξεπερνούν το 4%. Η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη είναι υψηλή (85.4%).

Οι **σεπιόλιθοι**, εμφανίζουν διαφορές ως προς τις περιεχόμενες φάσεις τους. Ο ελληνικός σεπιόλιθος, είναι σχεδόν καθαρός ορυκτολογικά, αφού η περιεκτικότητα σε σεπιόλιθο ξεπερνάει το 97%. Μαζί του, συνυπάρχουν σε μικρά ποσοστά δολομίτης και βρουσίτης, τα οποία είναι μαγνησιούχα ορυκτά. Για το δείγμα του ισπανικού σεπιόλιθου, δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση λόγω βλάβης του περιθλασίμετρου, η οποία δεν αποκαταστάθηκε εγκαίρως. Ποιοτικά, είναι γνωστό εκ των προτέρων ότι περιέχει αρκετές ορυκτολογικές προσμίξεις, με κύρια πρόσμιξη το σαπωνίτη.

✓ Προσανατολισμένα δείγματα

Προσανατολισμένα δείγματα, παρασκευάστηκαν μόνο για την εξέταση του στιβενσίτη. Το πρώτο αφέθηκε να αποξηρανθεί στον αέρα, ενώ το άλλο, μετά την ξήρανση στον αέρα, εισήχθη στον ξηραντήρα της γλυκόλης, ώστε να κορεστεί με το οργανικό μόριο αυτό και να διογκωθεί. Με αυτό το τρόπο, αναγνωρίστηκε η παρουσία του σμεκτίτη.



Διάγραμμα 4.2: Αποτελέσματα προσανατολισμένων δειγμάτων στιβενσίτη, με ξήρανση στον αέρα και με κορεσμό σε γλυκόλη

Το Greene-Kelly Test δεν εφαρμόστηκε στο στιβενσίτη, αφού πρόκειται για τρι-οκταεδρικό σμεκτίτη. Στους τριοκταεδρικούς σμεκτίτες, καταλαμβάνονται και οι τρεις διαθέσιμες οκταεδρικές θέσεις του πλέγματος, οπότε δεν υπάρχει κενή θέση για να καταληφθεί από τα ιόντα λιθίου (van Olphen, 1964).

4.4 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δειγμάτων

✓ Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων (πριν την ενεργοποίηση και τη παρασκευή πολφών), πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής και της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Με τη πρώτη προσδιορίστηκε αποκλειστικά το περιεχόμενο λίθιο στα δείγματα του εκτορίτη και του στιβενσίτη. Με τη τεχνική XRF, δόθηκε η ποσοστιαία περιεκτικότητα σε διάφορα οξείδια για όλα τα δείγματα προς εξέταση. Στους Πίνακες 4.4 & 4.5, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και από τις δύο τεχνικές, ώστε να δοθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα της χημικής σύστασης των δειγμάτων. Στον Πίνακα 4.4 έχει γίνει η αναγωγή των αποτελεσμάτων ως προς την απώλεια πύρωσης.

Πίνακας 4.4: Ανάλυση δειγμάτων με τη τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X

XRF	Εκτορίτης	Στιβενσίτης	Σεπιόλιθος (ελληνικής προέλευσης)	Σεπιόλιθος (ισπανικής προέλευσης)	Σαπωνίτης
Na₂O (%)	4.70	5.25	4.95	4.96	4.95
MgO (%)	12.45	23.47	23.21	21.39	21.05
K₂O (%)	0.05	0.49	0	0.78	1.06
CaO (%)	22.53	1.43	0.90	1.07	1.30

TiO₂ (%)	0.04	0.14	0	0.23	0.30
MnO (%)	0.01	0.01	0	0.04	0.0
Fe₂O₃ (%)	0.35	0.82	0.10	1.71	2.59
Al₂O₃ (%)	0.95	1.95	0.27	4.96	7,81
SiO₂ (%)	36.08	50.18	53.46	53.77	49.91
P₂O₅ (%)	0.10	0.24	0	0.02	0.05
LOI (%)	22.76	15.91	17.18	11.09	10.9
Total (%)	100.02	99.9	100.08	100.03	100.02

Αρχικά αξίζει να αναφερθεί ότι τα αθροίσματα των επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητων, των δειγμάτων, δεν αποκλίνουν σε μεγάλο βαθμό από το 100%. Συνεπώς μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.

Σε όλα τα δείγματα κυρίαρχο οξείδιο είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂). Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, αφού πρόκειται για φυλλοπυριτικά ορυκτά, ενώ είναι δυνατόν να υπάρχει και χαλαζίας ως πρόσμιξη.

Στον **εκτορίτη**, αναμενόμενη είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδίου του μαγνησίου (MgO) και του οξειδίου του νατρίου (Na₂O) και η μείωση του οξειδίου του αργιλίου (Al₂O₃), λόγω της χημικής του σύστασης (Na_{0.3}(Mg,Li)₃Si₄O₁₀(OH)₂). Το παράδοξο, είναι η αύξηση του οξειδίου του ασβεστίου (CaO), το οποίο δε προέρχεται από το ίδιο το ορυκτό, αλλά από τον υπάρχοντα ασβεστίτη, ο οποίος καταλαμβάνει περισσότερο από το 40% του συνολικού δείγματος.

Ο **σαπωνίτης**, με χημικό τύπο ([Si_{3.79} Al_{0.21}] O₁₀ (Al_{0.78} Fe_{0.24} Ti_{0.02} MgO_{1.35}) (OH)₂), έχει αυξημένο οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το οποίο προέρχεται από το ίδιο το ορυκτό. Επίσης σύμφωνα με τον Meunier (2005), εμφανίζει περισσότερο οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) σε σχέση με το στιβενσίτη και τους σεπιολίθους όπως και συμβαίνει.

Τα δύο δείγματα **σεπιολίθων** ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), έχουν παραπλήσιες συστάσεις, όσον αφορά τα οξείδια μαγνησίου, νατρίου, ασβεστίου και πυριτίου. Ο ελληνικός σεπιόλιθος, φαίνεται να μην έχει πολλές προσμίξεις, μια και πολλά οξείδια που δεν συνδέονται με το χημισμό του σεπιολίθου, είναι μηδενικά. Το αντίθετο συμβαίνει με τον ισπανικής προέλευσης σεπιόλιθο. Επιβεβαίωση στα παραπάνω αποτελεί ο Πίνακας 4.3, με τα ποσοστά των φάσεων στο εκάστοτε δείγμα. Το παράδοξο στη συγκεκριμένη περίπτωση, είναι η μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του νατρίου, η οποία είναι ίση και στα δύο δείγματα.

Ο **στιβενσίτης**, έχει χημικό τύπο: $((\text{Ca},\text{Na})_x\text{Mg}_{3-x}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$. Από το Πίνακα 4.4, φαίνεται ότι το νάτριο υπερिशύχει του ασβεστίου στο συγκεκριμένο δείγμα, πράγμα υποσχόμενο για τις ρεολογικές του ιδιότητες. Όπως είναι αναμενόμενο, το οξείδιο του μαγνησίου είναι και αυτό σε υψηλά επίπεδα. Το δείγμα αυτό παρουσιάζεται ορυκτολογικά, αρκετά καθαρό, λόγω των μειωμένων τιμών των υπολοίπων οξειδίων.

✓ Φασματομετρία ατομικής εκπομπής

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του στοιχείου λιθίου, το οποίο υπάρχει στον εκτορίτη και πιθανώς στο στιβενσίτη. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκαν 250mg, από το εκάστοτε ορυκτό. Μετά τη διαλυτοποίησή τους, η αραίωση των διαλυμάτων τους ήταν 50mL. Η σχέση που προσδιορίζει την πραγματική περιεκτικότητα σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm) είναι η εξής:

$$C(\text{ppm}) = \frac{C_a \cdot A}{W} \quad (4.1)$$

- ✓ C_a : Η ένδειξη σε (ppm) από τη συσκευή
- ✓ A: Αραίωση (mL)
- ✓ W: Βάρος ξηρού δείγματος (g)

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Πίνακα 4.5 σε μονάδες (ppm) και (%). Επιπλέον να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, ο εκτορίτης συνυπάρχει με ασβεστίτη σε σχεδόν ίσες αναλογίες. Συνεπώς, θα πραγματοποιηθεί ακριβέστερη προσέγγιση με το διπλασιασμό της τιμής που θα βρεθεί από τη σχέση 4.1.

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα περιεκτικότητας λιθίου για τα δείγματα του εκτορίτη και στιβενσίτη. Η μετατροπή των μονάδων (ppm) σε περιεκτικότητα (%), έγινε διαιρώντας τη τιμή σε (ppm) με 10^4 .

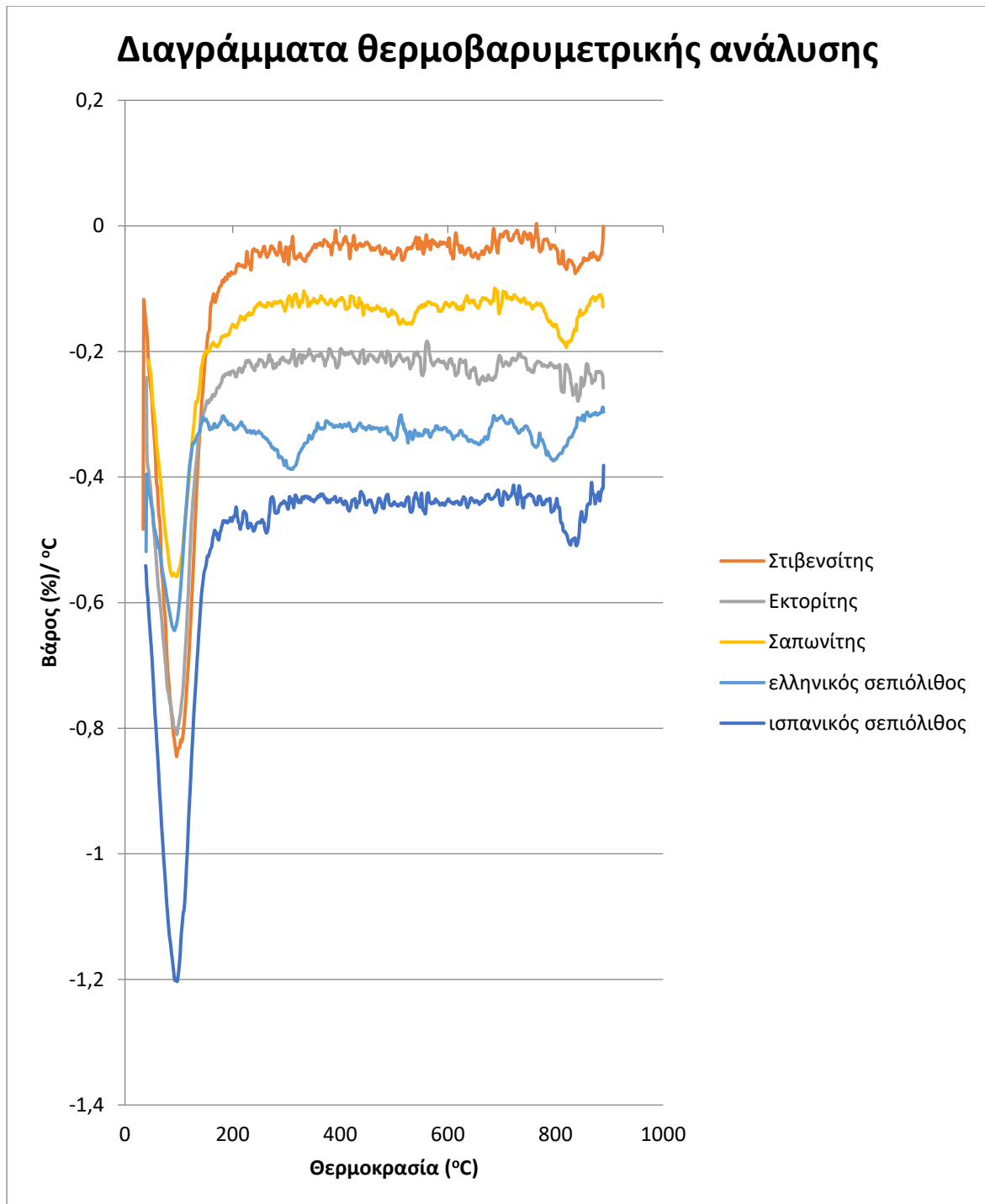
AES	Li (ppm)	Li (%)
Εκτορίτης	10010.8	1.0010
Στιβενσίτης	381	0.038

Σύμφωνα με το χημικό τύπο του εκτορίτη, υπάρχει λίθιο στο κρυσταλλικό του πλέγμα, πράγμα που επιβεβαιώθηκε και πειραματικά. Ο στιβενσίτης, που φυσιολογικά δεν περιέχει λίθιο, εμφάνισε μια μικρή συγκέντρωση, η οποία οφείλεται σε συνύπαρξη με φυλλάρια εκτορίτη.

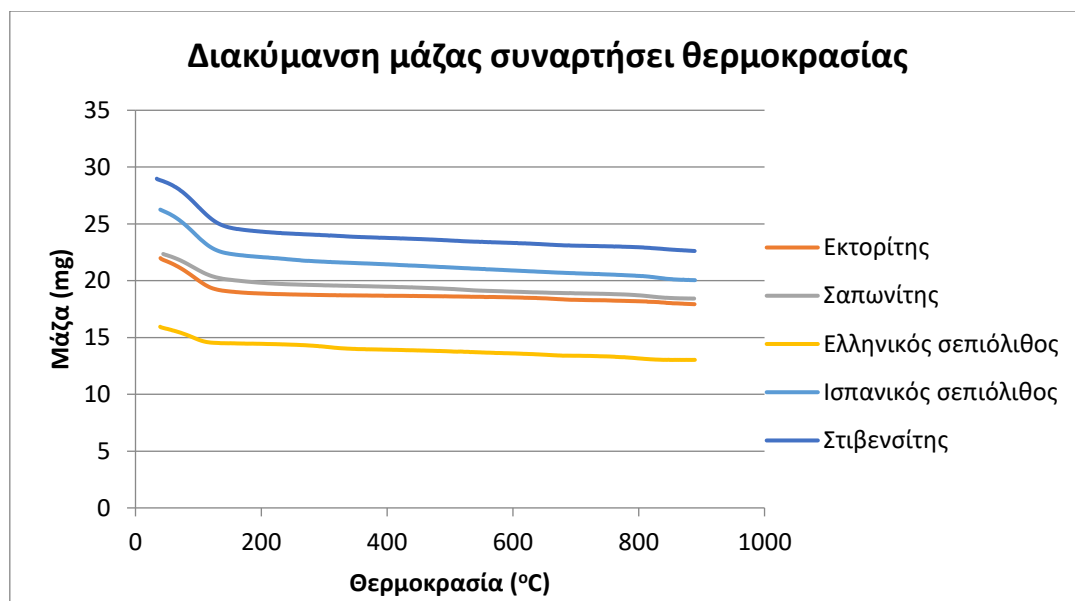
4.5 Αποτελέσματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης δειγμάτων

Οι άργιλοι, λόγω της αυξημένης προσροφητικής τους ικανότητας, περιέχουν μεγάλες ποσότητες νερού, το οποίο προέρχεται από το περιβάλλον τους. Το νερό αυτό, αποβάλλεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το θερμοκρασιακό εύρος, για την αποβολή του προσροφημένου νερού είναι 100-300 °C. Εκτός από το προσροφημένο νερό, τα αργιλικά ορυκτά, περιέχουν και κρυσταλλικό νερό, το οποίο απαντάται με τη μορφή υδροξειλίων $[\text{OH}]^-$. Οι θερμοκρασίες αποβολής του από το κρυσταλλικό πλέγμα, για τρι-οκταεδρικούς σμεκτίτες και σεπιολίθους, είναι της τάξης των 800 και 900 °C αντίστοιχα. Επίσης, μικρή ποσότητα αυτού μπορεί να αποδεσμευτεί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται και στα θερμογραφήματα (Διάγραμμα 4.3, και 4.4).

Τα θερμογραφήματα του Διαγράμματος 4.3 περιέχουν θόρυβο, με αποτέλεσμα, τη δυσκολία της ακριβούς ερμηνείας τους. Η συνδυαστική ερμηνεία με τα διαγράμματα απώλειας μάζας, μπορεί να δώσει πιο έγκυρες απαντήσεις.



Διάγραμμα 4.3: Θερμογραφήματα μπεντονιτών και σεπιολίθων



Διάγραμμα 4.4: Θερμογραφήματα διακύμανσης μάζας με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας

Από τα θερμογραφήματα φαίνεται ότι η μέγιστη ποσότητα του προσροφημένου νερού, διαφεύγει από όλα τα δείγματα στη περιοχή των 100 °C. Μέχρι τους 280-300 °C, έχει διαφύγει όλη η ποσότητα της προσροφημένης υγρασίας από τους σεπιολίθους και τους μπεντονίτες.

Για τον στιβενσίτη, στη περιοχή των 400-500 °C, φαίνεται να εκτυλίσσεται η πρώτη φάση αποδέσμευσης του κρυσταλλικού νερού. Η επόμενη φάση, λαμβάνει χώρα γύρω στους 600 °C, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα του κρυσταλλικού νερού διαφεύγει μετά τους 800 °C, όπως αναμένεται. Η πρώτη φάση αφυδροξυλίωσης του εκτορίτη πραγματοποιείται στη περιοχή των 700-800 °C, ενώ η μέγιστη ποσότητα κρυσταλλικού νερού διαφεύγει μετά τους 800 °C. Στον σαπωνίτη, όπως και στον εκτορίτη, η αφυδροξυλίωση γίνεται σε δύο φάσεις. Για τον σαπωνίτη, η πρώτη φάση λαμβάνει χώρα στους 500 °C και η δεύτερη, η οποία αποτελεί το κύριο γεγονός, στους 800 °C. Στα δύο δείγματα των σεπιολίθων, το πρώτο συμβάν πραγματοποιείται μετά τους 600 °C, πράγμα που φαίνεται πιο ξεκάθαρα στο ελληνικής προέλευσης δείγμα. Κοντά στη περιοχή των 900 °C, εκτυλίσσεται η κύρια φάση αφυδροξυλίωσης, όπως αναμένεται για τους σεπιολίθους.

Κεφάλαιο 5^ο: Αποτελέσματα ρεολογικής μελέτης δειγμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό, θα πραγματοποιηθεί εκτενής παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα ρεολογίας (μέτρηση ιξώδους και προσδιορισμός διηθητικών ικανοτήτων), ενώ θα προσδιοριστούν διάφορες ρεολογικές παράμετροι (φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες, τάση διολίσθησης). Επιπλέον θα γίνει λόγος και για τα ευρήματα που προέκυψαν από τη χημική ανάλυση των διηθημάτων. Σε όσα δείγματα πραγματοποιήθηκε επαναληπτική ρεολογική εξέταση, θα πραγματοποιηθεί ξεχωριστή ανάλυση σφάλματος για να φανούν πιθανές αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων.

5.1 Ανάλυση ρεογραμμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό, παρατίθενται τα συγκεντρωτικά ρεογράμματα για τους πολφούς με βάση τους μαγνησιούχους μπεντονίτες και τους σεπιολίθους. Οι θερμοκρασίες ωρίμανσης ήταν 25, 100, 149, 176 και 230°C. Η περιεκτικότητα σε στερεά ήταν 5% κ.β, ενώ στους μπεντονίτες προηγήθηκε αλκαλική ενεργοποίηση με καυστική σόδα. Εξετάστηκαν τα ρεολογικά μοντέλα Power Law, Bingham Plastic και Herschell & Buckley, τα οποία περιγράφουν τους περισσότερους βιομηχανικούς πολφούς μπεντονιτών. Όλα τα δείγματα ρευστών ήταν μη Νευτώνεια, με τα περισσότερα να αντιστοιχούν στο μοντέλο Power Law, ενώ αρκετά από αυτά παρουσίασαν συμπεριφορά πλαστικού Bingham ή Herschell & Buckley.

Σε όλα τα ρευστά, τα οποία αντιστοιχούν στο μοντέλο Power Law, η τιμή του δείκτη συμπεριφοράς ροής (n) έχει τιμή μικρότερη της μονάδας. Εμφανίζουν δηλαδή ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Τέτοια ρευστά δεν εμφανίζουν τάση διολίσθησης, ενώ πιθανή είναι η πτώση του ιξώδους, με ανάλογη αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Πιθανός παράγοντας στο φαινόμενο αυτό, θεωρείται η μερική αποσύνθεση της δομής του πολφού. Λόγω της καταστροφής της δομής, ένας αυξημένος ρυθμός διάτμησης, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων του σμεκτίτη (Neaman & Singer, 2000).

Συμπεριφορά πλαστικού Bingham, παρουσιάζεται στο δείγμα του σαπωνίτη, μόνο στη διαδικασία της ενυδάτωσης (25 °C). Στα ρευστά του ισπανικού σεπιολίθου

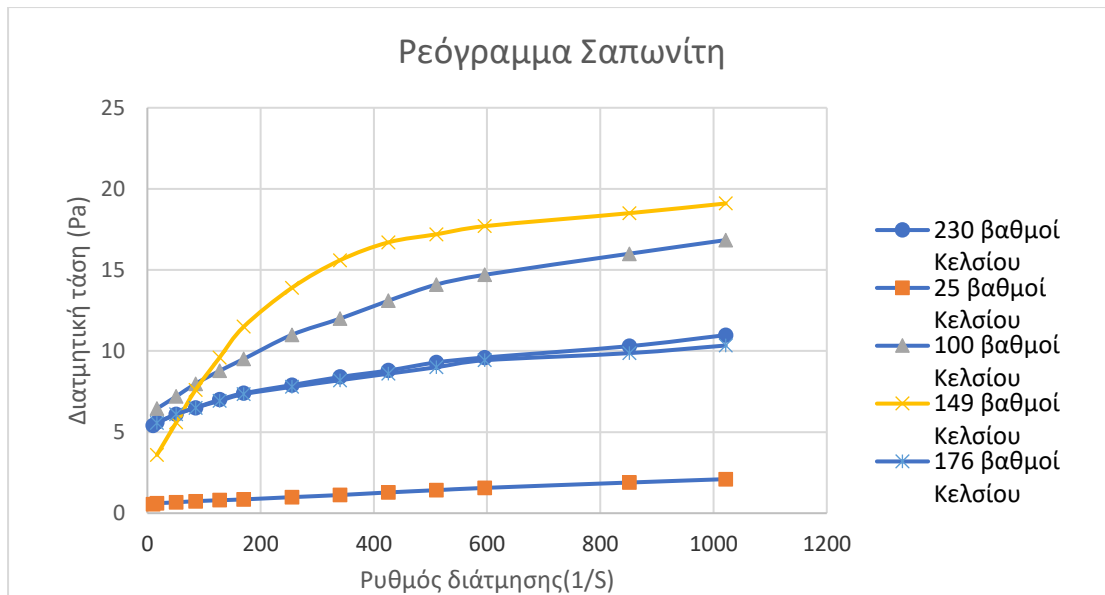
(αρχικό και επαναληπτικό), η συμπεριφορά αυτή εμφανίστηκε με ωρίμανση στους 100 °C. Τέλος, στη κατηγορία αυτή, ανήκουν και οι πολφοί του στιβενσίτη στους 100 °C και 149 °C. Κατά την εφαρμογή τάσης με τιμή μικρότερη από αυτήν της τάσης διολίσθησης, οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων προκαλούν τη κροκίδωσή τους, με αποτέλεσμα να αντιστέκονται στη διάτμηση και συνεπώς στη ροή. Όταν η διατμητική τάση υπερβεί τη τιμή της τάσης διολίσθησης, τότε προκαλείται ροή, λόγω της συμμόρφωσης των σωματιδίων με τη διεύθυνση της τάσης. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της μείωσης της ισχύος των δεσμών των κόκκων. Το φαινόμενο ιξώδες παραμένει σταθερό (Al-Malki et al., 2016).

Πολλά ρευστά αντιστοιχούν στο ρεολογικό μοντέλο Herschell & Buckley. Ο δείκτης συνάφειας (K), που αναφέρεται στο μοντέλο, είναι συνυφασμένος με τη συνοχή του πολφού και αποτελεί μια ένδειξη του ιξώδους. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του, τόσο αυξάνεται η ισχύς των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αιωρούμενων σωματιδίων. Όλα τα ρευστά, τα οποία αντιστοιχούν στο ρεολογικό μοντέλο αυτό παρουσιάζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά ($n < 1$).

Στους μπεντονιτικούς πολφούς, εμφανίζεται γρηγορότερα και σε μεγαλύτερη ποσότητα γέλη, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της ωρίμανσης, σε σχέση με τα ρευστά των σεπιολίθων. Η εμφάνιση πηκτώματος των ρευστών, συνδέεται με ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των περιεχόμενων σωματιδίων τους, οι οποίες γίνονται εντονότερες σε μικρούς ρυθμούς διάτμησης (van Olphen, 1964). Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, η ικανότητα δημιουργίας γέλης των ρευστών αυτών, ευνοεί την αύξηση της συνοχής της δομής των περιεχόμενων σωματιδίων. Αντιθέτως, σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, τα δημιουργηθέντα δίκτυα δομών διασπώνται, με αποτέλεσμα τη μείωση της συνεκτικότητας του ρευστού (Peng et al., 2018).

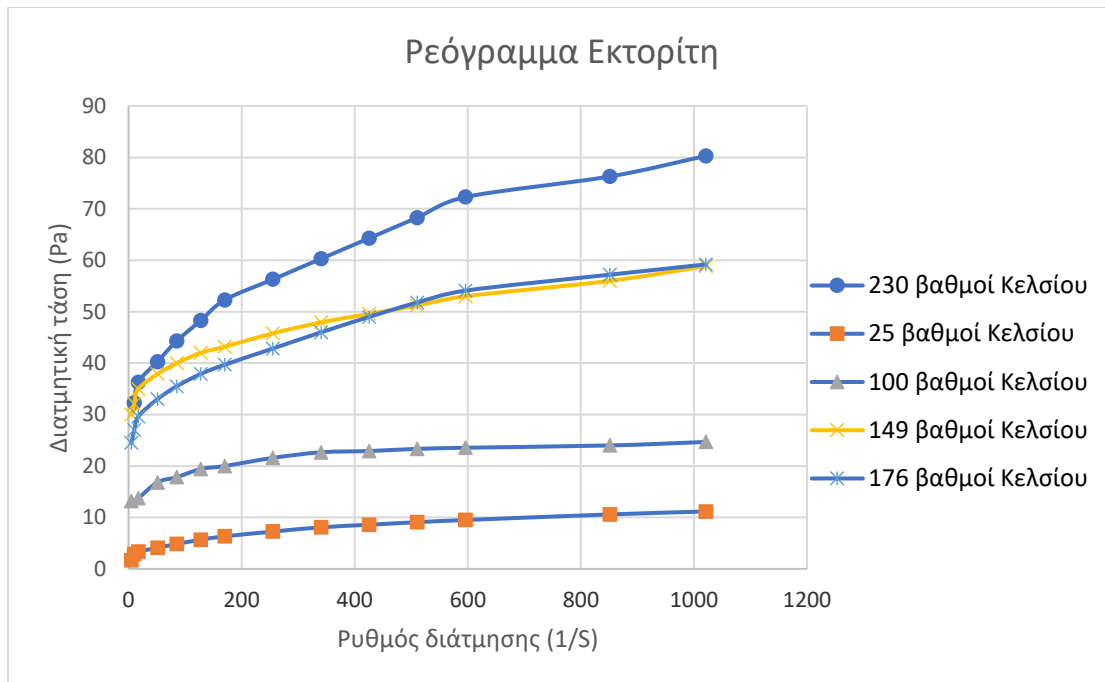
5.1.1 Παρουσίαση ρεογραμμάτων των παρασκευασθέντων αιωρημάτων σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης

Στη συνέχεια παρατίθενται τα ρεογράμματα των μπεντονιτών και των σεπιολίθων για κάθε θερμοκρασία ωρίμανσης. Όπως προαναφέρθηκε, τα ρεογράμματα όπως προέκυψαν από το λογισμικό 'Best Fitting', παρατίθενται στο Παράρτημα Α. Οι τιμές των ρεολογικών παραμέτρων παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο 5.2.



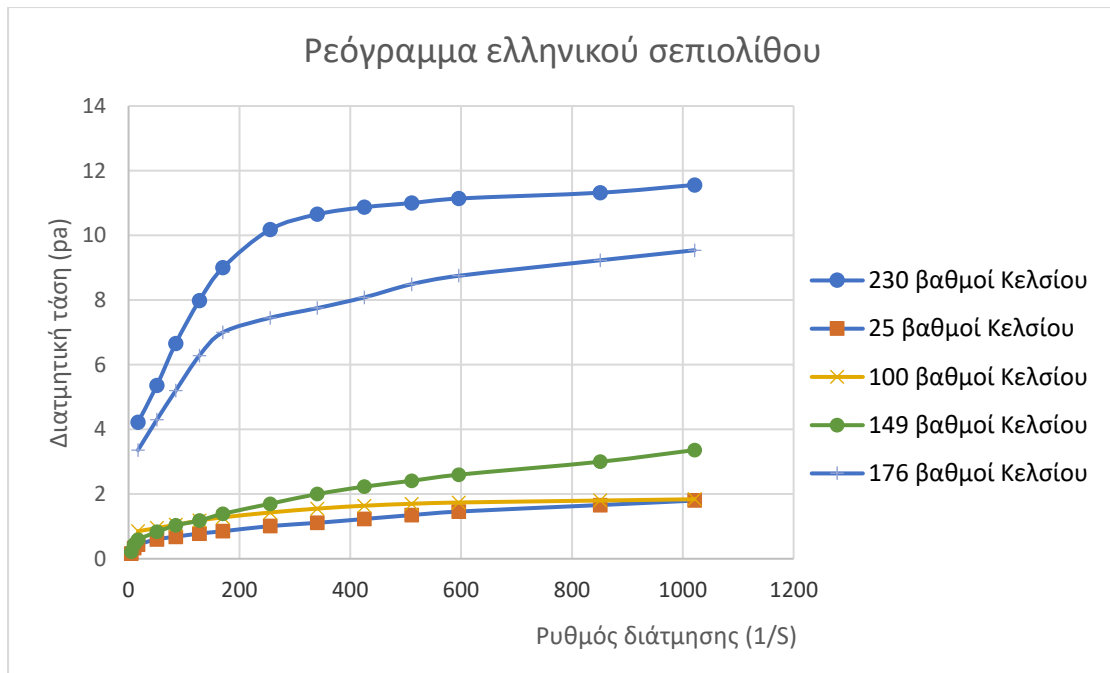
Διάγραμμα 5.1: Ρεολογική συμπεριφορά σαπωνίτη με αύξηση της θερμοκρασίας

Ο σαπωνίτης εμφανίζει μεταβολή στη συμπεριφορά του με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μόνο με ενυδάτωση (25 °C), συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham. Στις θερμοκρασίες των 100 °C και 149°C, περιγράφεται ακριβέστερα με το μοντέλο Herschell & Buckley,. Το ίδιο μοντέλο αντιστοιχεί και στις δύο υψηλές θερμοκρασίες των 176 °C και 230 °C. Η διατμητική τάση εμφανίζει αύξηση μέχρι τους 149 °C. Στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες, η διατμητική τάση μειώνεται, προφανώς λόγω κατάρρευσης του ρευστού. Να σημειωθεί ότι ανάλογα το στάδιο και τη θερμοκρασία ωρίμανσης, το ρευστό συμπεριφέρεται τελείως διαφορετικά. Κατά την ενυδάτωση συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham, ενώ κατά την ωρίμανση και πριν τη κατάρρευσή του, περιγράφεται από το μοντέλο Power Law. Μάλιστα εμφανίζεται με ψευδοπλαστική συμπεριφορά, αφού ο δείκτης συμπεριφοράς ροής (n) είναι μικρότερος της μονάδας. Στις θερμοκρασίες 176 °C και 230 °C, όπου καταρρέει, περιγράφεται ιδανικότερα από το μοντέλο Herschell & Buckley. Ο πολφός είναι και πάλι ψευδοπλαστικός και εμφανίζει τάση διολίσθησης.



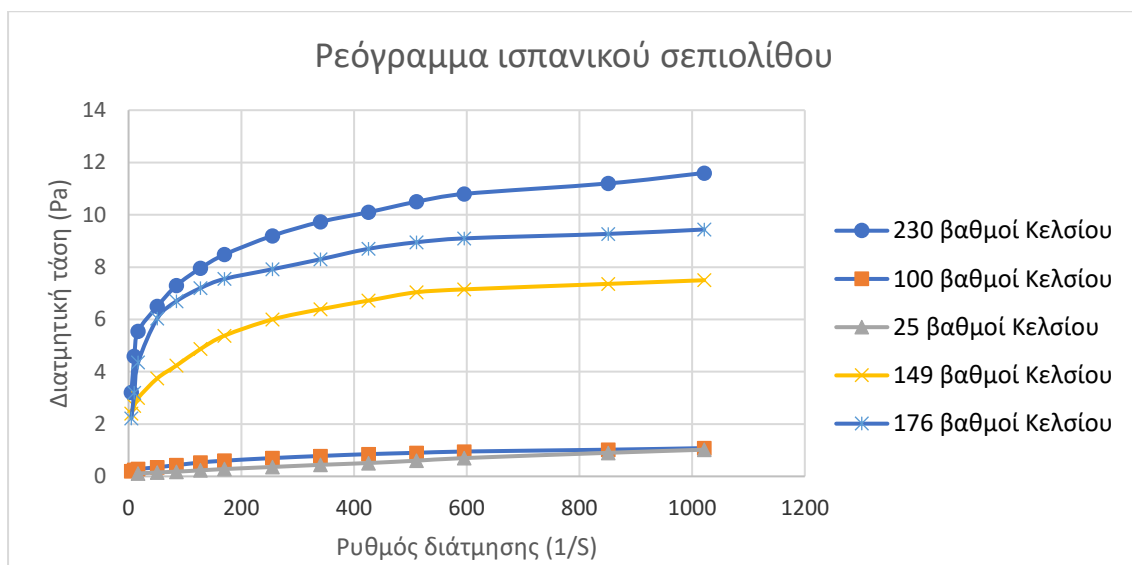
Διάγραμμα 5.2: Ρεολογική συμπεριφορά εκτορίτη με αύξηση της θερμοκρασίας

Από το παραπάνω ρεόγραμμα του αιωρήματος του εκτορίτη φαίνεται ότι η απαραίτητη, εφαρμοζόμενη διατμητική τάση, για να τεθεί το ρευστό σε κίνηση, αυξάνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συνεπώς ο πολφός γίνεται περισσότερο παχύρρευστος, λόγω της μεγάλης διασποράς των φυλλαρίων του σμεκτίτη, εξαιτίας της θερμότητας. Λόγω περίσσειας κολλειδών σωματιδίων, στη θερμοκρασία των 230 °C, το μεγαλύτερο μέρος του πολφού είχε μετατραπεί σε γέλη.. Κατά την ενυδάτωση, το ρευστό εμφάνισε χαρακτηριστικά του μοντέλου Herschell & Buckley. Σε όλες τις υπόλοιπες θερμοκρασίες ωρίμανσης, η συμπεριφορά του εκφράζεται με το μοντέλο Power Law. Επίσης, είναι εμφανές από το Διάγραμμα 5.2, ότι το ρευστό δεν καταρρέει. Τέλος η συμπεριφορά του είναι ψευδοπλαστική σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος.



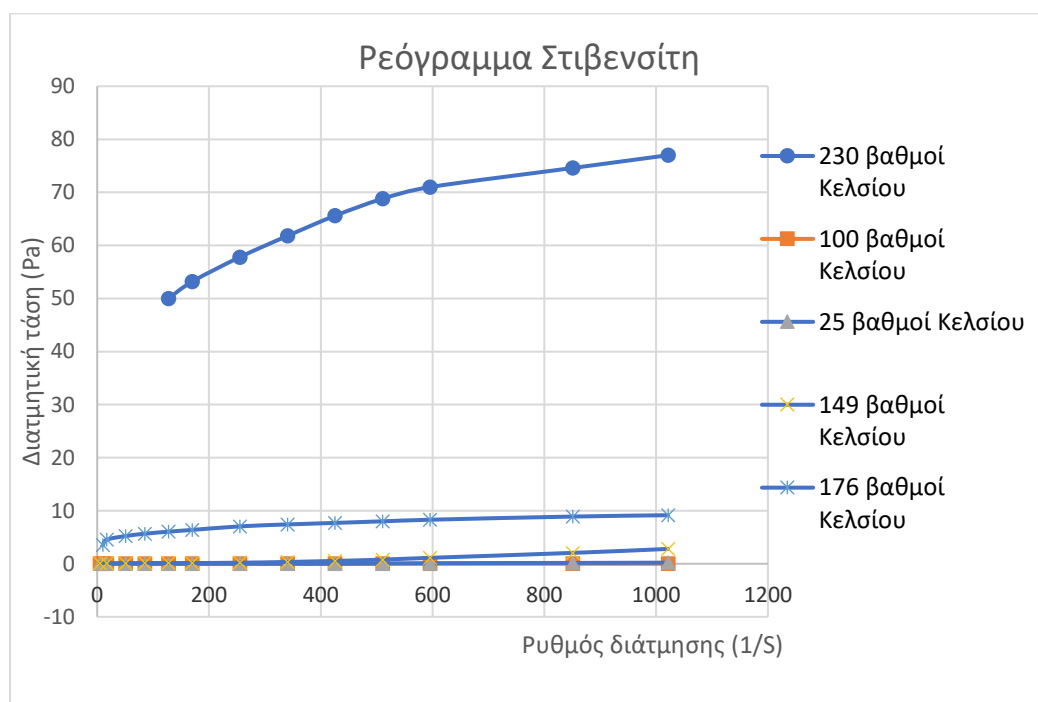
Διάγραμμα 5.3: Ρεολογική συμπεριφορά ελληνικού σεπιολίθου με αύξηση της θερμοκρασίας

Στο Διάγραμμα 5.3, φαίνεται η ρεολογική συμπεριφορά του ελληνικού σεπιολίθου. Κατά την ενυδάτωση και στις χαμηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης, η διατμητική τάση, προσεγγίζει τα όρια ανίχνευσης του ιξωδόμετρου. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει αισθητή αύξηση της διατμητικής τάσης, άρα και του ιξώδους του ρευστού, παραμένοντας και πάλι σε χαμηλές τιμές για τις απαιτήσεις της Βιομηχανίας Γεωτρήσεων. Στις θερμοκρασίες των 25 °C και 100 °C, το ρευστό ακολουθεί το μοντέλο Power Law. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες, ανταποκρίνεται καλύτερα στο μοντέλο Hershell & Buckley.



Διάγραμμα 5.4: Ρεολογική συμπεριφορά ισπανικού σεπιολίθου με αύξηση της θερμοκρασίας

Η ρεολογική συμπεριφορά του ισπανικού σεπιόλιθου, δε φαίνεται να έχει διαφορές όσον αφορά τις τιμές της διατμητικής τάσης, που προσεγγίζουν, τις αντίστοιχες του ελληνικού. Πρόκειται και πάλι για ένα λεπτόρρευστο αιώρημα και συνεπώς, δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις ενός γεωτρητικού ρευστού. Σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης, εξαιρουμένης αυτής των 100 °C, η συμπεριφορά του προσεγγίζεται μέσω του μοντέλου Power Law. Στους 100 °C, ο πολφός συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham. Η διαφοροποίηση αυτή, συγκριτικά με τον ελληνικό σεπιόλιθο, αποδίδεται στην διαφορετική ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων. Ο ελληνικός σεπιόλιθος αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από σεπιόλιθο, ενώ ο ισπανικός εμπεριέχει πλήθος προσμίξεων, με κύρια αυτή του σαπωνίτη, η οποία υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό.



Διάγραμμα 5.5: Ρεολογική συμπεριφορά στιβενσίτη με αύξηση της θερμοκρασίας

Ο στιβενσίτης παρουσιάζει μεγάλη διαφοροποίηση από ρεολογικής άποψης, στη μέγιστη θερμοκρασία ωρίμανσης, συγκριτικά με τις χαμηλότερες. Πιο συγκεκριμένα, στους 25 °C και 100 °C, οι τιμές της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης, βρίσκονται κάτω από το όριο ανίχνευσης του ιξωδόμετρου (5 dyn/cm^2), ενώ δε παρατηρούνται ριζικές διαφοροποιήσεις μέχρι τους 176 °C. Αντιθέτως, στους 230 °C, το επίπεδο των τιμών της διατμητικής τάσης αυξάνεται ραγδαία, προσεγγίζοντας τα

επίπεδα που κυμαίνεται ο πολφός του εκτορίτη, στην ανάλογη θερμοκρασία ωρίμανσης. Συνεπώς, σε υψηλές θερμοκρασίες, ο στιβενσίτης σχηματίζει παχύρρευστα αιωρήματα. Τα ρεολογικά μοντέλα, τα οποία προσεγγίζει το αιώρημα του στιβενσίτη, είναι το Bingham, στις θερμοκρασίες των 100 °C και 149 °C και το Power Law στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, ο δείκτης συμπεριφοράς ροής βρίσκεται υπό της μονάδας, με αποτέλεσμα τα αιωρήματα να είναι ψευδοπλαστικά.

Για να δοθεί μια συνολική εικόνα της ρεολογικής συμπεριφοράς των υπό εξέταση αιωρημάτων, παρατίθεται ο Πίνακας 5.1, ο οποίος παρουσιάζει συγκεντρωτικά την αντιστοίχιση ρευστού-ρεολογικού μοντέλου.

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αντιστοίχισης ρεολογικών μοντέλων-ρευστών.
(H&B= Herschell & Buckley)

Δείγμα	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Εκτορίτης	H&B	Power Law	Power Law	Power Law	Power Law
Στιβενσίτης	-	Πλαστικό Bingham	Πλαστικό Bingham	Power Law	Power Law
Σαπωνίτης	Πλαστικό Bingham	H&B	H&B	H&B	H&B
Σεπιόλιθος (ελληνικός)	Power Law	Power Law	H&B	H&B	H&B
Σεπιόλιθος (ισπανικός)	Power Law	Πλαστικό Bingham	Power Law	Power Law	Power Law

5.1.2 Σύγκριση ρεολογικής συμπεριφοράς επαναληπτικών και αρχικών αιωρημάτων με προσδιορισμό σφάλματος

Στα προηγούμενα υποκεφάλαια του Κεφαλαίου 5, παρατέθηκαν και αναλύθηκαν τα ρεογράμματα των αιωρημάτων, τα οποία παρασκευάστηκαν από τα εξεταζόμενα δείγματα των αργίλων. Για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα και να προσδιοριστούν τα επίπεδα αβεβαιότητας των μετρήσεων, λήφθηκαν επαναληπτικές ρεολογικές μετρήσεις, στις θερμοκρασίες των 100 και 149 °C. Λόγω έλλειψης επαρκούς ποσότητας του στιβενσίτη, δε πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές μετρήσεις στο δείγμα αυτό.

Σε κάθε μετρούμενη ποσότητα, η οποία προκύπτει από μια πειραματική διαδικασία, αντιστοιχεί μία «πραγματική τιμή», η οποία θα μπορούσε να προκύψει, αν εξαλείφονταν όλοι οι παράγοντες, οι οποίοι προκαλούν αποκλίσεις της τιμής αυτής, λόγω των σφαλμάτων που εισάγουν. Δηλαδή, η «αβεβαιότητα», η οποία προκαλείται

λόγω των αποκλίσεων, ορίζεται ως το εύρος τιμών, γύρω από την πειραματική τιμή (\pm), η οποία περιέχει την «πραγματική τιμή» του μετρούμενου μεγέθους, με συγκεκριμένη πιθανότητα. Πρακτικά, η «πραγματική τιμή» έχει μόνο θεωρητική υπόσταση, διότι σε οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία, εισάγονται συστηματικά ή/και τυχαία σφάλματα (Παράρτημα Β). Όσο περισσότεροι παράγοντες, οι οποίοι δύνανται να επηρεάσουν τις μετρήσεις, ληφθούν υπόψιν, τόσο ακριβέστερη εικόνα της αβεβαιότητας θα έχει ο πειραματιστής. Οι παράγοντες σφαλμάτων, μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας στατιστικές μεθόδους. Να σημειωθεί, ότι όσο μικρότερο είναι το εύρος της αβεβαιότητας, τόσο αυξάνεται η αξιοπιστία και η ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων, εφόσον αυτές βρίσκονται εντός των ορίων της.

Στη παρούσα εργασία, λήφθηκαν υπόψιν ως παράγοντες αβεβαιότητας η διακριτική ικανότητα του ιξωδόμετρου (U_{dial}) ($5 \text{ dyn/cm}^2 = 0.5 \text{ Pa}$), καθώς και η επαναληψιμότητα των έξι μετρήσεων της διατμητικής τάσης, οι οποίες λαμβάνονταν απευθείας από το ιξωδόμετρο (U_{rep}). Το σφάλμα, το οποίο εισάγεται λόγω της διακριτικής ικανότητας του οργάνου είναι σταθερό σε όλα τα δείγματα. Το σφάλμα που μεταβάλλεται είναι η επαναληψιμότητα. Για να προσδιοριστεί στατιστικά η επαναληψιμότητα, υπολογίζεται αρχικά, ο αριθμητικός μέσος όρος των (έξι) μετρήσεων της διατμητικής τάσης, για τον εκάστοτε ρυθμό διάτμησης. Έπειτα, ακολουθεί ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης, σύμφωνα με την εξής σχέση:

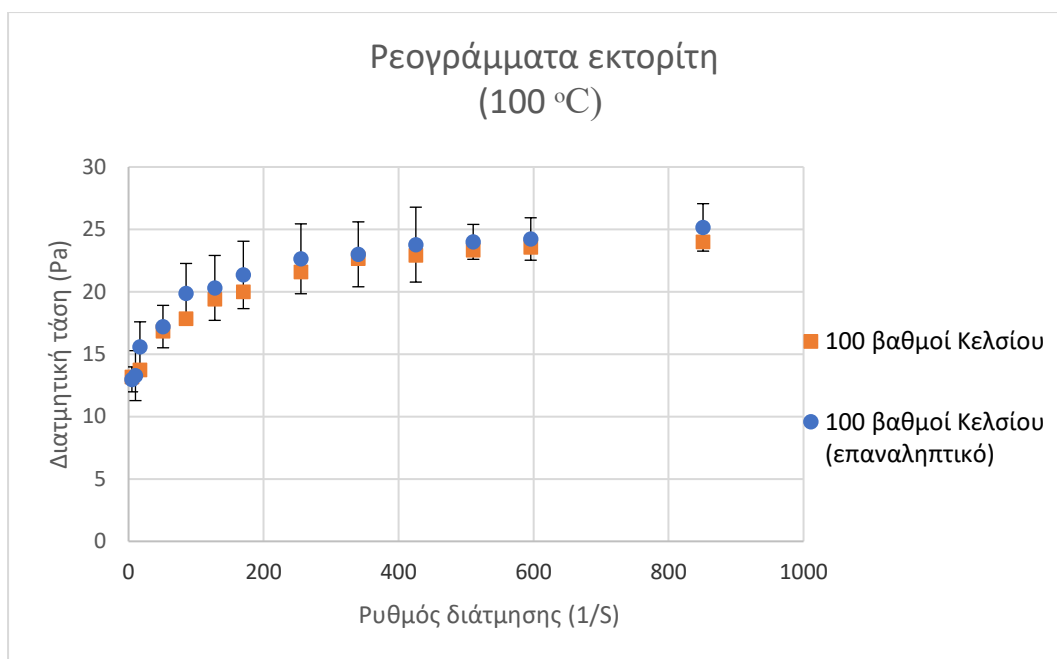
$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (5.1)$$

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το πίνακα της κατανομής T-Student, ευρίσκεται η τιμή για επίπεδο εμπιστοσύνης 68% ($1\sigma=68\%$) ($T=1.368$). Η τιμή αυτή πολλαπλασιάζεται με τη τυπική απόκλιση. Το γινόμενο που θα προκύψει, εκφράζει το σφάλμα επαναληψιμότητας. Το συνολικό σφάλμα (U_{total}) υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

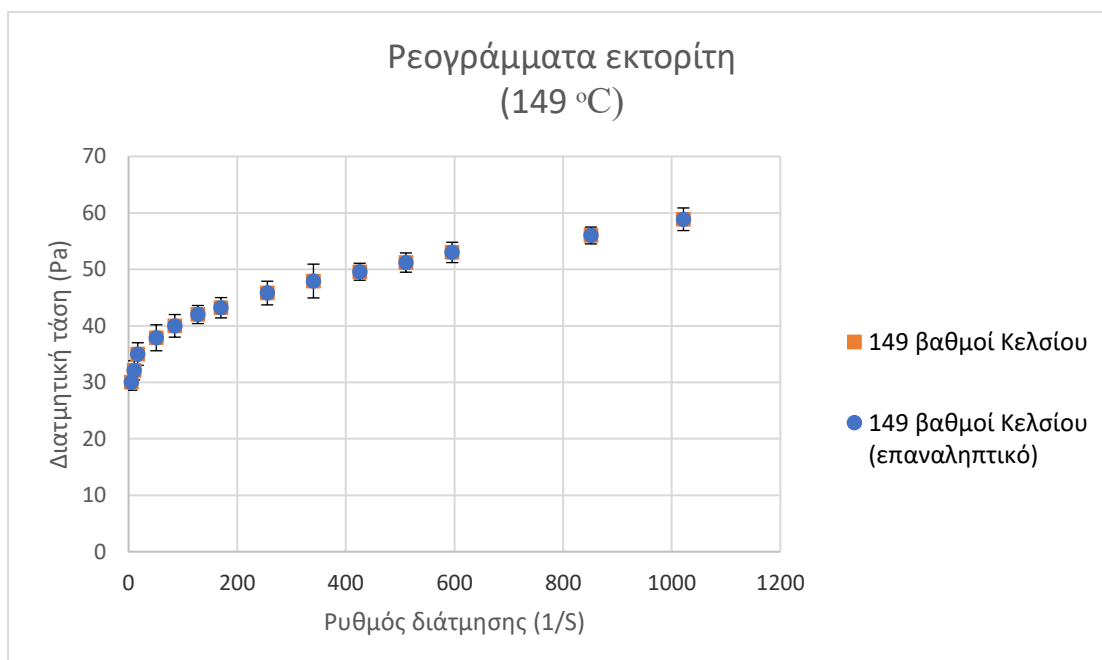
$$U_{total} = \sqrt{U_{dial}^2 + U_{rep}^2} \quad (5.2)$$

Το συνολικό σφάλμα για το εκάστοτε ζεύγος διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης, θα εισαχθεί στα ρεογράμματα ως «error bars», όπου απεικονίζεται η ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού και του επαναληπτικού αιωρήματος. Με το τρόπο αυτό, θα οριστεί το εύρος των τιμών, μέσα στο οποίο αναμένεται η «πραγματική τιμή».

Για οπτική καλαισθησία και ευκολία στην κατανόηση των ρεογραμμάτων, η ανάλυση σφάλματος, πραγματοποιήθηκε μόνο στα επαναληπτικά δείγματα. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα εν λόγω ρεογράμματα.



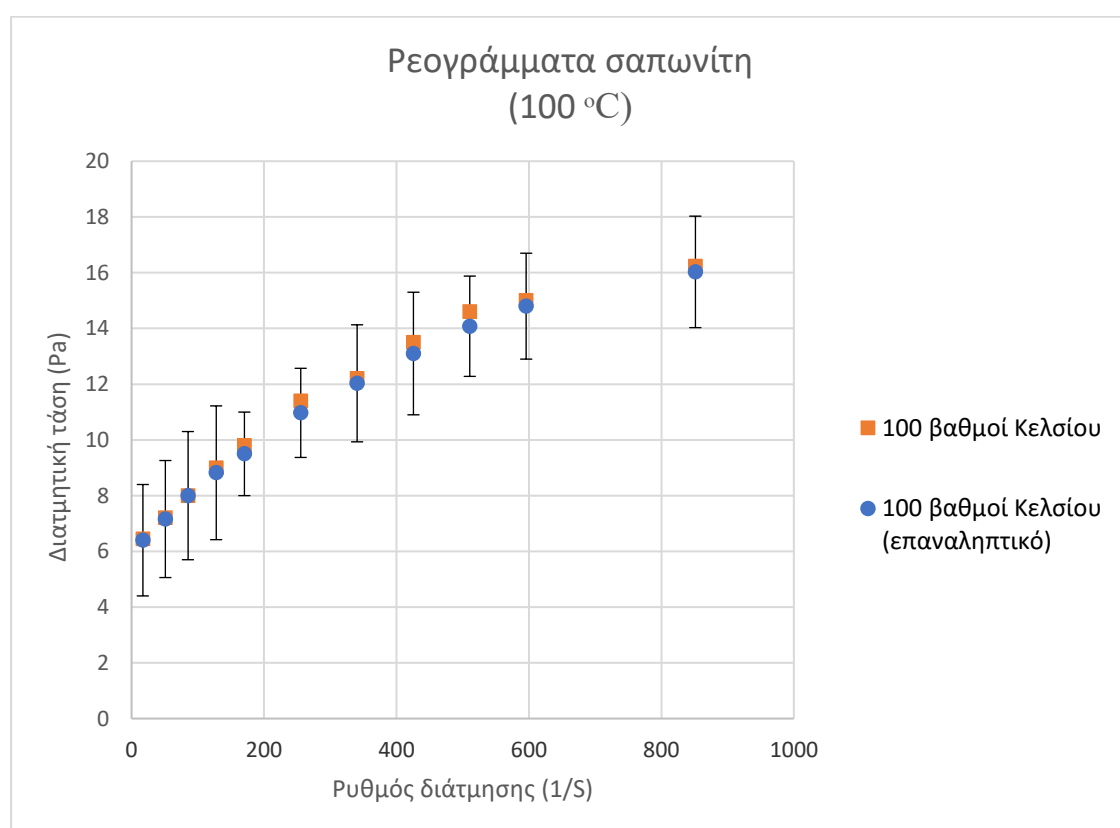
Διάγραμμα 5.6: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος εκτορίτη στους 100 °C



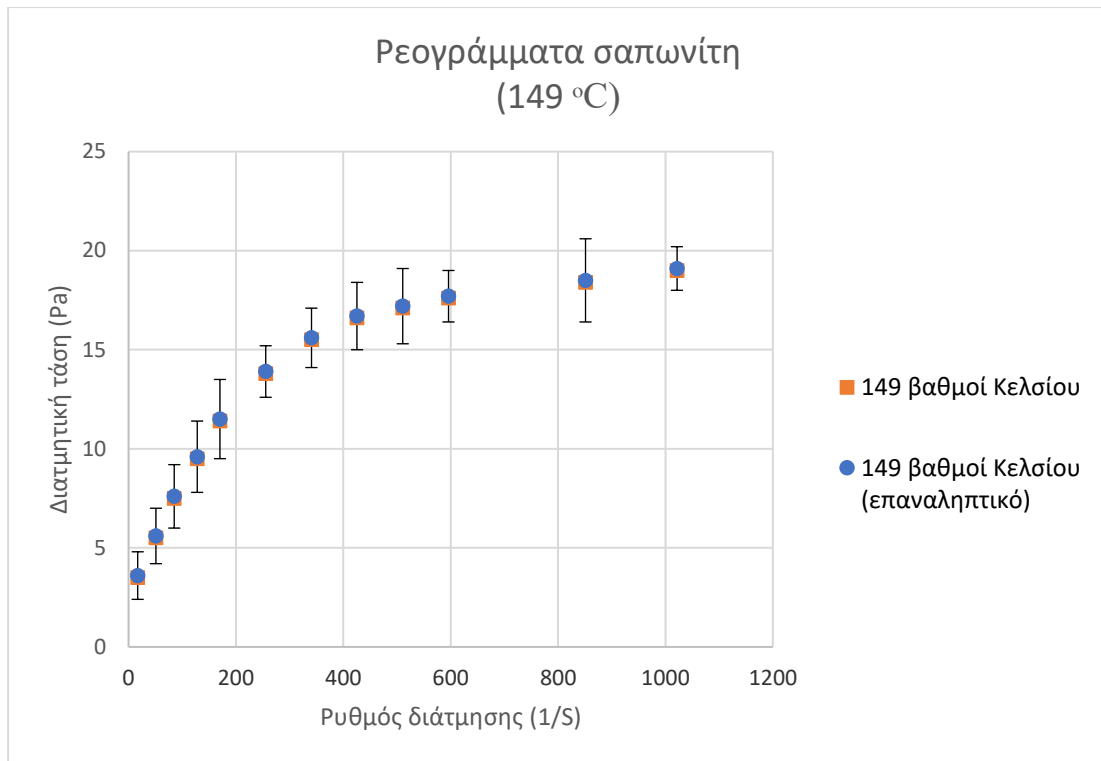
Διάγραμμα 5.7: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος εκτορίτη στους 149 °C

Οι μετρήσεις του αρχικού και του επαναληπτικού αιωρήματος, που αφορούν τον εκτορίτη στους 100 °C, παρουσιάζουν γενικά μικρή διακύμανση. Αυξημένη

απόκλιση παρουσιάζουν οι τιμές διατμητικής τάσης για ρυθμούς διάτμησης 17, 85, 851 s^{-1} . Να σημειωθεί ότι καμία τιμή δεν ξεπερνάει το εύρος αβεβαιότητας που υπολογίστηκε. Συνεπώς, οι συγκεκριμένες μετρήσεις έχουν καλή επαναληψιμότητα, αφού βρίσκονται εντός του εύρους αβεβαιότητας. Στα δείγματα του εκτορίτη στους 149 °C, η επαναληψιμότητα φαίνεται βελτιωμένη σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα, αφού όλες οι τιμές των ρεογραμμάτων σχεδόν συμπίπτουν μεταξύ τους, Επίσης το εύρος αβεβαιότητας (error bars) είναι μειωμένο και όλες οι μετρήσεις εμπεριέχονται σε αυτό. Συνεπώς, η ακρίβεια είναι αυξημένη.

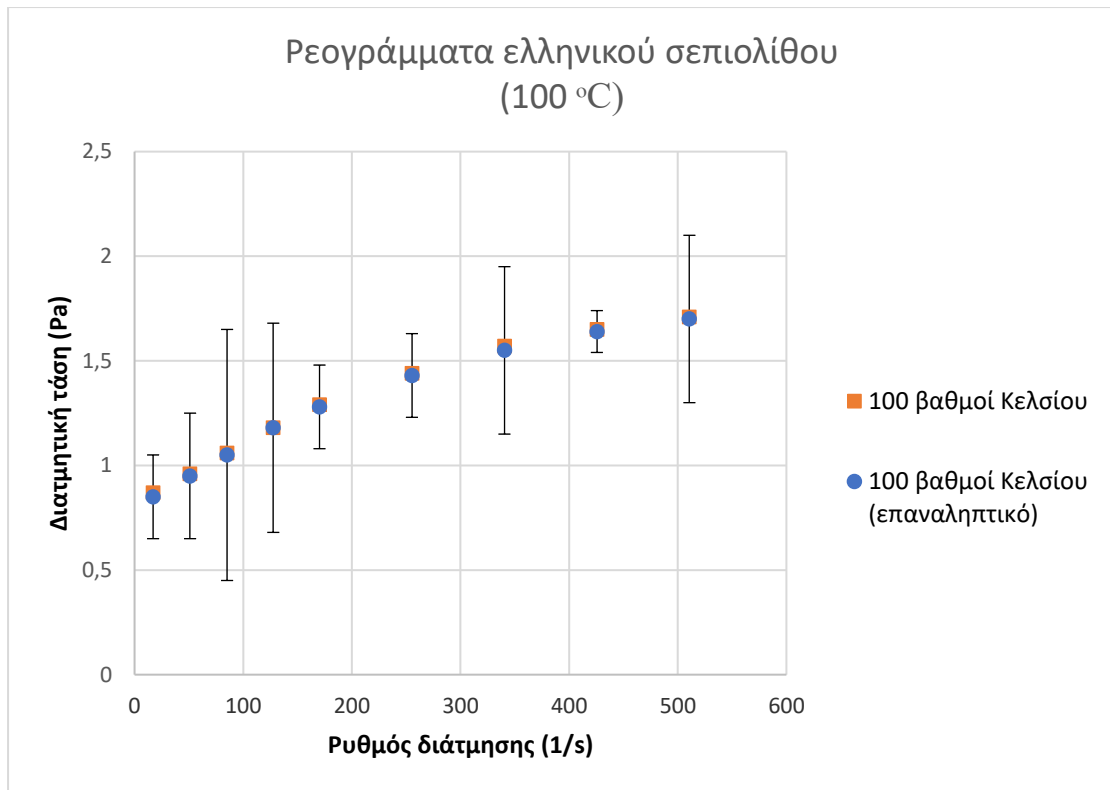


Διάγραμμα 5.8: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος σαπωνίτη στους 100 °C

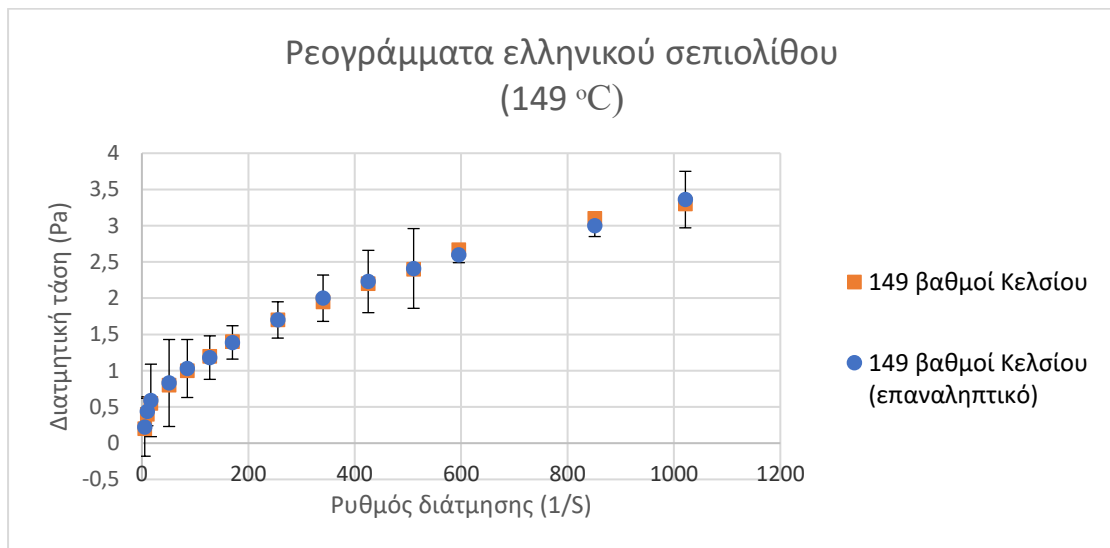


Διάγραμμα 5.9: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος σαπωνίτη στους 149 °C

Όσον αφορά τις μετρήσεις των αιωρημάτων του σαπωνίτη στους 100 °C, έχουν καλύτερη επαναληψιμότητα στους χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, από ό,τι στους μεσαίους, χωρίς να σημαίνει ότι δεν είναι αποδεκτή, στις μετρήσεις αυτές. Βελτίωση παρουσιάζεται και πάλι στις δύο υψηλότερες τιμές του ρυθμού διάτμησης. Στους 149 °C, οι τιμές έχουν μικρή απόκλιση μεταξύ τους, όπως συνέβη και στα ρεογράμματα του εκτορίτη στην αντίστοιχη θερμοκρασία ωρίμανσης. Το επίπεδο αβεβαιότητας είναι αυξημένο στα ρεογράμματα του σαπωνίτη της μικρότερης θερμοκρασίας ωρίμανσης, ενώ το αντίστροφο συμβαίνει στην υψηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης. Το γεγονός αυτό, συνδυαστικά με τις σχετικά χαμηλές τιμές της διατμητικής τάσης, μειώνει την ακρίβεια των μετρήσεων.

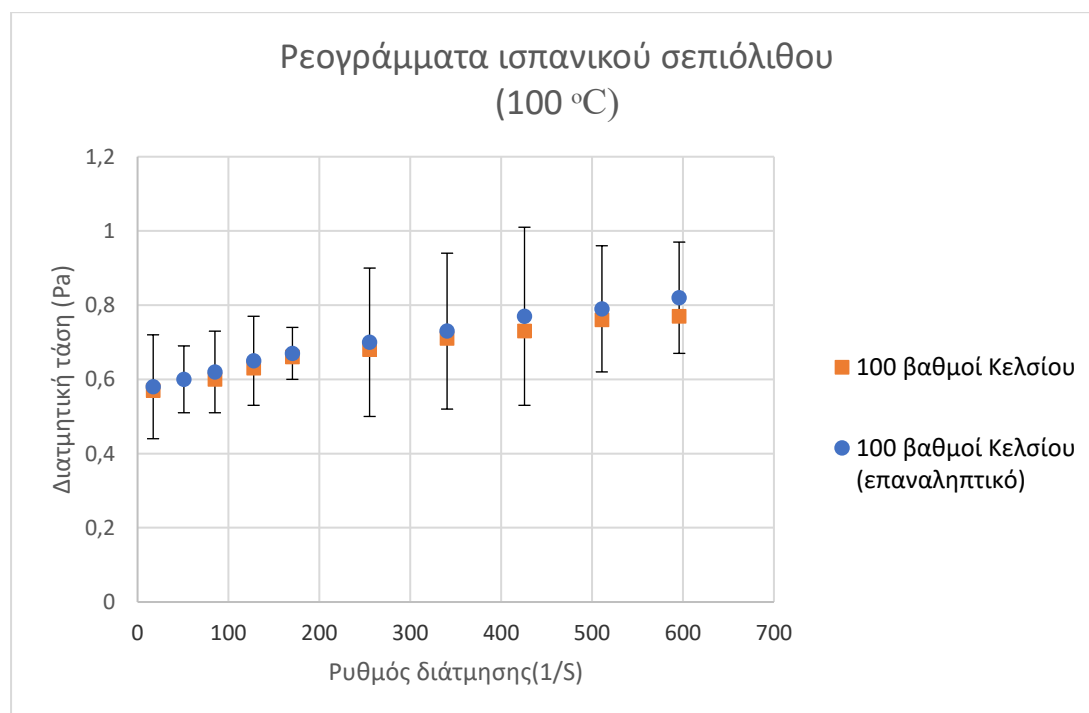


Διάγραμμα 5.10: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ελληνικού σεπιολίθου στους 100 °C

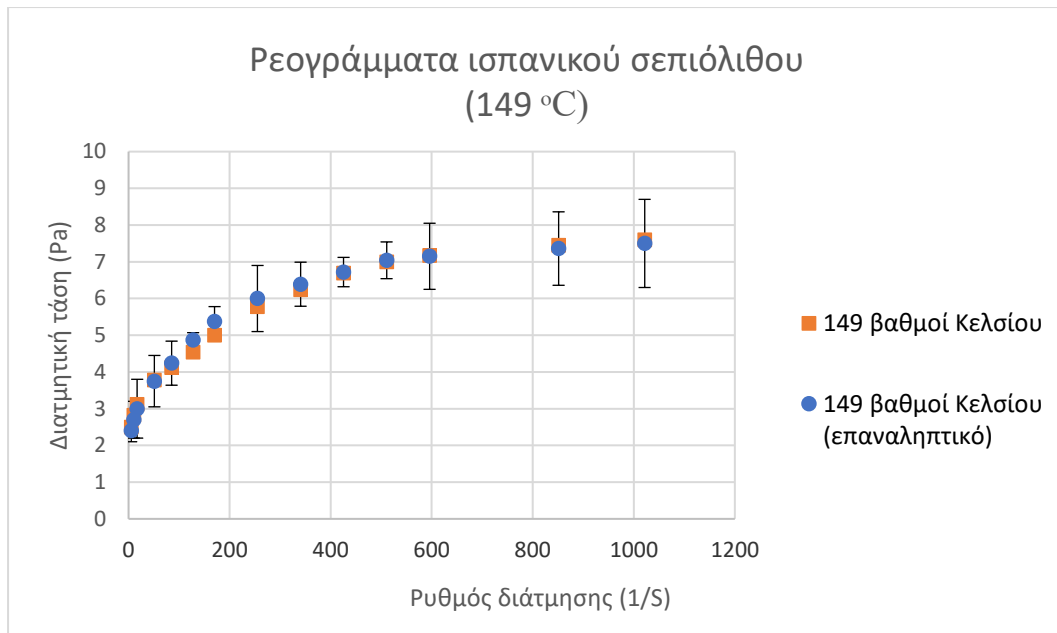


Διάγραμμα 5.11: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ελληνικού σεπιολίθου στους 149 °C

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 5.10 και 5.11, φαίνεται ότι η επαναληψιμότητα των μετρήσεων βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα. Αντιθέτως το εύρος αβεβαιότητας, ιδιαίτερα στο δείγμα, το οποίο ωρίμανσε στους 100 °C, είναι αυξημένο. Επίσης, στο Διάγραμμα 5.10, παρατηρείται ότι οι τιμές της διατμητικής τάσης του ελληνικού σεπιόλιθου, ιδιαίτερα στους χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, προσεγγίζουν τα όρια της διακριτικής ικανότητας του ιξωδόμετρου ($5 \text{ dyn/cm}^2 = 0.5 \text{ Pa}$). Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τα υψηλά επίπεδα του εύρους αβεβαιότητας, μειώνει την ακρίβεια των μετρήσεων.



Διάγραμμα 5.12: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ισπανικού σεπιόλιθου στους 100 °C



Διάγραμμα 5.13: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού αιωρήματος ισπανικού σεπιόλιθου στους 149 °C

Όπως και στα ρεογράμματα του ελληνικού δείγματος στους 100 °C, έτσι και σε αυτά του ισπανικού σεπιολίθου, υπάρχει μεγάλο εύρος αβεβαιότητας συγκριτικά με τις τιμές της διατμητικής τάσης που μετρήθηκαν. Αυτό τις καθιστά μη αποδεκτές, λόγω μειωμένης ακρίβειας. Η επαναληψιμότητα κινείται σε αποδεκτά όρια και στα δύο ζεύγη ρεολογικών μετρήσεων.

Όσον αφορά τους μπεντονίτες, οι οποίοι έδωσαν αισθητά υψηλότερες τιμές διατμητικής τάσης από τους πολφούς των σεπιολίθων, η διακύμανση της αβεβαιότητάς τους κυμαίνεται σε αποδεκτά επίπεδα, παρόλο που δε διαφέρει σημαντικά με το εύρος αβεβαιότητας των σεπιολίθων. Πιο συγκεκριμένα, η διαφορά έγκυται στη τάξη μεγέθους των τιμών της διατμητικής τάσης. Για παράδειγμα, πολλές από τις τιμές της τάσης για τα ρευστά του εκτορίτη (149 °C) προσεγγίζουν τα 50 Pa. Συνεπώς, μια διακύμανση της τάξης του ± 1 Pa, η οποία συναντάται, βρίσκεται σε αποδεκτά επίπεδα. Αντιθέτως, οι τιμές της διατμητικής τάσης, οι οποίες προέκυψαν από τα ρευστά των σεπιολίθων, προσεγγίζουν πολλές φορές τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Συμπερασματικά, μια ίδια τιμή διακύμανσης, είναι μη αποδεκτή, διότι υποβιβάζει σε μεγάλο βαθμό την ακρίβεια.

5.2 Υπολογισμός ρεολογικών παραμέτρων των ρευστών

Στο υποκεφάλαιο αυτό, θα παρουσιαστούν, ξεχωριστά για κάθε δείγμα και σε κάθε θερμοκρασία, το φαινομενικό και το πλαστικό ιξώδες. Επίσης, στα δείγματα τα οποία συμπεριφέρονται σύμφωνα με τα ρεολογικά μοντέλα Herschell & Buckley και Bingham Plastic, θα προσδιοριστούν η τάση διολίσθησης (YP) και ο λόγος της τάσης διολίσθησης και του πλαστικού ιξώδους (YP/PV). Για μια πιο συνολική εικόνα της διακύμανσης των τιμών του πλαστικού και του φαινομενικού ιξώδους, θα παρατεθούν αντίστοιχα διαγράμματα για το εκάστοτε δείγμα. Όλοι οι υπολογισμοί ακολουθούν όσα ορίζει το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API 13A).

5.2.1 Φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες

Στο Πίνακα 5.2 που ακολουθεί, παρατίθενται οι τιμές του πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους των ρευστών στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.

Πίνακας 5.2: Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους σε διάφορες θερμοκρασίες ανά δείγμα

Δείγμα	Ρεολογική Παράμετρος	Θερμοκρασία (°C)				
		25	100	149	176	230
Εκτορίτης	PV (cP)	10.26	19.56	49.78	50.21	69.45
	AV (cP)	11.36	20.98	59.74	60.80	81.42
Σαπωνίτης	PV (cP)	5.45	12.87	17.47	9.58	10.62
	AV (cP)	6.04	14.98	19.92	7.84	9.41
Στιβενσίτης	PV (cP)	-	3.23	6.56	9.51	72.12
	AV (cP)	-	2.87	6.85	10.13	80.66
Ελληνικός	PV (cP)	1.24	2.12	3.13	8.41	11.05
Σεπιόλιθος	AV (cP)	2.05	2.43	3.74	9.47	11.92
Ισπανικός	PV (cP)	0.93	1.28	6.88	8.96	10.29
Σεπιόλιθος	AV (cP)	1.17	1.69	7.90	9.56	11.89

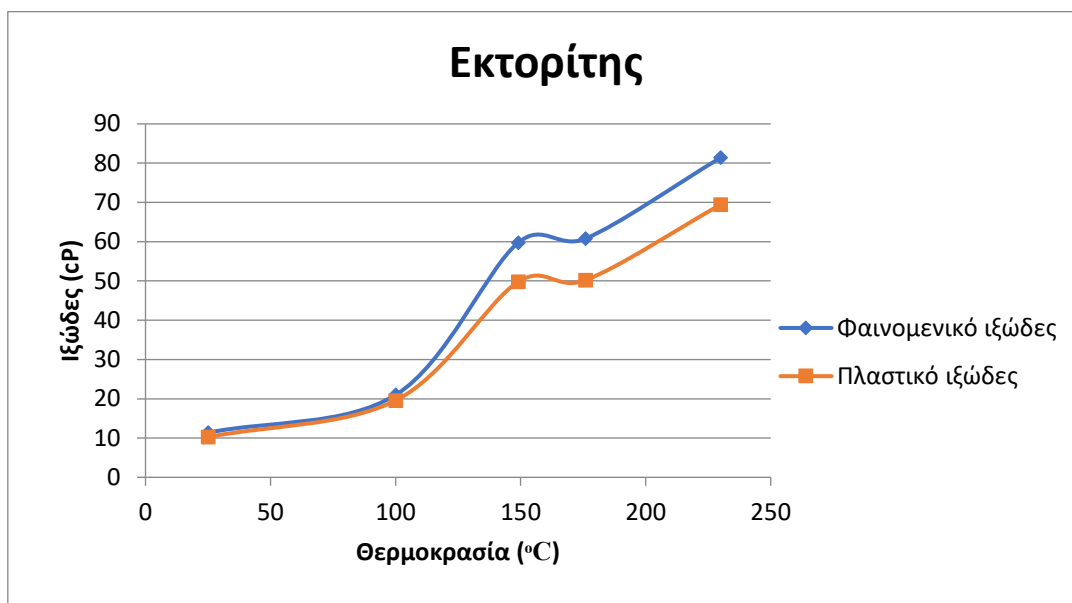
:

Ο Πίνακας 5.2 επιβεβαιώνει το Διάγραμμα 5.1, το οποίο περιγράφει τη ρεολογική συμπεριφορά του σαπωνίτη. Σε θερμοκρασία 176 °C παρουσιάζει κατάρρευση, πράγμα που φαίνεται και στο πίνακα, αφού οι τιμές του ιξώδους στις δύο υψηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης εμφανίζονται μειωμένες. Ασυνήθιστη εμφανίζεται και η συμπεριφορά του στιβενσίτη, ο οποίος εμφανίζει μια ραγδαία αύξηση του ιξώδους στη θερμοκρασία των 230 °C. Η τιμή του, προσεγγίζει τις τιμές των αιωρημάτων του εκτορίτη. Ο εκτορίτης παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενο ιξώδες, φτάνοντας σε υψηλά επίπεδα τιμών. Η παρουσία πηκτώματος ήταν πιο έντονη, στις υψηλές θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά των δύο σεπιόλιθων, παρόλες τις ορυκτολογικές διαφορές, είναι πανομοιότυπη (Πίνακας 5.2). Πιο συγκεκριμένα ο ελληνικός σεπιόλιθος, έχει λιγότερες προσμίξεις και αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από σεπιόλιθο. Για το λόγο αυτό αναμενόταν κάποια διαφορά στη ρεολογική συμπεριφορά σχετικά με τον ισπανικό σεπιόλιθο, ο οποίος περιέχει περισσότερες προσμίξεις.

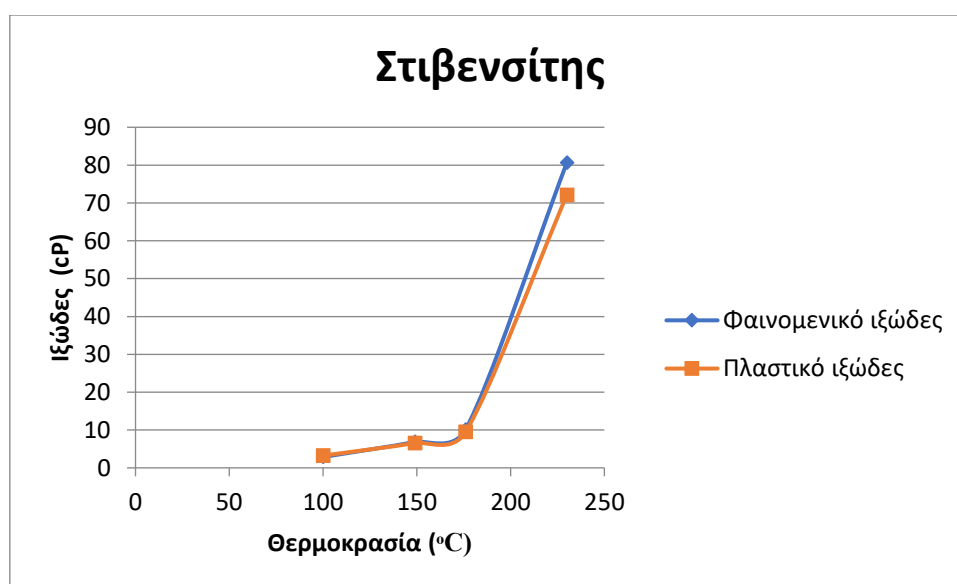
Δεύτερο ασυνήθιστο γεγονός, είναι ότι η αύξουσα περιεκτικότητα σε σμεκτίτη, δε συνδέθηκε με την αναμενόμενη αύξηση στο ιξώδες του ρευστού. Συγκεκριμένα, το δείγμα του εκτορίτη, το οποίο περιέχει 48.9% σμεκτίτη, είχε καλύτερη ρεολογική συμπεριφορά από τους άλλους δύο μπεντονίτες. Αντιθέτως, ο σχεδόν καθαρός ορυκτολογικά στιβενσίτης, δεν είχε την αναμενόμενη συμπεριφορά, με εξαίρεση τη θερμοκρασία των 230 °C. Τελευταία παρατήρηση, η οποία έρχεται σε αντίθεση με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, είναι η αύξηση του ιξώδους με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας. Παράγοντας που συνέβαλε στο γεγονός αυτό, είναι η καλύτερη διασπορά των φυλλαρίων του σμεκτίτη, με την αύξηση της θερμοκρασίας, με συνέπεια την αύξηση του ιξώδους (Vryzas et al., 2016). Καθοριστικό ρόλο, επίσης, παίζουν ο τύπος και το ποσοστό των προσμίξεων, το κρυσταλλικό φορτίο των σμεκτιτών, καθώς και το μέγεθος και το σχήμα των αργιλικών σωματιδίων. Στη παρούσα εργασία, δεν μπορεί να γίνει κάποια συσχέτιση μεταξύ του κρυσταλλικού φορτίου και της μορφολογίας των φυλλαρίων με τα υπάρχοντα δεδομένα, διότι δεν πραγματοποιήθηκαν ανάλογα πειράματα.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα του πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το κάθε δείγμα υπό εξέταση:

✓ Μπεντονίτες

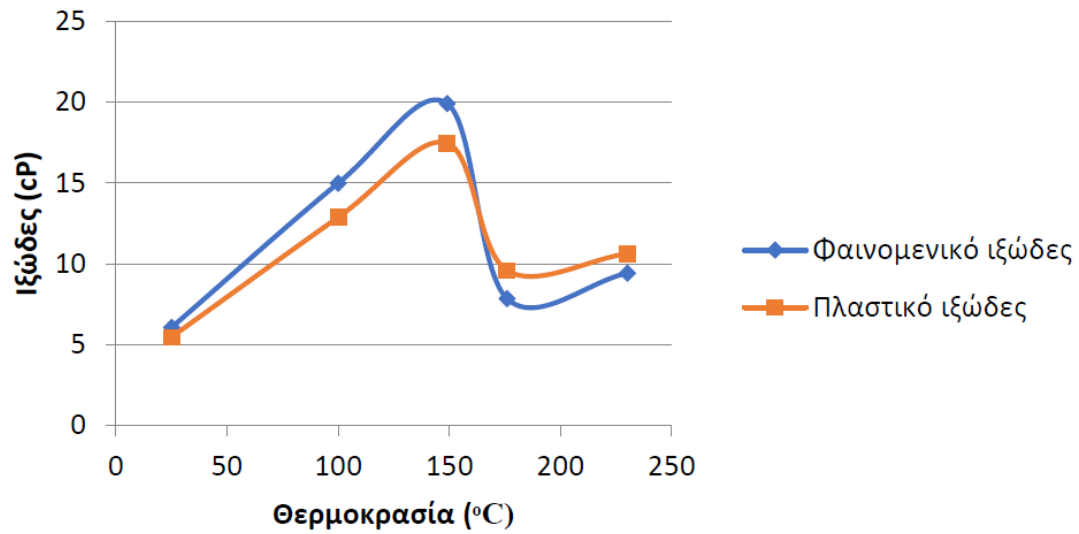


Διάγραμμα 5.14: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον εκτορίτη



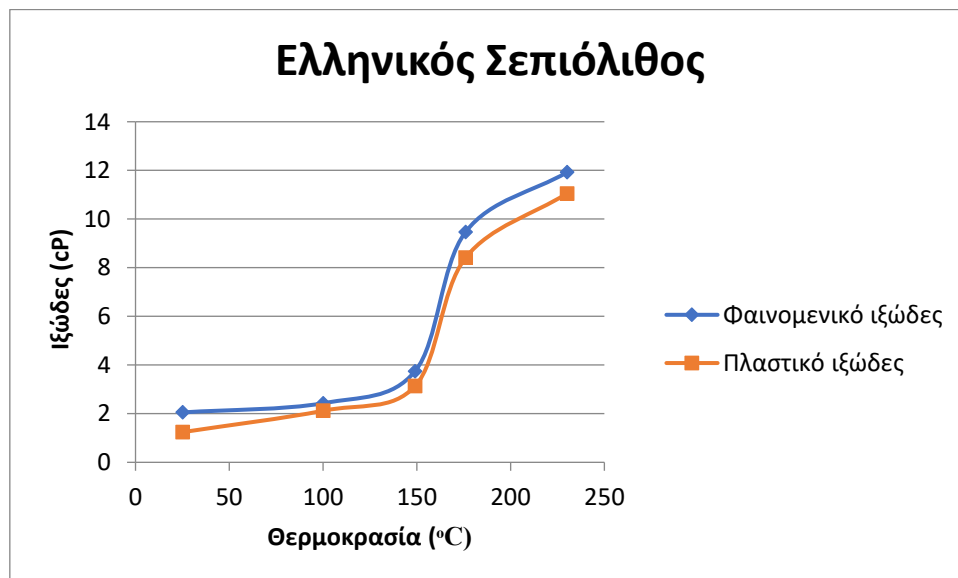
Διάγραμμα 5.15: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον στιβενσίτη.

Σαπωνίτης

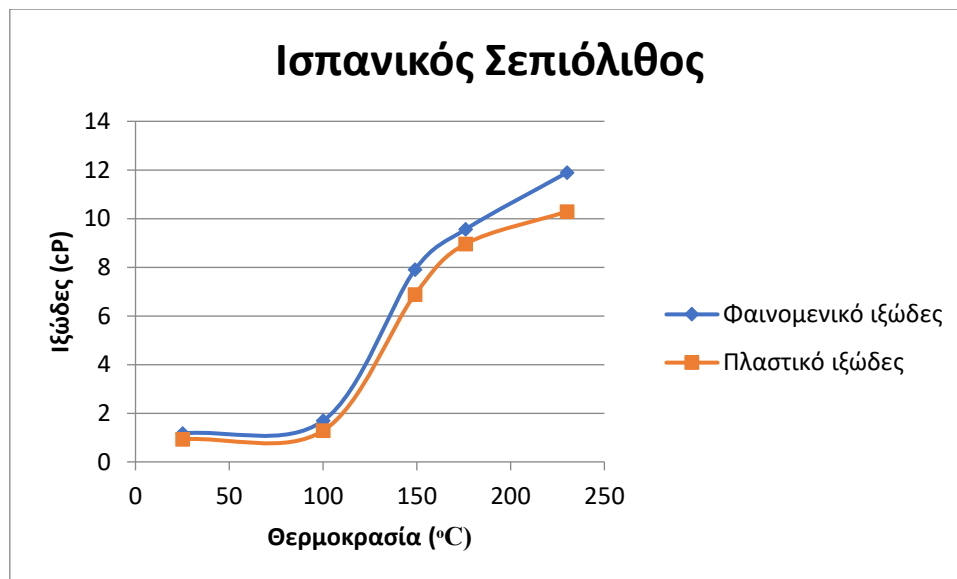


Διάγραμμα 5.16: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον σαπωνίτη

✓ Σεπιόλιθοι



Διάγραμμα 5.17: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον ελληνικό σεπιόλιθο.



Διάγραμμα 5.18: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον ισπανικό σεπιόλιθο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι οι τιμές του ιξώδους είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται από τη βιομηχανία. Ποιοτικά, τα δείγματα μπορούν να ομαδοποιηθούν σε ρευστά υψηλού και χαμηλού ιξώδους. Υψηλού ιξώδους ρευστά είναι αυτά του εκτορίτη, σε θερμοκρασίες 149, 176 και 230 °C και του στιβενσίτη μονάχα στους 230 °C. Όλα τα υπόλοιπα ρευστά που εξετάστηκαν, κατατάσσονται ως χαμηλού ιξώδους.

Ως προς την καταλληλότητά τους για βιομηχανική χρήση, κανένα από τα διερευνηθέντα δείγματα δεν είναι κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν αυτούσια. Αφενώς τα περισσότερα από αυτά δεν προσεγγίζουν το κατάλληλο επίπεδο τιμών ιξώδους, αφετέρου τα αιωρήματα του εκτορίτη, τα οποία δίδουν υψηλές τιμές ιξώδους, σχηματίζουν γέλη ακόμα και σε μη στατική κατάσταση. Αυτό το φαινόμενο προκαλείται από το συνδυασμό υψηλής θερμοκρασίας, υψηλού pH και παρουσίας ασβεστίου. Συνεπώς, απαιτείται αυξημένη δαπανώμενη ενέργεια της αντλίας για να κινήσει το ρευστό αυτό, ενώ παράλληλα κινδυνεύει να καταστραφεί το κοπτικό άκρο του γεωτρήπανου (William, 1988). Οι πολφοί του εκτορίτη, μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλοι για χρήση στη Μηχανική Γεωτρήσεων, αφού εισαχθούν σε αυτούς κατάλληλα πρόσθετα, τα οποία θα εμποδίσουν τον ανεξέλεγκτο σχηματισμό γέλης. Συνηθισμένο πρόσθετο αποτελεί η ξανθανική γόμμα, η οποία για σταθερή

συγκέντρωση, μειώνει το πλαστικό ιξώδες και το σχηματισμό γέλης, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (Ahmed & Makwashi, 2016).

Όσον αφορά τα αιωρήματα του στιβενσίτη, να σημειωθεί, ότι η θερμοκρασία των 230°C, συναντάται σπάνια και σχεδόν αποκλειστικά σε γεωθερμικές γεωτρήσεις. Συνεπώς, ο στιβενσίτης, δεν είναι κατάλληλος ως γεωτρητικό ρευστό, διότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το ιξώδες του είναι εξαιρετικά μειωμένο.

5.2.2 Προσδιορισμός τάσης διολίσθησης των ρευστών

Η τάση διολίσθησης χρησιμοποιείται ως μέτρο ικανότητας εγκλωβισμού και μεταφοράς των θραυσμάτων στην επιφάνεια από το γεωτρητικό ρευστό. Συνδέεται άμεσα με τις δυνάμεις Van der Waals και το ηλεκτροχημικό περιβάλλον που δημιουργείται στο αιώρημα. Ο προσδιορισμός του μεγέθους αυτού έχει νόημα μόνο στα ρευστά που ανταποκρίνονται στα μοντέλα των Herschell & Buckley και Bingham Plastic. Για το μοντέλο Power Law, ο δείκτης συνάφειας (K) είναι ανάλογο μέγεθος με την τάση διολίσθησης (Caeen, 2011). Επίσης, η αύξηση της τιμής της τάσης διολίσθησης συνδέεται με αυξημένη καθαριστική ικανότητα της γεώτρησης. Αυτό συμβαίνει διότι μια αυξημένη τιμή της τάσης διολίσθησης, είναι συνυφασμένη με μεγάλη ικανότητα μεταφοράς κατακερματισμένων πετρωμάτων στην επιφάνεια (Ahmed & Makwashi, 2016). Μάλιστα, όσο πιο μεγάλη είναι η διάμετρος της γεώτρησης, τόσο μεγαλύτερη θα πρέπει να είναι η τάση διολίσθησης. Το μειονέκτημα είναι ότι οι υψηλές τιμές του μεγέθους αυτού, οδηγούν σε απώλειες πίεσης στο κύκλωμα. Ως επακόλουθο, θα απαιτηθούν υψηλής ισχύος αντλίες, για να διαχειριστούν τέτοια ρευστά (www.drillingformulas.com).

Επίσης στο υποκεφάλαιο αυτό, θα προσδιοριστεί ο λόγος YP/PV (τάση διολίσθηση/πλαστικό ιξώδες), ο οποίος ονομάζεται αναλογία του ορίου διαρροής στο πλαστικό ιξώδες. Το μέγεθος αυτό αποτελεί μέτρο της ψευδοπλαστικότητας (Safi, 2016). Όσο αυξάνεται η τιμή του, ενισχύεται η ψευδοπλαστική συμπεριφορά του αιωρήματος.

Ο Πίνακας 5.3, ο οποίος παρατίθεται παρακάτω, περιέχει συγκεντρωτικά τις τιμές που προέκυψαν για τα προαναφερθέντα μεγέθη.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα τάσης διολίσθησης και λόγου ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Τάση Διολίσθησης (lb/100 ft ²)	YP/PV	Ρεολογικό Μοντέλο
Εκτορίτης	25	13.51	7.52	H&B
Σαπωνίτης	230	11.25	2.06	H&B
Σαπωνίτης	25	5.59	3.48	Bingham Plastic
Σαπωνίτης	176	9.78	4.52	H&B
Ελληνικός Σεπιόλιθος	149	4.86	1.46	H&B
Ελληνικός Σεπιόλιθος	176	5.96	2.37	H&B
Ελληνικός Σεπιόλιθος	230	7.41	2.64	H&B
Ισπανικός Σεπιόλιθος	100	3.53	2.04	Bingham Plastic
Στιβενσίτης	100	6.48	5.49	Bingham Plastic
Στιβενσίτης	149	9.91	5.89	Bingham Plastic

Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, φαίνεται ότι η διακύμανση των τιμών της τάσης διολίσθησης είναι αρκετά ευρεία. Η μεγαλύτερη τιμή παρατηρήθηκε στον εκτορίτη, λόγω της παρουσίας πηκτώματος (σε μικρότερο βαθμό στην ενυδάτωση από την ωρίμανση). Οι σεπιόλιθοι σε σχέση με τους μπεντονίτες, έδωσαν μικρότερο λόγο YP/PV και τάση διολίσθησης. Η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του λόγου YP/PV για τα αιωρήματα μπεντονιτών είναι έξι (6), ενώ για τους πολφούς σεπιολίθων δεν αναφέρεται κάποια τιμή (API Specification 13A, 1993). Τα αιωρήματα των μπεντονιτών φαίνεται να συμμορφώνονται με τα όρια του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου, με εξαίρεση αυτό του εκτορίτη σε θερμοκρασία ενυδάτωσης.

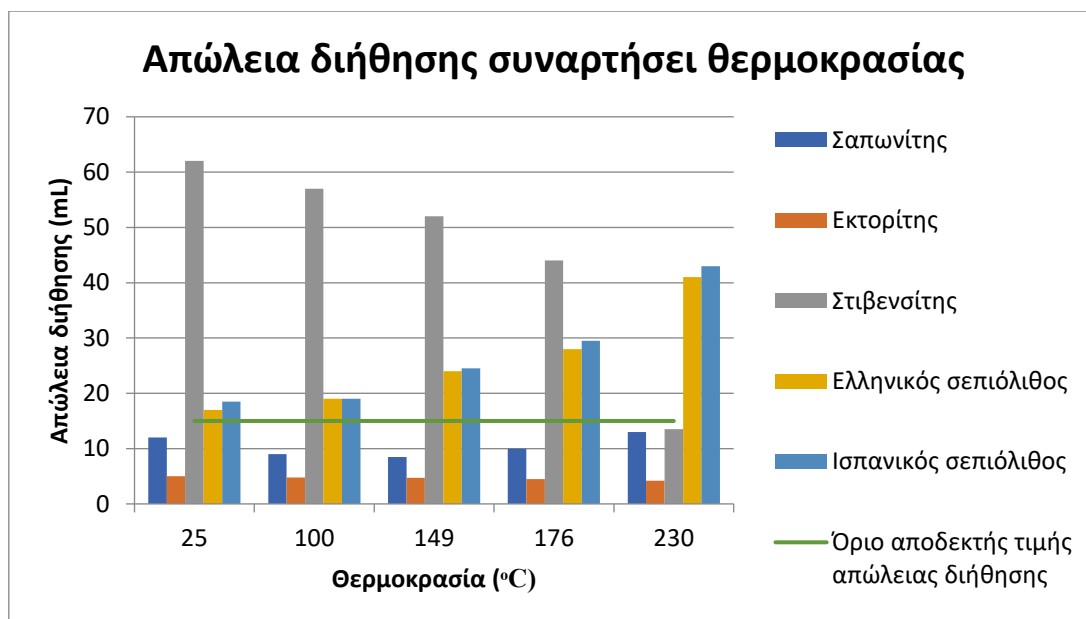
Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε υψηλότερα επίπεδα τιμών την τάση διολίσθησης (www.drillingformulas.com). Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 5.3. Άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν σε αυτό είναι η μόλυνση του πολφού με άλατα και διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και η υπερβολική ποσότητα καυστικής σόδας κατά την ενεργοποίηση.

5.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων διήθησης

Στο υποκεφάλαιο αυτό συμπεριλαμβάνονται τα αποτελέσματα της στατικής διήθησης για τα αιωρήματα των μπεντονιτών και των σεπιολίθων. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν ο όγκος του διηθήματος που προέκυψε από το εκάστοτε αιώρημα, καθώς και το πάχος του κέικ που παρέμεινε στο διηθητικό χαρτί.

5.3.1 Επεξεργασία μετρήσεων όγκου διηθήματος

Στο ιστόγραμμα 5.1 αναπαριστάται ο όγκος του διηθήματος των δειγμάτων στις θερμοκρασίες ωρίμανσης, ενώ φαίνονται τα αιωρήματα, τα οποία δε συμμορφώνονται με τους κανονισμούς του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου, το οποίο επιβάλλει μέγιστο απολεσθέντα όγκο υγρού ίσο με 15 mL. Τέλος, στο Παράρτημα Γ, παρατίθενται τα διαγράμματα της απώλειας διήθησης σε σχέση με το χρόνο. Με βάση την εξίσωση της καμπύλης του εκάστοτε δείγματος, υπολογίστηκε ο όγκος διηθήματος για το χρόνο των 7.5 min, ο οποίος αφαιρέθηκε από τον συνολικό, αφού δε λήφθηκε απευθείας μέτρηση τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.



Ιστόγραμμα 5.1: Αναπαράσταση όγκου διηθήματος ανά αιώρημα

Όπως φαίνεται, από το Ιστόγραμμα 5.1, τα περισσότερα ρευστά δεν πληρούν την απαιτούμενη προϋπόθεση των 15 mL. Εξαιρέσεις αποτελούν τα αιωρήματα του εκτορίτη και σαπωνίτη, τα οποία, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας ωρίμανσης, δεν υπερβαίνουν το μέγιστο όγκο διηθήματος. Ο διερχόμενος όγκος υγρού των πολφών σαπωνίτη παρουσιάζει μείωση, όσο περισσότερο ωριμάζει θερμικά και πριν καταρρεύσει. Στις θερμοκρασίες κατάρρευσης (176 °C και 230 °C), ο όγκος διηθήματος αυξάνεται και πάλι. Τα δείγματα του στιβενσίτη που παρασκευάστηκαν, απώλεσαν σχεδόν τη μισή ποσότητα νερού, από το οποίο παρασκευάστηκαν. Η διήθηση των αιωρημάτων αυτών ήταν εντονότερη από όλα τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν. Εξαίρεση αποτελεί η υψηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης, όπου παρατηρείται απότομη μείωση του όγκου διηθήματος, ο οποίος, είναι πλέον εντός ορίων του API 13a. Γενικά, όλα τα αιωρήματα των μπεντονιτών, συμπεριλαμβανομένου και του σαπωνίτη πριν την κατάρρευσή του, επέδειξαν μείωση του όγκου διηθήματος, καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία ωρίμανσής τους. Το αντίθετο συνέβη με τους σεπιολίθους, οι οποίοι, εμφάνισαν μεγαλύτερη διήθηση στις υψηλές θερμοκρασίες.

Για τη βελτίωση των διηθητικών ιδιοτήτων των παραπάνω αιωρημάτων επιβάλλεται η χρήση πρόσθετων, τα οποία, αφενώς θα εξισορροπήσουν την απώλεια διήθησής τους και αφετέρου θα μειώσουν το σχηματισμό γέλης, η οποία προκαλεί απώλεια πίεσης στο κύκλωμα. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν πολφοί με βάση το πετρέλαιο, το οποίο είναι σταθερό σε πιο υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω

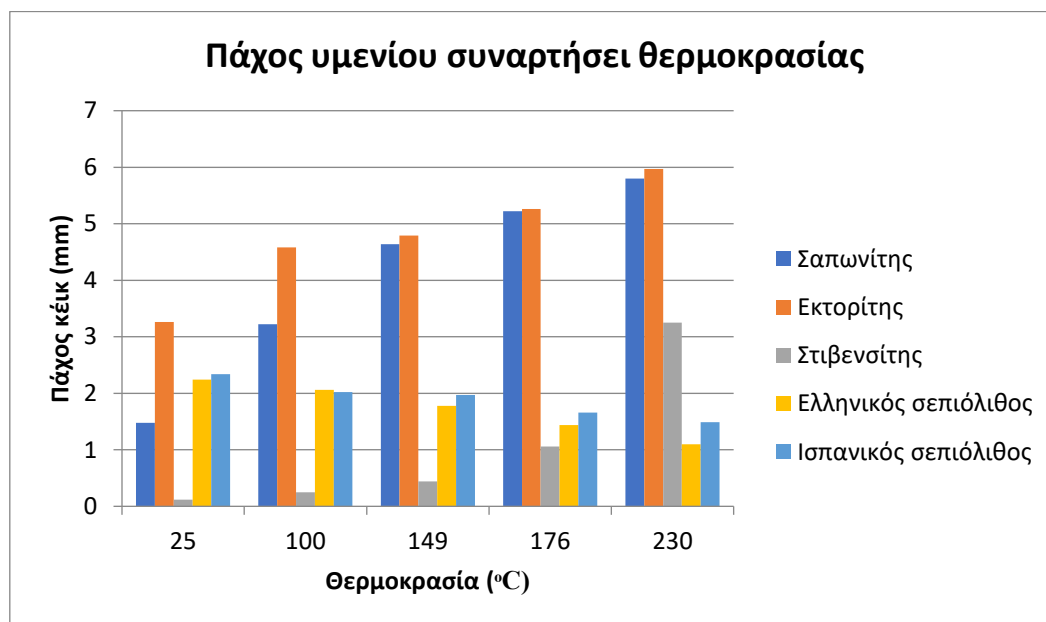
περιβαλλοντικών επιπτώσεων και οικονομικών επιβαρύνσεων, τέτοια λύση δεν είναι συνήθως εφικτή, συνεπώς θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν πολφοί με βάση το νερό. Συνήθη πρόσθετα αποτελούν τροποποιημένα ή μη υλικά, όπως λιγνοσουλφονικά σύμπλοκα, σε συνδυασμό με μέταλλα, χουμικά οξέα και λιγνίνη. Ο μηχανισμός που οδηγεί στη βελτίωση των πολφών είναι ο εξής: Τα οργανικά μόρια, προσροφώνται από τα αργιλικά σωματίδια, ενισχύοντας το αρνητικό τους φορτίο. Ως αποτέλεσμα, το ομόσημο φορτίο, οδηγεί στην απώθηση των σωματιδίων μεταξύ τους και άρα στην μεγαλύτερη σταθερότητα του αιωρήματος (Kelessidis et al., 2007). Παρόμοια λύση, αποτελεί η πρόσθεση νανοσωματιδίων μπεντονίτη στο υπάρχον αιώρημα. Έχει βρεθεί ότι η εισαγωγή 1% νανοαργίλου σε πολφό περιεκτικότητας 8% σε στερεά μπεντονίτη, μηδενίζει την απώλεια διήθησης στους 25 °C (Vipulanandan et al., 2018).

5.3.2 Επεξεργασία μετρήσεων πάχους κέικ στο διηθητικό χαρτί

Η δημιουργία κέικ στα τοιχώματα της γεώτρησης από το γεωτρητικό ρευστό, είναι ένα συχνό φαινόμενο, το οποίο συναντάται κατά την εξόρυξη υδρογονανθράκων. Λόγω της υδραυλικής θραύσης του πετρώματος και των πόρων αυτού, το ρευστό εισχωρεί στο σχηματισμό, με αποτέλεσμα να χάνεται. Όταν το ρευστό περιέχει σωματίδια διαφορετικής κοκκομετρία, τα μικρότερα, μεταναστεύουν και αυτά μέσα στο σχηματισμό. Τα πιο ευμεγέθη, συγκεντρώνονται στα τοιχώματα του φρεατίου και σχηματίζουν το κέικ, αποτελώντας το σκελετό του. Όσα σωματίδια δε χαθούν στο σχηματισμό παγιδεύονται στο κέικ.

Συμπερασματικά, ένα υμένιο, αποτελείται από πορώδη στρώματα φυλλωδών τεμαχιδίων μπεντονίτη ή άλλου αργιλικού ορυκτού. Ο κενός χώρος μεταξύ των σωματιδίων μπορεί να είναι κορεσμένος ή μη κορεσμένος με διήθημα. Η ειδική αντίσταση στη ροή που παρουσιάζει το κέικ είναι αποτέλεσμα του σχήματος και του μεγέθους των φυλλαρίων του σμεκτίτη. Ένας τρόπος προσέγγισης της αντίστασης, γίνεται με την υπόθεση ότι η εσωτερική δομή του κέικ είναι ένα σύνολο ευθείων, τριχοειδών περασμάτων, παράλληλων μεταξύ τους. Αυτή η παραδοχή δεν ανταποκρίνεται προφανώς στη πραγματικότητα, αλλά αποδείχθηκε βοηθητική για μια πρώτη προσέγγιση (Civan, 2007, Elkatatny & Nasr-El-Din, 2012). Στη παρούσα εργασία δε θα γίνει κάποια μοντελοποίηση της διαπερατότητας του κέικ.

Η διήθηση οφείλεται σε δύο μηχανισμούς, όπως αναφέρθηκε στο 2^ο Κεφάλαιο. Ο πρώτος, ενεργοποιείται όταν το ρευστό βρίσκεται σε ακινησία (στατική διήθηση), ενώ ο δεύτερος είναι αποτέλεσμα κίνησης του πολφού (δυναμική διήθηση). (Civan, 2007) . Παρακάτω παρατίθεται το ιστόγραμμα 5.2, το οποίο δείχνει τη διακύμανση του πάχους των κέικ όλων των πολφών.



Ιστόγραμμα 5.2: Αναπαράσταση των τιμών πάχους υμενίου των εξεταζόμενων δειγμάτων

Από το ιστόγραμμα φαίνεται ότι το πάχος του κέικ δε ξεπέρασε σε κανένα δείγμα τα 6 mm. Με αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης, τα ρευστά που περιέχουν μπεντονίτη παρουσιάζουν συνεχώς αυξανόμενη τιμή πάχους κέικ. Τα δεδομένα δεν αλλάζουν ούτε στα δείγματα του σαπωνίτη, τα οποία έχουν ωριμάσει και καταρρεύσει σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ιδιαίτερα χαμηλές τιμές πάχους έχουν τα υμένια του στιβενσίτη, με εξαίρεση τη θερμοκρασία των 230 °C. Αυτό οφείλεται στη μειωμένη παρουσία γέλης, στις μικρότερες θερμοκρασίες ωρίμανσης. Η υψηλή παρουσία πηκτώματος όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, στα δείγματα του σαπωνίτη και του εκτορίτη, οδήγησε στην αντίστοιχη αύξηση του πάχους του κέικ τους. Το μικρό πάχος υμενίου, συνδέεται με μεγαλύτερη διαπερατότητα, αρά έτσι δικαιολογείται η μεγάλη ποσότητα διηθήματος που έδωσαν τα συγκεκριμένα ρευστά. Οι σεπιόλιθοι, αντίθετα, εμφάνισαν συνεχή μείωση στο πάχος του κέικ κατά τη γήρανση. Αντίστοιχα, τα ρευστά τους απέβαλλαν μεγαλύτερο όγκο διηθήματος (Ιστόγραμμα 5.1).

5.4 Χημική ανάλυση διηθημάτων και μέτρηση pH πολφών

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο, θα γίνει παρουσίαση της χημικής ανάλυσης των διηθημάτων των πολφών, που προέκυψαν από τη πειραματική διαδικασία της απώλειας διήθησης. Συγκεκριμένα θα προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των κατιόντων $[Na]^+$ και $[Mg]^{2+}$. Επίσης, πριν από την εξέταση των ρεολογικών ιδιοτήτων των πολφών, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH τους, ώστε να διαπιστωθεί κάποια χημική αντίδραση, η οποία συνέβη κατά την ωρίμανση. Επίσης η τιμή του pH συνδέεται με την ικανότητα διασποράς των φυλλαρίων σμεκτίτη. Όσο υψηλότερη η τιμή του, τόσο περισσότερο ευνοείται η διασπορά (Civan, 2007).

5.4.1 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης διηθημάτων

Στη συνέχεια παρατίθενται οι πίνακες 5.4 και 5.5 στους οποίους φαίνονται οι τιμές συγκέντρωσης σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm) των κατιόντων που μετρήθηκαν. Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή της τιμής που προέκυψε από τη διάταξη της ατομικής απορρόφησης, στην πραγματική τιμή της συγκέντρωσης είναι η 4.1.

Πίνακας 5.4: Συγκέντρωση νατρίου στα διηθήματα των μπεντονιτικών πολφών

Συγκέντρωση $[Na]^+$ (ppm)					
Δείγμα	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Σαπωνίτης	1809.21	1723.10	1702.65	1705.59	1659.05
Εκτορίτης	1547.21	1425.54	1214.31	1078.96	854.22
Στιβενσίτης	7044.13	7052.79	6987.94	5321.82	1078.41

Πίνακας 5.5: Συγκέντρωση μαγνησίου στα διηθήματα όλων των πολφών

Συγκέντρωση $[Mg]^{2+}$ (ppm)					
Δείγμα	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Σαπωνίτης	45.70	89.22	110.52	107.71	137.35
Εκτορίτης	182.57	254.12	365.32	504.31	531.97

Στιβενσίτης	587.66	594.27	612.23	897.85	2005.96
Ισπανικός Σεπιόλιθος	34.48	45.15	48.65	60.70	65.80
Ελληνικός Σεπιόλιθος	73.81	67.72	65.45	68.05	77.76

Τα διηθήματα του εκτορίτη παρουσιάζουν αυξανόμενη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ωρίμανσης. Παράλληλα, παρατηρώντας τον Πίνακα 5.4, φαίνεται ότι η συγκέντρωση σε νάτριο μειώνεται, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ωρίμανσης. Αυτό σημαίνει ότι επιτεύχθηκε ιοντοεναλλαγή και συνεπώς ήταν αναμενόμενη η αύξηση της συγκέντρωσης σε μαγνήσιο στο διήτημα. Η επιτυχής ιοντοεναλλαγή, δικαιολογεί τις βελτιωμένες ρεολογικές ιδιότητες του εκτορίτη. Παράγοντας που ίσως συνέβαλλε στην μεγάλη συγκέντρωση μαγνησίου είναι και η διάλυση του περιεχόμενου δολομίτη.

Ο στιβενσίτης, δεν ανέπτυξε αποδεκτές ρεολογικές ιδιότητες με εξαίρεση τη μέγιστη θερμοκρασία ωρίμανσης. Αυτό δικαιολογείται και μέσω των δεδομένων των πινάκων 5.4 και 5.5. Η ιοντοεναλλαγή δεν ήταν επιτυχής σε όλες τις θερμοκρασίες εκτός των 230 °C. Σε αυτήν, παρατηρείται μία απότομη μείωση της συγκέντρωσης σε ιόντα νατρίου στο διήτημα με ταυτόχρονη αύξηση του μαγνησίου.

Τα διηθήματα του σαπωνίτη δεν παρουσίασαν κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στις συγκεντρώσεις των ιόντων. Προφανώς η ιοντοεναλλαγή δεν στέφθηκε με επιτυχία, πράγμα που φαίνεται από τις τιμές του ιξώδους που προέκυψαν. Επιπλέον, το δείγμα αυτό, περιέχει προσμίξεις πυριτικών ορυκτών, τα οποία είναι σχεδόν αδιάλυτα, συνεπώς δεν αναμένεται κάποια επιρροή από αυτά στα παραπάνω αποτελέσματα.

Τα διηθήματα των πολφών των σεπιολίθων μετρήθηκαν μόνο ως προς τη συγκέντρωσή τους σε μαγνήσιο. Για αυτό το λόγο δεν είναι δυνατόν να ελεγχθεί η εγκυρότητα της χημικής ανάλυσης με XRF, στην οποία εμφανίστηκε αδικαιολόγητα μεγάλη περιεκτικότητα σε Na₂O. Η συγκέντρωση του μαγνησίου στο ελληνικό δείγμα μένει σχεδόν σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα. Τα ορυκτά βρουσσίτης και δολομίτης, τα οποία περιέχονται δεν εμφανίζουν αξιόλογη διαλυτότητα στις μετρηθείσες τιμές pH (Πίνακας 5.5). Το ισπανικό δείγμα παρουσιάζει μια μικρή αύξουσα διακύμανση των τιμών, πράγμα που συνδέεται προφανώς με τις υπάρχουσες προσμίξεις.

5.4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων pH

Τα αιωρήματα μπεντονιτών έχουν ευρεία γκάμα εφαρμογών με σημαντικότερες αυτές των γεωτρητικών ρευστών και την εξυγείανση του περιβάλλοντος. Ανάλογα με την εφαρμογή, οι τιμές του pH ποικίλλουν, πράγμα που καθιστά την ιδιότητα αυτή ενδιαφέρον αντικείμενο προς μελέτη. Τα γεωτρητικά ρευστά έχουν συνήθως pH μεταξύ εννιά και δώδεκα (9-12), ενώ σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, τα αιωρήματα γίνονται πιο όξινα, ιδιαίτερα κατά τη ρόφηση βαρέων μετάλλων. Σε περίπτωση διάτρησης αλατούχων σχηματισμών, τα νατριούχα και μαγνησιούχα άλατα σε συνδυασμό με τις αυξημένες θερμοκρασίες θα υποβιβάσουν τη λειτουργία του πολφού, επειδή μειώνουν αισθητά το pH τους (Ghassem Alaskari & Teymoori, 2007).

Το pH, συνδέεται άμεσα με το επιφανειακό φορτίο των φυλλωδών σωματιδίων των μπεντονιτών και συγκεκριμένα με το ισοηλεκτρικό σημείο (i_{ep}). Ως ισοηλεκτρικό σημείο ορίζεται η τιμή του pH στην οποία το επιφανειακό φορτίο στα άκρα του σωματιδίου είναι μηδενικό (Van Olphen, 1977). Για τιμές pH μικρότερες από το (i_{ep}), το φορτίο στα άκρα είναι θετικό και το αντίστροφο. Το (i_{ep}) δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια, αλλά εξαρτάται από το τύπο του μπεντονίτη (Kelessidis et al., 2007). Στη παρούσα εργασία, δεν διερευνήθηκε η σχέση του επιφανειακού φορτίου με το pH.

Μετά το πέρας της δυναμικής ωρίμανσης ή της ενυδάτωσης του κάθε πολφού και πριν τη μέτρηση του ιξώδους και της διηθητικής ικανότητας, λήφθηκε μέτρηση του pH, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στην ιδιότητα αυτή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μετρήσεων pH συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης

Δείγμα	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Εκτορίτης	7.32	10.08	10.57	11.72	12.46
Στιβενσίτης	6.74	7.89	8.13	8.58	11.88
Σαπωνίτης	7.56	7.61	9.37	9.15	9.52
Ελληνικός Σεπιόλιθος	6.24	8.22	8.64	9.01	11.89

Ισπανικός Σεπιόλιθος	6.94	7.74	7.65	9.95	9.11
---------------------------------	------	------	------	------	------

Κοινό χαρακτηριστικό σε όλα τα εξεταζόμενα αιωρήματα, είναι η βαθμιαία αύξηση του pH, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ωρίμανσης. Όλα τα ρευστά παρουσίασαν βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων, μετά τη γήρανση, σε σχέση με την ενυδάτωσή τους. Συνεπώς το υψηλό pH, φαίνεται να συνέβαλλε στη καλύτερη διασπορά των σωματιδίων. Όσα αιωρήματα εμφάνισαν ελαφρώς όξινη συμπεριφορά ($\text{pH} < 7$), είχαν ιδιαίτερα μειωμένες ρεολογικές ιδιότητες όπως οι πολφοί του στιβενσίτη και των σεπιολίθων κατά την ενυδάτωση. Το όξινο περιβάλλον επιτρέπει τη συσσωμάτωση των φυλλαρίων, με αποτέλεσμα τη ρεολογική υποβάθμιση. Στο ελληνικό δείγμα του σεπιολίθου, το οποίο ωρίμασε στους $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, υπάρχει μια μεγάλη αύξηση του pH, η τιμή του οποίου προσεγγίζει τις 12 μονάδες. Αντιθέτως, μετά την ενυδάτωση του ισπανικού δείγματος σεπιολίθου, κατά την οποία το pH είναι αρκετά χαμηλό, η τιμή του αυξάνεται ελαφρώς στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες ωρίμανσης. Στις υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει επιπλέον αύξηση προσεγγίζοντας τις δέκα (10) μονάδες

Με προσθήκη σόδας, οι ρεολογικές παράμετροι του φαινομένου και πλαστικού ιξώδους, καθώς και της τάσης διολίσθησης, αυξάνονται λόγω της δημιουργίας αλκαλικού περιβάλλοντος. Η ύπαρξη μονοσθενών κατιόντων $[\text{Na}]^+$, λόγω καυστικής σόδας, δημιουργούν πιο ήπιες ελκτικές δυνάμεις και επιτρέπουν τη διείσδυση μεγαλύτερης ποσότητας νερού ανάμεσα στα φυλλάρια του σμεκτίτη. Ως αποτέλεσμα, προκαλείται αυξημένη διασπορά των σωματιδίων (Ghassem Alaskari & Teymoori, 2007).

Ιδιαίτερα αν η τιμή του pH ξεπεράσει τις δέκα (10) μονάδες, παρατηρείται πιο απότομη αύξηση των ρεολογικών μεγεθών αυτών (Ghassem Alaskari & Teymoori, 2007), πράγμα που είναι γεγονός και για τα εξεταζόμενα δείγματα της εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, όσα αιωρήματα εμφανίζουν τιμές $\text{pH} > 9$ (Πίνακας 5.6), έχουν αυξημένο ιξώδες και τάση διολίσθησης (Πίνακας 5.2, Πίνακας 5.3).

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα, συζήτηση αποτελεσμάτων και προτάσεις βελτίωσης συνθηκών χαρακτηρισμού των δειγμάτων

Συμπεράσματα και συζήτηση

Ερευνητικό αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός τρι-οκταεδρικών μαγνησιούχων μπεντονιτών και σεπιολίθων και η δημιουργία ενός προφίλ της ρεολογικής τους συμπεριφοράς. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, για την γενική και ειδική αξιολόγησή τους. Επίσης θα παρατεθούν προτάσεις που θα επέτρεπαν περαιτέρω κατανόηση των φαινομένων που εκτυλίχθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ο στιβενσίτης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα από όλα τα δείγματα. Το αποτέλεσμα αυτό, επαληθεύεται και από τη δοκιμή διόγκωσης. Ο στιβενσίτης παρουσίασε τη μέγιστη διόγκωση, από όλα τα δείγματα, λόγω αυξημένης ικανότητας να ανταλλάσει τα κατιόντα $[Ca]^{2+}$ που βρίσκονται στο πλέγμα του, με τα κατιόντα $[Na]^+$ της καυστικής σόδας. Ένας ακόμη παράγοντας στον οποίο αποδίδεται η αυξημένη ιοντοεναλλακτική ικανότητα του στιβενσίτη, είναι η υψηλή περιεκτικότητα του ορυκτού αυτού στο ανάλογο δείγμα.

Αντιθέτως, η ικανότητα διόγκωσης των σεπιολίθων, εμφανίζεται μειωμένη σε σχέση με τους σμεκτίτες. Το φαινόμενο αυτό, οφείλεται στη μικρή ιοντοεναλλακτική ικανότητα των αργίλων αυτών. Ο εκτορίτης και ο σαπωνίτης, παρουσιάζουν ενδιάμεση ικανότητα ιοντοεναλλαγής σχετικά με τον στιβενσίτη και τους σεπιολίθους. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο εκτορίτης, αν και η περιεκτικότητά του σε σμεκτίτη είναι μειωμένη (48.9%), η ιοντοεναλλακτική του ικανότητα είναι μεγαλύτερη από αυτή του σαπωνίτη, ο οποίος υπάρχει σε σχεδόν διπλάσια ποσότητα στο ανάλογο δείγμα. Όσον αφορά την απρόσμενα μεγάλη τιμή ιοντοεναλλαγής του εκτορίτη, λαμβάνοντας υπόψιν τη μικρή περιεκτικότητά σε σμεκτίτη, πιθανές αιτίες είναι οι εξής: Μία υπόθεση αποτελεί η αυξημένη συγκέντρωση κατιόντων στα όρια των κρυστάλλων, τα οποία και ανταλλάσσονται. Σαφής απάντηση δε μπορεί να δοθεί, διότι δεν μελετήθηκε η κατανομή του επιφανειακού φορτίου του. Δεύτερη πιθανή υπόθεση, είναι η ύπαρξη περισσότερων ορυκτών με ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Στο δείγμα του εκτορίτη

πιθανόν να υπάρχει ανάλκιμο (ζεόλιθος), το οποίο έχει αυτή την ικανότητα, πράγμα που θα εξεταστεί εν καιρώ.

Από ορυκτολογική άποψη, τα δείγματα των σεπιολίθων, εμφάνισαν σημαντικές διαφορές. Ο ελληνικός σεπιόλιθος όντας καθαρότερος ορυκτολογικά, αναμενόταν να εμφανίσει ρεολογικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με το ισπανικό δείγμα, το οποίο ήταν αναμιγμένο με σαπωνίτη και άλλα ορυκτά. Τελικά τα ρευστά τους, εμφάνισαν παραπλήσιες τιμές ιξώδους και απώλειας διήθησης. Ασυνήθιστο φαινόμενο είναι η μεγάλη τιμή οξειδίου του νατρίου (Na_2O) των σεπιολίθων. Η ορυκτολογική σύσταση των μπεντονιτών, δεν παρουσίασε κάποιο ασυνήθιστο εύρημα, με εξαίρεση την υπόνοια ύπαρξης ζεολίθου στο δείγμα του εκτορίτη, πράγμα που δεν υπήρχε χρόνος να ερευνηθεί. Η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη ήταν σχετικά μικρή στον εκτορίτη και σαπωνίτη, με αυξημένη παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Ο στιβενσίτης, αποτελείται ως επί το πλείστον από σμεκτίτη.

Από τη χημική ανάλυση των διηθημάτων για εύρεση ιόντων $[\text{Na}]^+$ και $[\text{Mg}]^{2+}$, επιβεβαιώνεται η συνεχής μείωση της συγκέντρωσης νατρίου και αύξηση της συγκέντρωσης του μαγνησίου στο διήθημα, αλλά όχι σε ικανοποιητικά επίπεδα, ώστε να χαρακτηριστεί η ιοντοεναλλαγή επιτυχής σε όλα τα δείγματα μαγνησιούχων μπεντονιτών. Αυτό φάνηκε από τις τιμές ιξώδους που προέκυψαν από τα αιωρήματά τους.

Ποιοτικά, τα αιωρήματα κατατάχθηκαν ως παχύρευστα και ως λεπτόρευστα. Στη πρώτη κατηγορία ανήκουν όλα τα αιωρήματα του εκτορίτη και το αιώρημα του στιβενσίτη έπειτα από ωρίμανση στους $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στη κατηγορία των λεπτόρευστων πολφών ανήκουν όλα τα υπόλοιπα δείγματα ρευστών. Συνεπώς, με εξαίρεση τις υψηλές τιμές ιξώδους του εκτορίτη και του στιβενσίτη ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$), τα υπόλοιπα αιωρήματα είτε κατέρρευσαν σε υψηλές θερμοκρασίες (σαπωνίτης 176 και $230\text{ }^{\circ}\text{C}$), είτε έδωσαν χαμηλές τιμές ιξώδους, οι οποίες δεν ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις της βιομηχανίας. Τα περισσότερα ρευστά εμφάνισαν συμπεριφορά σύμφωνα με το μοντέλο Power Law, ενώ αρκετά ήταν αυτά που χαρακτηρίστηκαν με το μοντέλο Herschell & Buckley. Λίγα ρευστά συμπεριφέρθηκαν ως πλαστικά Bingham. Ιδιαίτερης προσοχής χρίζει το λογισμικό Best Fitting, το οποίο σε πολλές περιπτώσεις έδωσε καλύτερη αντιστοιχία στο μοντέλο Power Law (χαμηλότερο σφάλμα), ενώ ξεκάθαρα το ρευστό εμφάνισε τάση διολίσθησης και άρα έπρεπε να αντιστοιχεί στο μοντέλο Herschell &

Buckley. Καλύτερα ρεολογικά αποτελέσματα θα μπορούσαν να επιτευχθούν, είτε με τη χρήση πρόσθετων στα αιωρήματα, τα οποία αυξάνουν το ιξώδες, είτε με την ενεργοποίηση των αργίλων, πριν την διάθεσή του στο εμπόριο. Δηλαδή η αλληλεπίδρασή τους με τη σόδα πρέπει να πραγματοποιηθεί πριν την επαφή τους με θερμά περιβάλλοντα.

Καταλυτικός παράγοντας για τη ρεολογική συμπεριφορά των αιωρημάτων είναι το σχήμα των αργιλικών σωματιδίων. Πιο αναλυτικά, τα ελλειψοειδή σωματίδια έχουν θετική επίδραση στο ιξώδες. Το ίδιο συμβαίνει με τα σωματίδια ινώδους σχήματος. Αντιθέτως, τα σφαιρικά σωματίδια υποβιβάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες. Τα δείγματα που εξετάστηκαν, συμπεριελάμβαναν σεπιολίθους και μπεντονίτες. Τα σωματίδια των σεπιολίθων έχουν ινώδη μορφή. Αντιθέτως, οι περιεχόμενοι σμεκτίτες στους μπεντονίτες, αποτελούνται από λεπτά, άκαμπτα, ελασματοειδή σωματίδια, τα οποία σχηματίζουν νιφάδοειδείς δομές. Τα αργιικά σωματίδια σμεκτίτη, έχουν την ικανότητα να προσανατολίζονται σύμφωνα με τη διεύθυνση των δυνάμεων διάτμησης και κατά μήκος της κατεύθυνσης της ροής. Ως επακόλουθο, το ιξώδες μειώνεται. Σύμφωνα με τα παραπάνω, αναμένεται υποβιβασμένη ρεολογική συμπεριφορά των σμεκτιτών, σε σχέση με τους σεπιολίθους, πράγμα που δεν συνέβη. Για την ακρίβεια, οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων των σεπιολίθων, ήταν αρκετά υποδεέστερες από αυτές των μαγνησιούχων μπεντονιτών. Στη συγκεκριμένη εργασία δεν ήταν δυνατή η λήψη μικροφωτογραφίας μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης. Πιθανώς, η διερεύνηση των δειγμάτων, με το όργανο αυτό, να αποκάλυπτε την πραγματική επιρροή του σχήματος των κόκκων στη ρεολογική συμπεριφορά, καθώς και την αλληλεπίδρασή του, με άλλα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των αργίλων.

Ο προσδιορισμός της απώλειας ύδατος των μπεντονιτών και των σεπιολίθων, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρίας. Για τους μπεντονίτες, τα θερμογραφήματα έδειξαν απώλεια μάζας, λόγω αποβολής του κρυσταλλικού νερού, περίπου 5% της αρχικής. Η μεγαλύτερη ποσότητα κρυσταλλικού νερού απωλέσθηκε γύρω στους 800 °C, με μικρότερες απώλειες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν με τη βιβλιογραφία. Το ίδιο συμβαίνει και με τους σεπιολίθους, οι οποίοι μέχρι τους 300 °C έχασαν το προσροφημένο νερό, ενώ η πλήρης αφυδροξυλίωση ολοκληρώθηκε μετά τους 900 °C.

Από τα ρεογράμματα είναι εμφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει το φαινόμενο ιξώδες των αιωρημάτων σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στους χαμηλούς. Αυτό μπορεί να είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας δομής πηκτώματος σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Σε υψηλούς ρυθμούς η δομή πηκτώματος διαλύεται, πράγμα που παρατηρήθηκε και μακροσκοπικά, κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Ασυνήθιστο φαινόμενο αποτελεί η συνεχής αύξηση του φαινόμενου ιξώδους με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας, γνωρίζοντας ότι το ιξώδες των ρευστών μειώνεται κατά τη θέρμανση. Πιθανή εξήγηση αποτελεί η μεγαλύτερη διασπορά των σωματιδίων στις συνθήκες αυτές. Άλλος ασυνήθιστο γεγονός, αποτελεί η αύξηση του pH των πολφών, με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις το pH, υπό την επήρεια θερμότητας μειώνεται, λόγω αύξησης της σταθεράς του νερού. Αυτό οφείλεται είτε στο ισοηλεκτρικό σημείο των δειγμάτων, το οποίο διαφέρει στο καθένα, ενώ μπορεί να οφείλεται και στην αύξηση της περιεκτικότητας του διηθήματος σε μαγνήσιο, το οποίο σχηματίζει βασικά οξείδια.

Το τελικό συμπέρασμα που προκύπτει από τη παραπάνω αξιολόγηση των συγκεκριμένων μαγνησιούχων μπεντονιτών και σεπιολίθων είναι ότι δεν μπορούν πρακτικά να χρησιμοποιηθούν ως ρευστά γεωτρησεων. Αυτό συμβαίνει, διότι όλα τα ρευστά του σαπωνίτη, του στιβενσίτη και των σεπιολίθων, εμφάνισαν χαμηλές τιμές ιξώδους και μεγάλη απώλεια διήθησης. Ο σαπωνίτης μάλιστα εμφάνισε κατάρρευση σε πιο θερμά περιβάλλοντα. Συνεπώς η χρήση των υλικών αυτών, απαιτεί τη προσθήκη δαπανηρών χημικών πρόσθετων, τα οποία θα βελτιώσουν τις ρεολογικές τους ιδιότητες, καθιστώντας το τελικό κόστος του πολφού απαγορευτικό. Παρόλα αυτά, οι σεπιόλιθοι ως νανοπρόσθετα, έχουν εμφανίσει ενθαρρυντικά ρεολογικά αποτελέσματα σε πολφούς. Δεν έχουν όμως τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως κύριο υλικό σε ένα γεωτρητικό ρευστό.

Όσον αφορά το δείγμα του εκτορίτη, έδωσε ιδιαίτερα αυξημένες τιμές ιξώδους, ενώ η περιεκτικότητά του στο πολφό ήταν μόλις 5%. Επιπλέον δεν εμφάνισε κατάρρευση σε θερμά περιβάλλοντα. Συνυπολογίζοντας το γεγονός, ότι στο δείγμα αυτό, η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη δε ξεπερνάει το 50%, τότε σίγουρα ο εκτορίτης θα ήταν κατάλληλος για βιομηχανική χρήση. Το πρόβλημα έγκυται στη σπανιότητα του υλικού αυτού στη φύση, το οποίο το καθιστά δυσεύρετο και τις περισσότερες φορές σχηματίζει εμφανίσεις οι οποίες είναι ασύμφορες για εκμετάλλευση. Οι προσπάθειες

σύνθεσης εκτορίτη ήταν επιτυχείς, αλλά οι ποσότητες που παρήχθησαν δεν καλύπτουν τις ανάγκες της βιομηχανίας γεωτρήσεων. Επιπλέον πρόβλημα αποτελεί η ανεξέλεγκτη δημιουργίας γέλης, ακόμα και κατά τη κίνηση του πολφού, πράγμα που θα επιβαρύνει τις αντλίες.

Προτάσεις

Για την ακριβέστερη προσομοίωση και κατανόηση των χημικών και φυσικών διεργασιών που εκτυλίσσονται μέσα στο γεωτρητικό ρευστό σε συνθήκες γεώτρησης, θα πρέπει να παρασκευαστούν πολφοί με υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά και να επαναληφθούν τα πειράματα χαρακτηρισμού. Έτσι θα μπορεί να γίνει σύγκριση με τα υπάρχοντα δεδομένα τα οποία θα επαληθεύσουν τα νέα.

Επιπλέον, για καλύτερη προσομοίωση συνθηκών, το ιξώδες και η διηθητική ικανότητα του πολφού θα πρέπει να μετρηθούν, ενώ βρίσκονται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (κλειστό ιξωδόμετρο, φιλτρόπρεσσα HTHP). Αναγκαία θεωρείται και η μελέτη της θιξοτροπίας των ρευστών.

Για τη κατανόηση της δομής των χημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, απαραίτητη είναι η μέτρηση του επιφανειακού φορτίου και η χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM), για λήψη μικροφωτογραφιών.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

➤ Διεθνής Βιβλιογραφία

- Ahmed, T., Makwashi, N. (2016). *Effects of temperature and aging on bentonite and sepiolite muds*. Conference: 2 National Conference ACICON 2016 on Bridging the Gap between Academia and Industry in Nigeria: Refocusing the Engineering Discipline.
- Al-Malki, N., Pourafshary, P., Al-Hadrami, H., Abdo, J. (2016). *Controlling bentonite-based drilling mud properties using sepiolite nanoparticles*. Petroleum Exploration and Development, Volume 43, 717-723.
- American Petroleum Institute, (1993). *Specification for drilling- fluid materials*, REG. U.S. PATENT OFFICE, 17-18.
- Arjmand, Y., Latifi, B., Dehvedar, M. (2017). *An overview on mud filtration in oil wells and its relations*. Conference: 4th international conference on recent innovations in chemistry & chemical engineering, Iran, Tehran
- A.S.M.E. (2005). *Drilling Fluids Processing Handbook*, 121-124.
- Aswad, Z.A.R. (1996). *A new approach for selecting the best non-newtonian rheological model*. Polymer-Plastics Technology and Engineering 35, Volume 2, Pages 233-241.
- Barnes, G. (2013). *Εδαφομηχανική: Αρχές και Εφαρμογές*. Αθήνα: Κλειδάριθμος, 3^η αγγλική έκδοση
- Bergaya, F., and Vayer, M (1997). *CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylene- diamine complex*. Applied Clay Science, Volume 12, 275-280.
- Bergaya, F., Lagaly, G., and Vayer, M (2006). *Cation and Anion Exchange*. Handbook of Clay Science, 979-1001.
- Bland R., Mullen G., Gonzalez Y., (2002). *HTHP drilling fluid challenges* Paper SPE 103731 at IADC/SPE. Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition

- Bland R., Mullen G., Gonzalez Y., (2006). *HTHP drilling fluid challenges* Paper SPE 103731 at IADC/SPE. Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition.
- Bourgoyne A.T. Jr., Millheim K.K., Chenevert M.E., Young F.S., (1991). *Applied Drilling Engineering*. SPE Textbook Series, Richardson, TX.
- Briscoe B.J., Luckhman P.F., Ren S.R. (1994). *The properties of drilling muds at high-pressures and high-temperatures*. SPE Drilling Engineering
- Caenn R., Darley H., Gray G., (2011). *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, sixth edition.
- Chhabra, J.R. (2010). *Non- Newtonian Fluids: An Introduction*. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Kanpur. Volume 10, 45-88.
- 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*. Volume 11.
- Christidis, G.E. (2011). *EMU Notes in Mineralogy*. Volume 9
- Christidis, G.E, Aldana, C., Chryssikos, G.D., Gionis, V., Kalo, H., Stoter, M., Breu, J., Robert, J.L (2018). *The nature of laponite: Pure hectorite or a mixture of different trioctahedral phases?*. Minerals 2018
- Civan, F. (2007). *Cake filtration: Mechanism, Parameters and modeling*. Reservoir Formation Damage (2nd Edition). Fundamentals, Modeling, Assessment and Mitigation, Gulf Professional Publishing, Volume 3, 341-404.
- Clem G., and Doehler R.W. (1961). *Industrial Applications of Bentonite*. American Colloid Company.
- 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, Volume 83, 1188–1198.
- Eisenhour, D. A. (2009). *Bentonite and its Impact on Modern Life*

- Eldon, A.M., Wichita, Kans. (1944). *Salt waters drilling mud*. United States Patent Office, U.S Patent 2.349.049.
- Elkatatny, S., Nasr-El-Din, H. (2012). *Properties of Filter Cake of Water-Based Drilling Fluid under Dynamic Conditions Using Computer Tomography*. IADC/SPE 151798 Drilling Conference and Exhibition.
- Fernandez, A.M., Alonso, U., Missana, T. (2016). *Influensce of physico-chemical, crystallochemical and compositional properties of clay minerals on erosion processes*. Volume 4, 107-118.
- Fisk, J.V., Jamison, D.E. (1989). *Physical properties of drilling fluids at high temperatures and pressures*. SPE Drilling Engineering, Volume 4.
- Galan, E., Singer, A. (2011). *Palygorskite and sepiolite deposits in continental environments*. Developments in clay science, Volume 3, 125-173.
- Ghasem-Alaskari, M., K., Nickdel-Teymoori, R. (2007). *EFFECTS OF SALINITY, pH AND TEMPERATURE ON CMC POLYMER AND XC POLYMER PERFORMANCE*. Department of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology.
- Gomari, S.R. (2015). *Selection and application of drilling fluids*. Drilling Engineering and Well Completion, Teeside University, Volume 72, 134-148.
- Grim, R.E., and Guven, N. (1978). *Bentonites-geology, mineralogy, properties, and uses*. Elsevier, NY.
- Hepper, E.N., Buschiazzi, D.E., Hevia, G.G., Urioste, A., Anton, L. (2006). *Clay mineralogy, cation exchange capacity and specific surface area of loess soils with different volcanic ash contents*. Elsevier, Volume 135, 216-223.
- Hermoso, J., Martinez-Boza, F., Gallegos, C. (2014). *Influence of viscosity modifier nature and concentration on the viscous flow*

behavior of oil-based fluids at high pressure. Applied Clay Science, Volume 87, 14-21.

- Hussein, K. Michael, W. M., Kunz, D. A., Breu, J. (2012). *How to maximize the aspect ratio of clay nanoplatelets*. Royal society of chemistry
- Inglethorphe, S.D.J., Morgan, D.J., Highley, D.E., Bloodworth, A.D. (1993). *Industrial minerals laboratory manual: Bentonite*. Br. Geol. Surv. Tech. Rep. (WG/93/20).
- Karpinski, B., Szkodo, M. (2015). *Clay minerals- Mineralogy and Phenomenon of Clay Swelling in Oil & Gas Industry*. Gdansk University of Technology, Department of Materials Science and Welding Engineering
- Kelessidis, V. C., 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*. Advanced Clay Science, Volume 1, 28-38.
- Kelessidis, V.C., Tsamantaki, C., Dalamarinis, P. (2007). *Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions*. Advanced Clay Science, Volume 4, 456-468.
- Kelessidis, V.C., 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*. Advanced Clay Science, Volume 2, 102-113.
- Luckham F., Sylvia-Rossi, P. (1999). *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. London.
- Madsen, F.T., Muller-Vonmoos, M. (1989). *The swelling behavior of clays*. Applied Clay Science 4, Volume 2, 143-156.

- Maxey-Hulliburton, J.(2011). *Viscosity and gel structure: The unseen results of their manipulation*. American Association of Drilling Engineers, National Technical Conference and Exhibition.
- Mckeen, A., Geehan, T. (1989). *Drilling mud: Monitoring it and managing it*. Oilfield Review, Volume 1, 7-1989.
- Meunier, A. (2005). *Clays*, Springer , University of Poitiers.
- Mitchell, R.F., Miska, S.Z. (2011). *Fundamentals of drilling engineering*. Society of Petroleum Engineering. SPE Textbook Series Volume 12, 113-127.
- Neaman, A., Singer, A., (2000). *Rheology of mixed palygorskite-montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, Volume 48, , 713-715.
- Nelson Eby, G. (2012). *Αρχές περιβαλλοντικής Γεωχημείας*. Αθήνα: Εκδόσεις: Κωσταράκη.
- Odom, I.E. (1984). *Smectite clay Minerals: properties and uses*. Phil. Trans.R.Soc.London, Volume 25, 391-409.
- Ogiriki-Olise, S., Ekaette, N., Okologume-Chinedu, W. (2017). *Effect of aging on water based mud*. Volume 8, 26-38.
- Ogunmodede, O., Abiodun, A., DR. Adewole E., Adebayo, O.L. (2015). *Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by mixture of Kaolin and Bentonite clay: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies.*, Clay Minerals, 521-535.
- Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam. (2000). *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Αθήνα: Α.Γ. Πνευματικός, Μετάφραση: Βολιώτης, Σ.
- Peng, X., Mingbiao, X., Zhengwu, T., Zhihong, W., Ting, H.(2018). *Rheological properties and damage-control mechanism of oil-based drilling fluid with different types of weighting agents*, The Royal Society of Publishing, Volume 5, 328-345.

- Rehm, B., Haghshenas, A. (2012). *Chapter 2: Flow Drillind: Underbalance Drilling with Liquid Single-Phase Systems*. Underbalanced Drilling: Limits and extremes. Gulf Publishing Company, 39-108.
- Safi, B., Zarouri, S., Chabane-Chaouache, R., Saidi, M., Benmounah, A. (2016). *Physico-chemical and rheological characterization of water-based mud in the presence of polymers*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, Volume 6, 185-190.
- Sainz-Diaz, C.I., Hernandez-Laguna, A., Dove, T. (2001). *Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites*. Volume 28, 322-331.
- Salah, D., Ouahabi, M.E., Daoudi, L., Fagel, N. (2016). *Occurences and genesis of palygorskite/ sepiolite and associated minerals in the Barzaman formation, United Arab Emirates*. Clay Minerals 51, 763-779.
- Santoyo, E., Santoyo-Gutierrez, S., Garcia, A., Espinosa, G., Moya, S.L. (2001). *Rheology property measurement of drilling fluid used in geothermal wells*. Applied Thermal Engineering, Volume 21, 283-302.
- Sonny I., Chow W., Kori M., (2010). *Formulation of Drilling Fluids for High Temperature Well Application Using Sabah Bentonite*. Proceedings World Geothermal Congress 2010 Bali, Indonesia, 25-29 April 2010.
- Stokes, J.R., Telford, J. H. (2004). *Measuring the yield behavior of structured fluids*, Journal of non-Newtonian fluids Mechanics, Volume 124, 137-146.
- Tournassat, C., Bourg, I.C., Steefel, C. I., Bergaya, F. (2015). *Surface properties of clay minerals*. Development in clay science, Volume 6, 5-31.
- Umerova, S., Ragulya, A. (2017). *Shear Thickening of BaTiO₃ nanoparticles-filled-non-newtonain polymer suspensions*. Rheology: Open access 2017, Volume 1, 105-111.
- Van Olphen, H. (1964). *Internal Mutual Flocculation in clay suspensions*. Volume 9, 320-329.
- Vipulanandan, C., Mohammed. A., Samuel, R.G.(2018). *Fluid Loss Control in Smart Bentonite Drilling Mud Modified with Nanoclay and*

Quantified with Vipulanandan Fluid Loss Model. Offshore Technology Conference, Texas, USA.

- Vryzas Z., Wubulikasimu Y., Gerogiorgis D., Kellesidis V.(2016). *Understanding the temperature effect on the rheology of water-bentonite suspensions.* Applied Clay Science, Volume 38, 1039-1044.
- William, A. (1988). *High temperature drilling mud composition.* United States Patent, Patent No: 4.778.608, Assignee: American Colloid Company.
- Zhong, H., Guangcheng, S., Zhengsong, Q., Yongxue, L., Lijun, F., Xiaodong, X. (2019). *Minimizing the HTHP filtration loss of oil-based drilling fluid with swellable polymer microspheres.* Journal of Petroleum Science and Engineering 172, 411-424.

➤ Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αντωνάρας, Α. (2015). *Χαρακτηρισμός σμεκτιτών σε εμπορικούς μπεντονίτες, Διπλωματική εργασία*
- Γκουδουλάς, Θ. Β.(2003). *Ρεολογία και ευστάθεια πυκνών αιωρημάτων λιγνίτη- νερού, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνική Σχολή Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*
- Θεοδωρίκας, Σ. Σ.(2013). *Ορυκτολογία-Πετρολογία, ιδιωτική έκδοση, 4^η έκδοση, Θεσσαλονίκη*
- Κελεσίδης Β. (2002). *Τεχνική Γεωτρήσεων, Σημειώσεις Εργαστηρίου Ρευστομηχανικής. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά*
- Κελεσίδης Β., (2004). *Τεχνική Γεωτρήσεων, Σημειώσεις Ιου εργαστηρίου, Πολυτεχνείο Κρήτης*
- Κελεσίδης Β., (2012). *Αβαθείς και ειδικές γεωτρήσεις. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.*
- Κοκκίδης, Ν. Ζ.(2006). *Μελέτη της επίδρασης του χημισμού του αρχικού πετρώματος στη χημική σύσταση των σμεκτιτών που απαντούν στους μπεντονίτες, Διπλωματική εργασία*

- Κονσολάκης, Μ.Ι. (2008). *Γενική χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές*. Αθήνα: Αέναιος.
- Κωστάκης, Γ. (2005). *Γενική Ορυκτολογία. Σημειώσεις Παραδόσεως*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Λουκόπουλος, Η. (2014). *Μηχανική των Ρευστών*. Πανεπιστήμιο Πατρών, Ανοικτά ακαδημαϊκά μαθήματα, Ενότητα 2
- Λύτρα, Σ. (2016). *Ρεολογικές ιδιότητες πολφών μπεντονίτη μετά από ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες*, Διπλωματική εργασία
- 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
- Μπεάζη-Κατσιώτη, Μ. (2015). *Ειδικά κεφάλαια ανόργανης Χημείας*. Αθήνα: Κάλλιπος
- Ξένος, Μ., Τζιρτζιλάκης, Ε. (2018). *Μηχανική Ρευστών με Εφαρμογές*. Πάτρα: Γκότσης
- Στεργιούδης (2007). *Ακτίνες Χ (XRD)*.
- Τσαμποδήμου, Μ.Κ. (2014). *Μελέτη αφυδάτωσης αργίλων με τεχνικές θερμοβαρυτικής ανάλυσης και φασματοσκοπίας υπερύθρου*. Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ
- Χατζηθεοδωρίδης, Η. (2011). *Πετρολογία-Μάθημα 5^ο* , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Χρηστίδης, Γ. (2010). *΄Μοριακά χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων νερού-αργίλων΄΄*, Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Χρηστίδης, Γ. (2012). *Σημειώσεις ΒΟΠ- Εισαγωγή στην αξιολόγηση ΒΟΠ-Μπεντονίτης*, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Χρηστίδης, Γ. (2012). *ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ II, Σημειώσεις μαθήματος «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα»*.

➤ **Ιστοσελίδες**

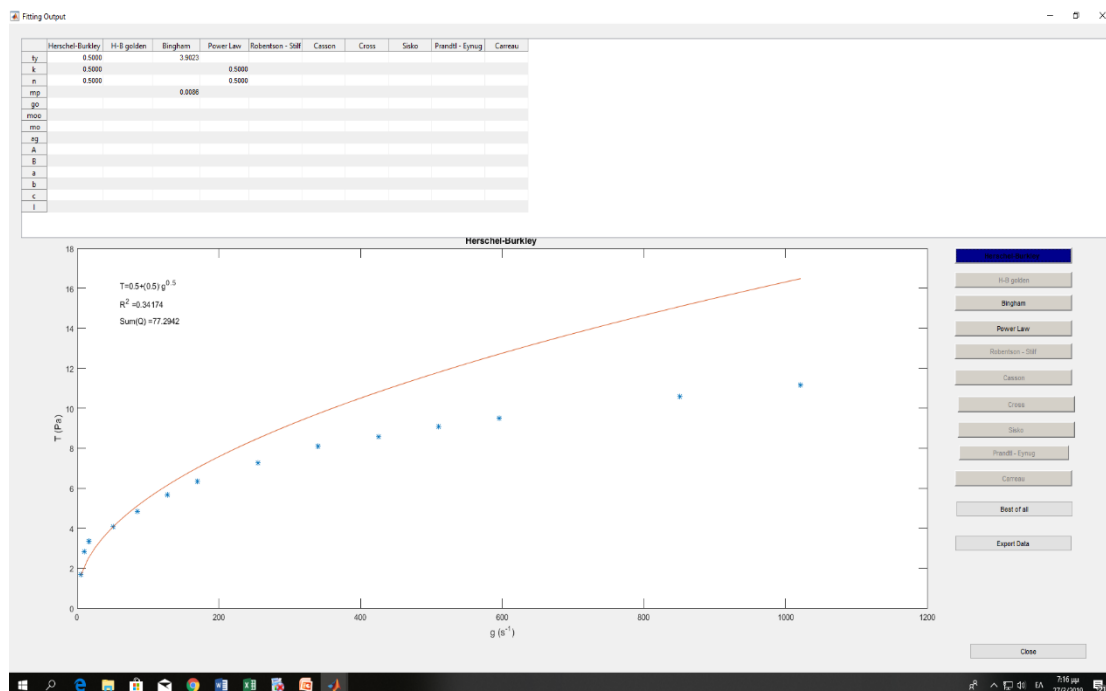
- www.chem.uoi.gr
- www.civil-engg-world.com
- www.ck12.org
- <http://www.drillingformulas.com>
- www.eliasch.metal.ntua.gr
- www.engineeringarchives.com
- www.gaia.flemingc.on.ca
- www.glossary.oilfield.slb.com
- www.mit.edu
- [www. OpenFoam Training. com](http://www.OpenFoamTraining.com)
- www.paver.gr
- www.materials.uoc.gr

Παράρτημα Α

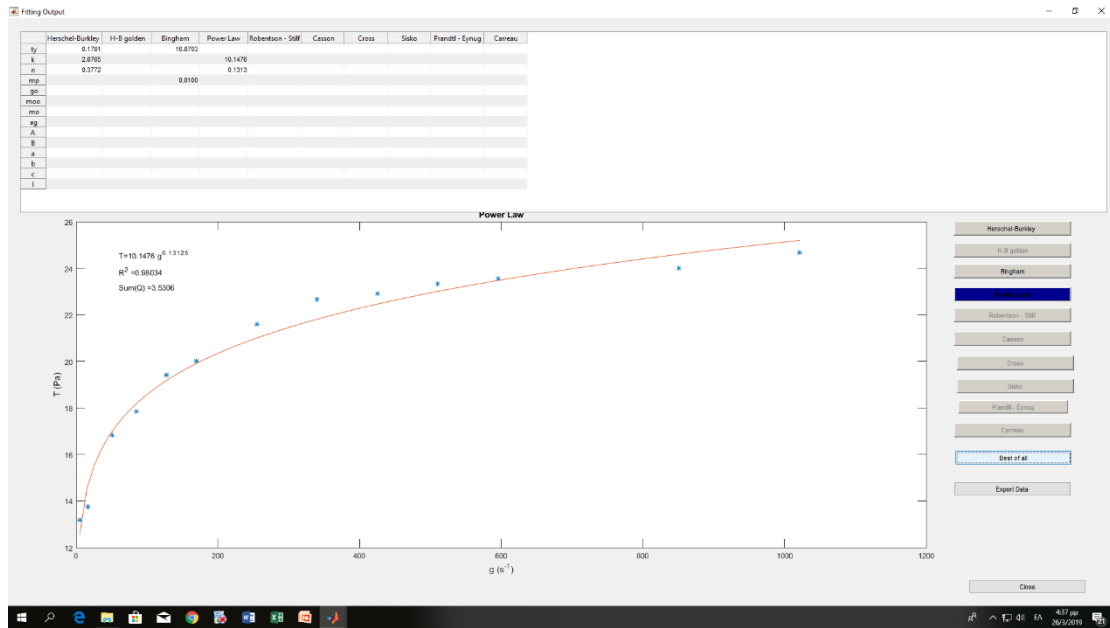
Ρεολογικά μοντέλα όπως προέκυψαν από το λογισμικό Best Fitting

Το λογισμικό Best Fitting, δημιουργήθηκε από τον κύριο Λιόλιο Παντελή, διδάκτορα της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Αποτελεί μια «interface» πλατφόρμα, η οποία λειτουργεί μέσω του λογισμικού Matlab. Ο χρήστης εισάγει τα ρεολογικά δεδομένα μέσω αρχείου Excel και επιλέγει μεταξύ ενός αριθμού ρεολογικών μοντέλων, αυτά που επιθυμεί να εκφράσουν τα δεδομένα. Το πρόγραμμα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, εμφανίζει όλα τα ρεογράμματα, βάσει των προεπιλεγμένων μοντέλων, ενώ διαθέτει και επιλογή εμφάνισης του μοντέλου με το μικρότερο σφάλμα. Παρακάτω παρατίθενται τα εν λόγω ρεογράμματα για όλα τα εξεταζόμενα ρευστά, σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης.

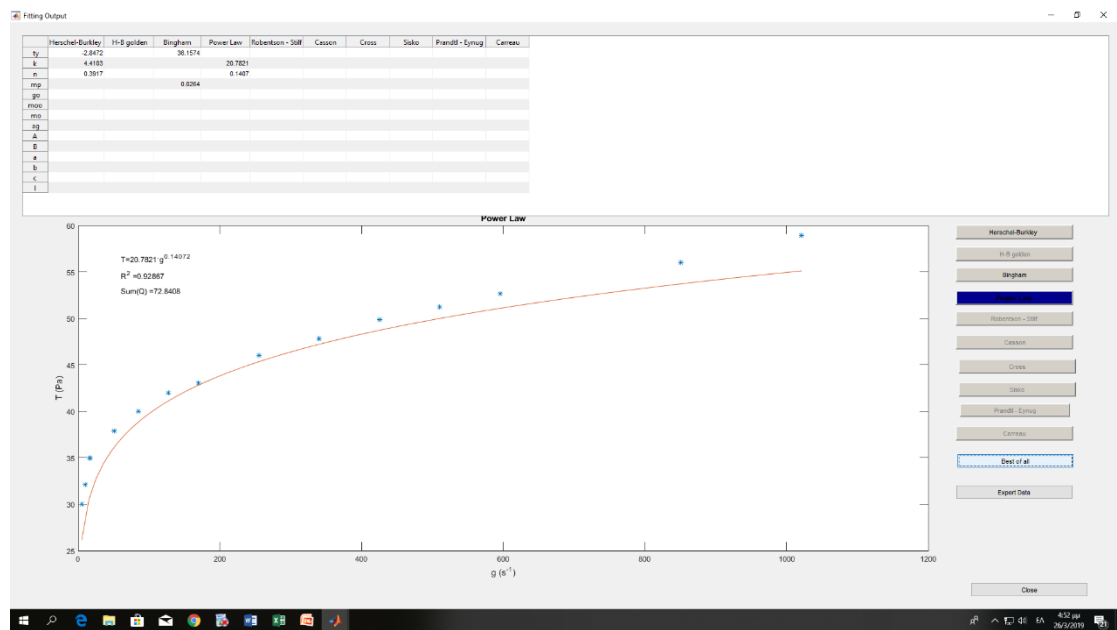
- Εκτορίτης 25 °C



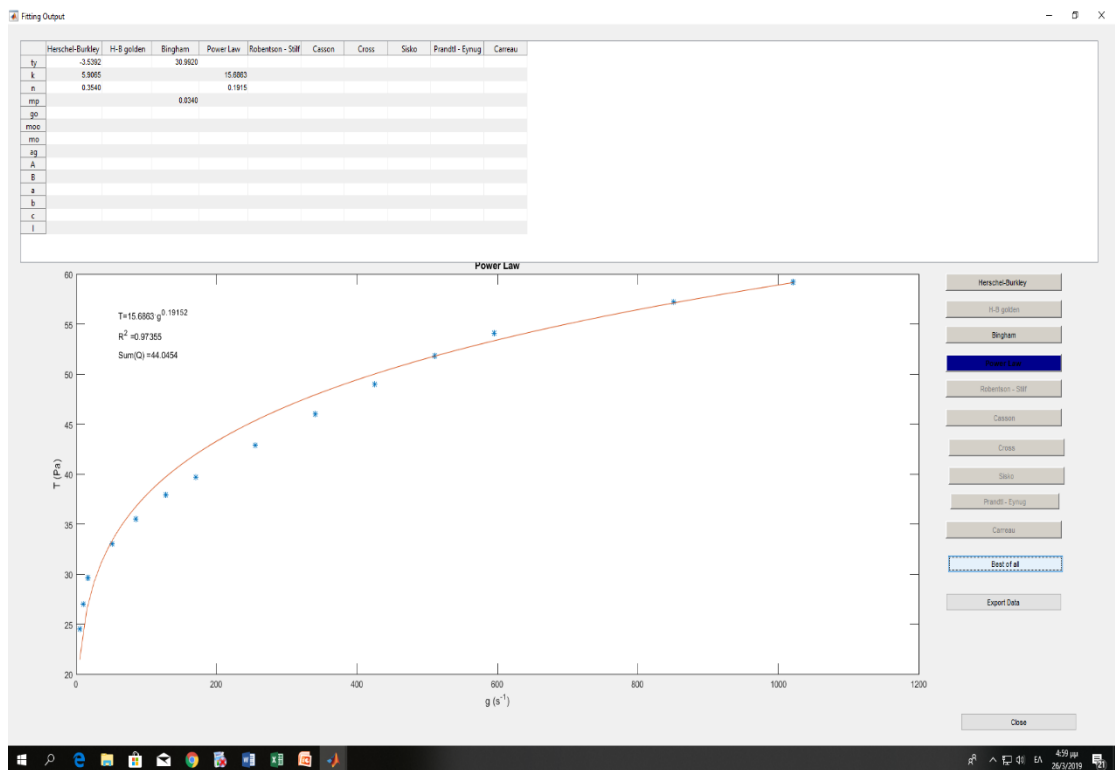
- Εκτορίτης 100 °C



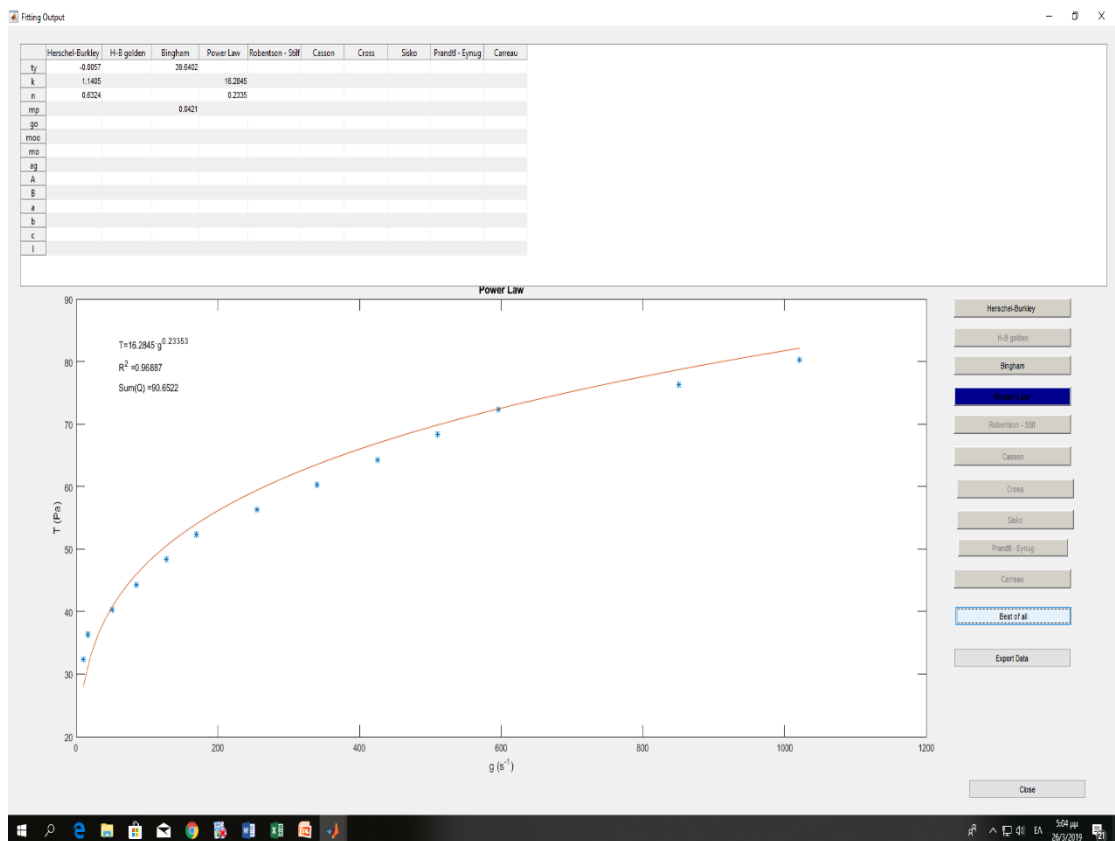
- Εκτορίτης 149 °C



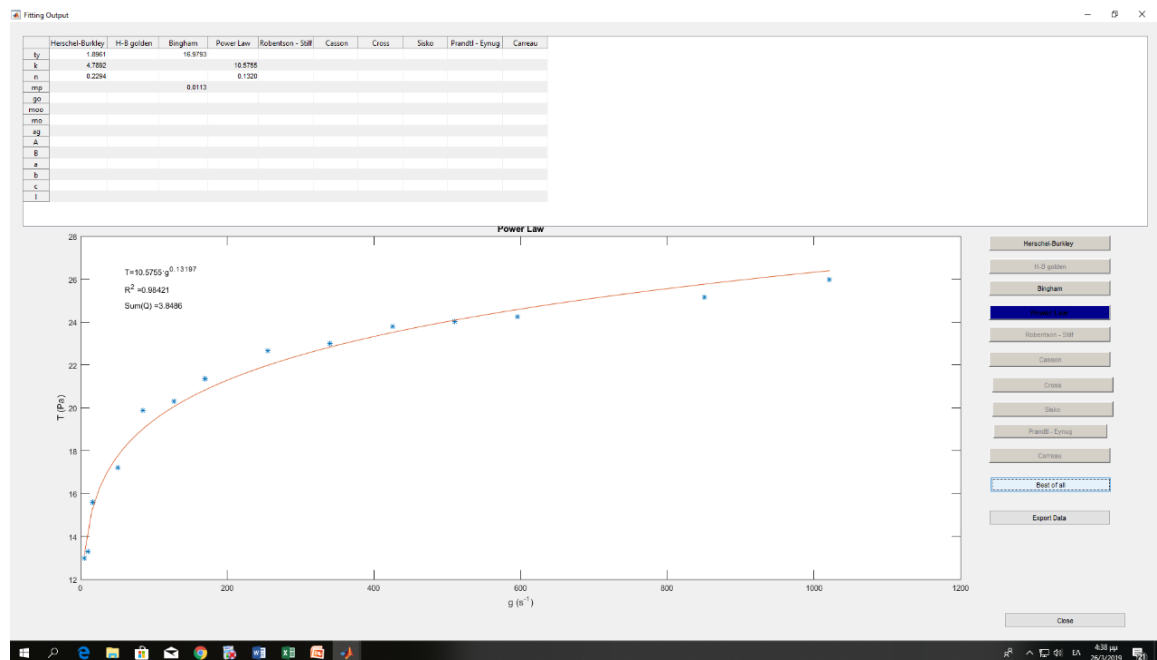
- Εκτορίτης 176 °C



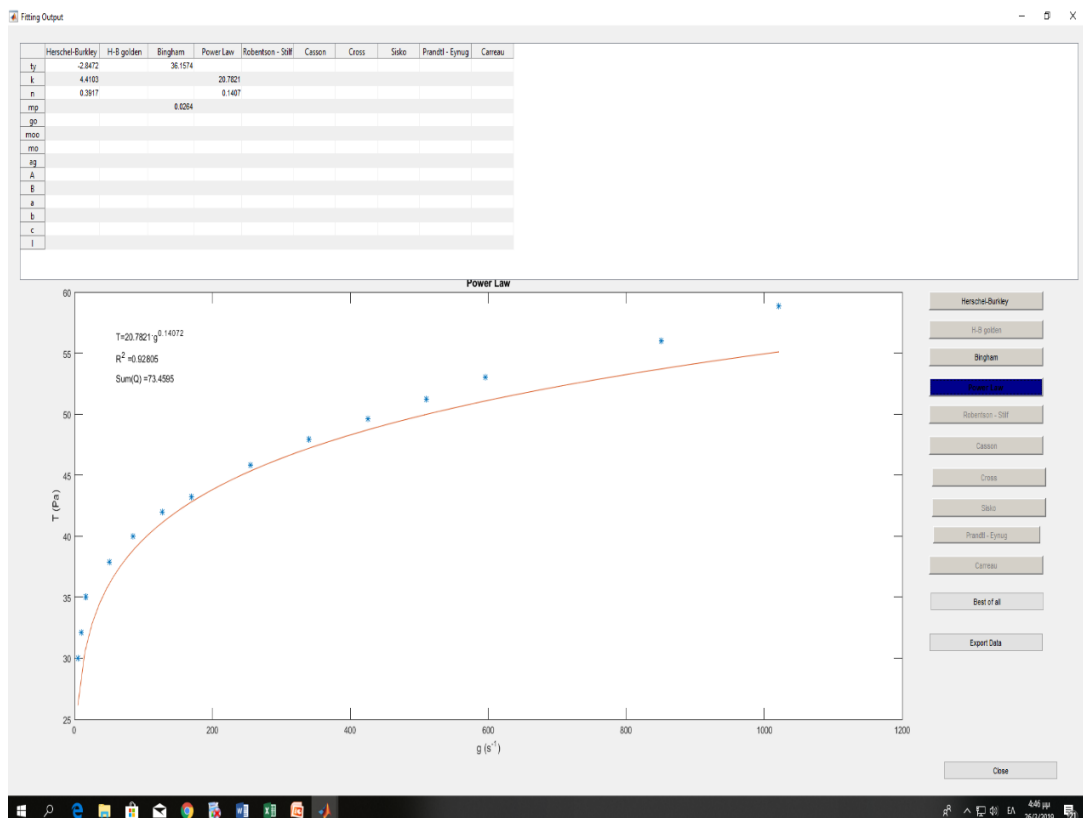
- Εκτορίτης 230 °C



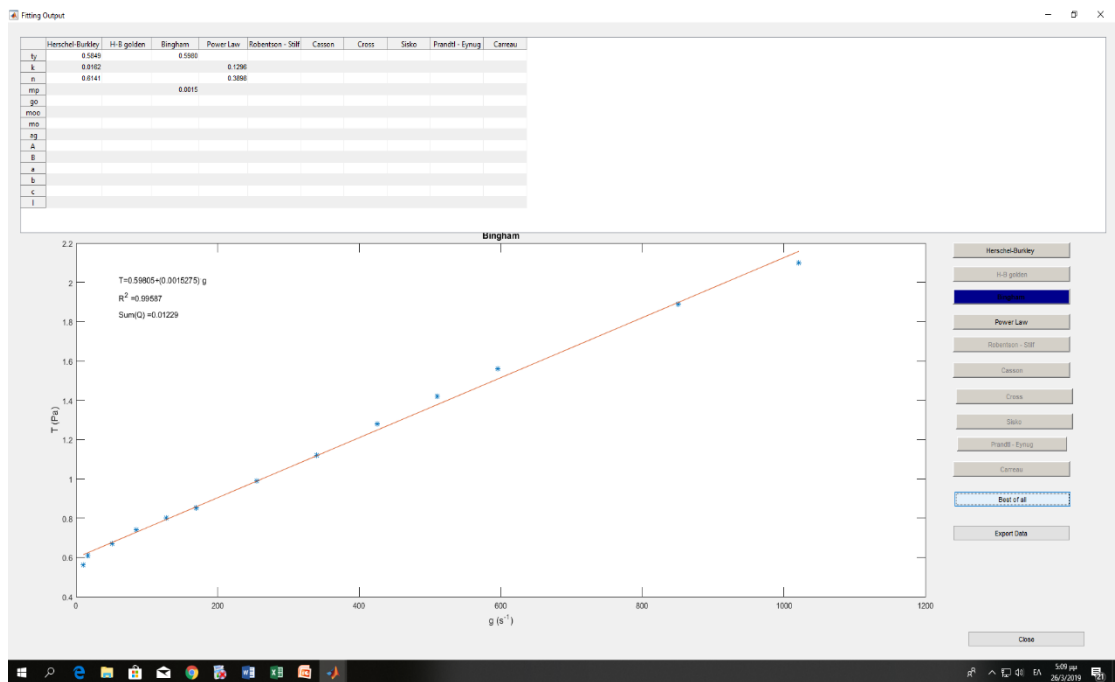
- Εκτορίτης 100 °C (επαναληπτικό)



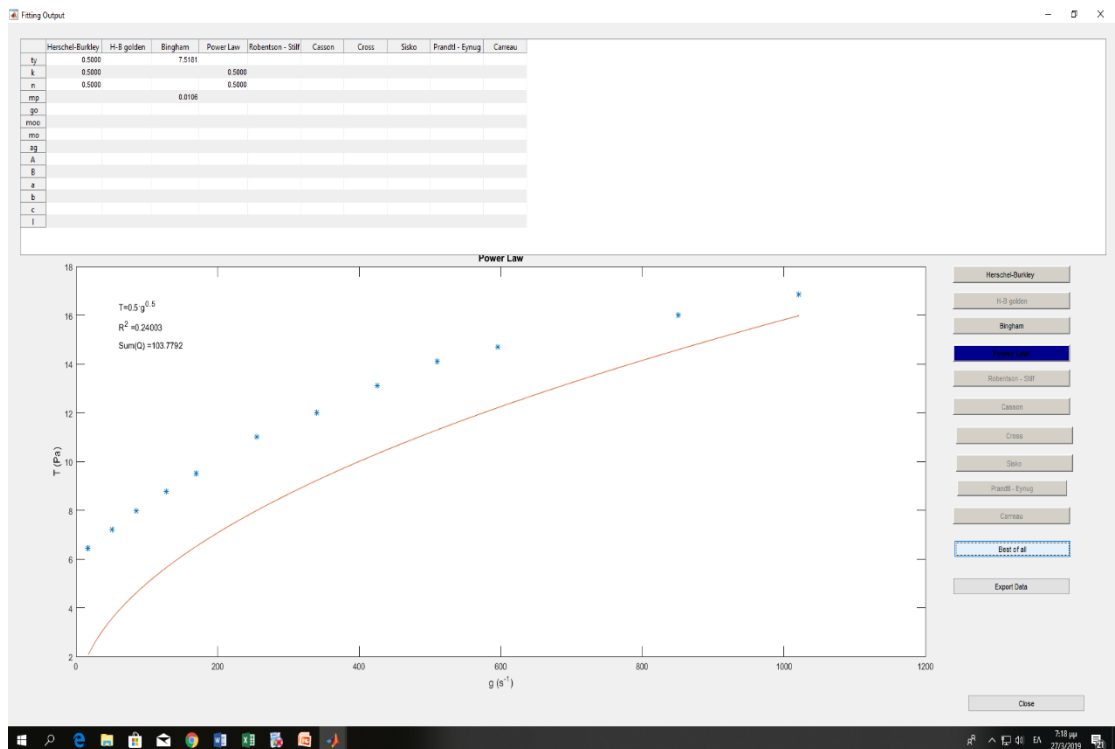
- Εκτορίτης 149 °C (επαναληπτικό)



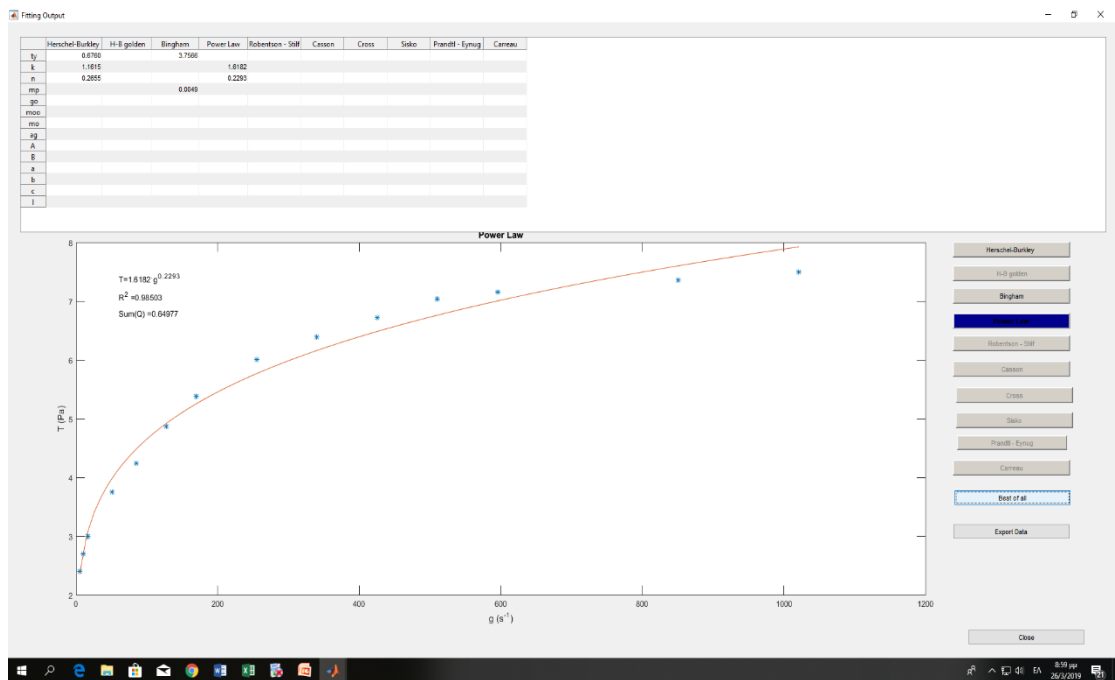
- Σαπωνίτης 25 °C



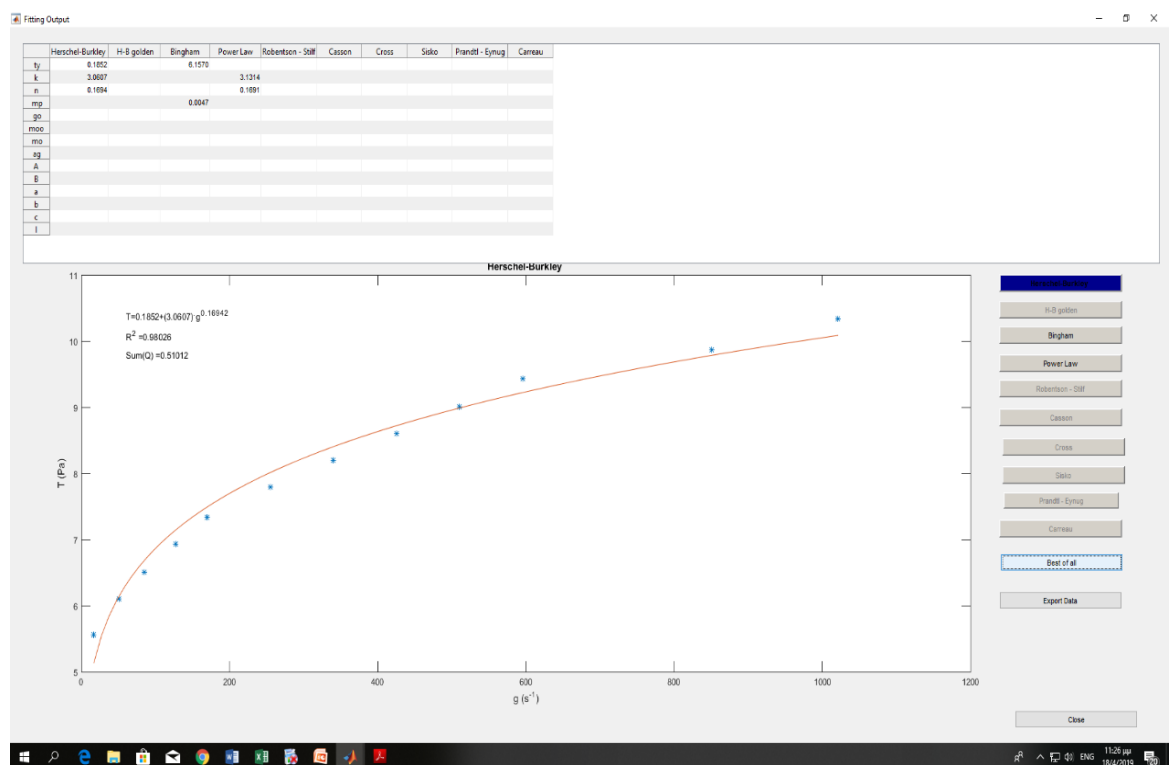
- Σαπωνίτης 100 °C



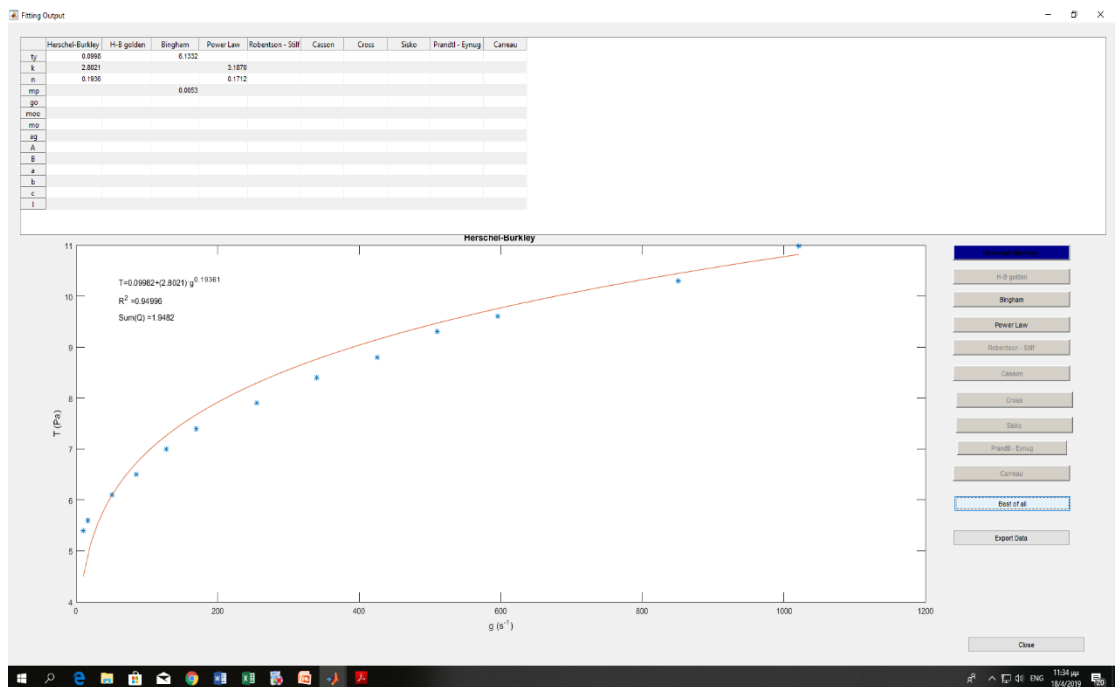
- Σαπωνίτης 149 °C



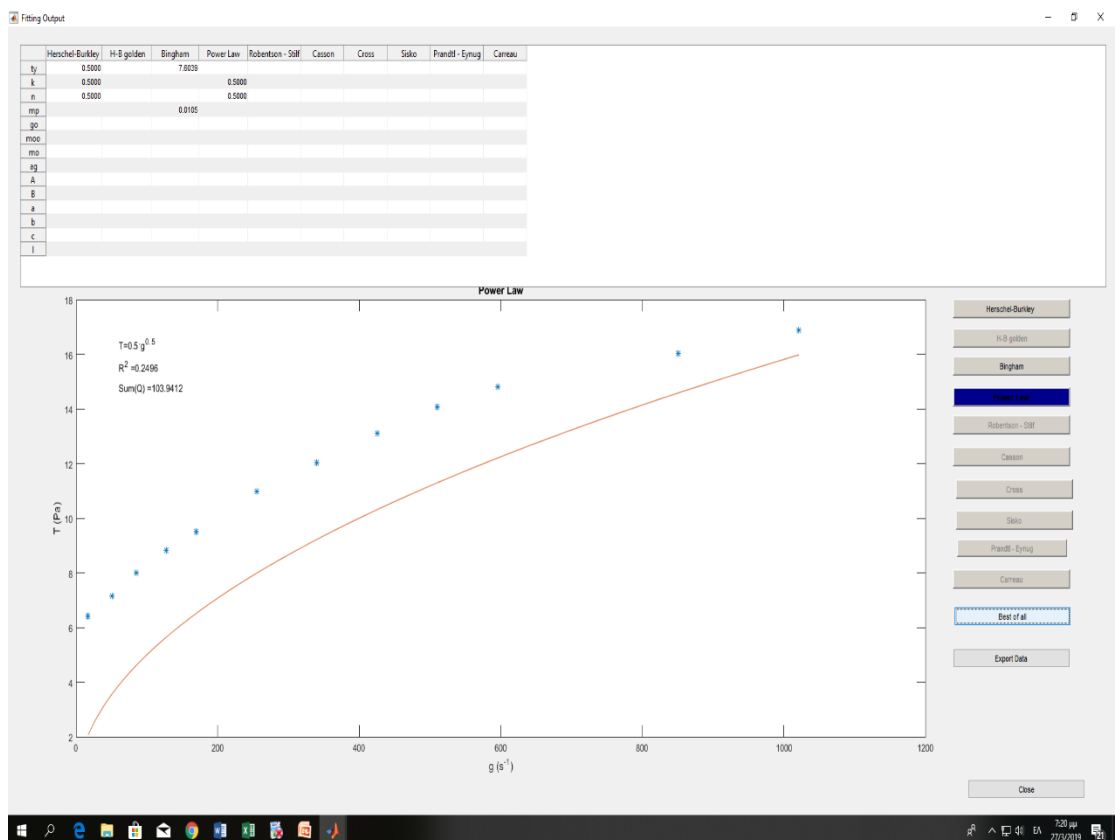
- Σαπωνίτης 176 °C



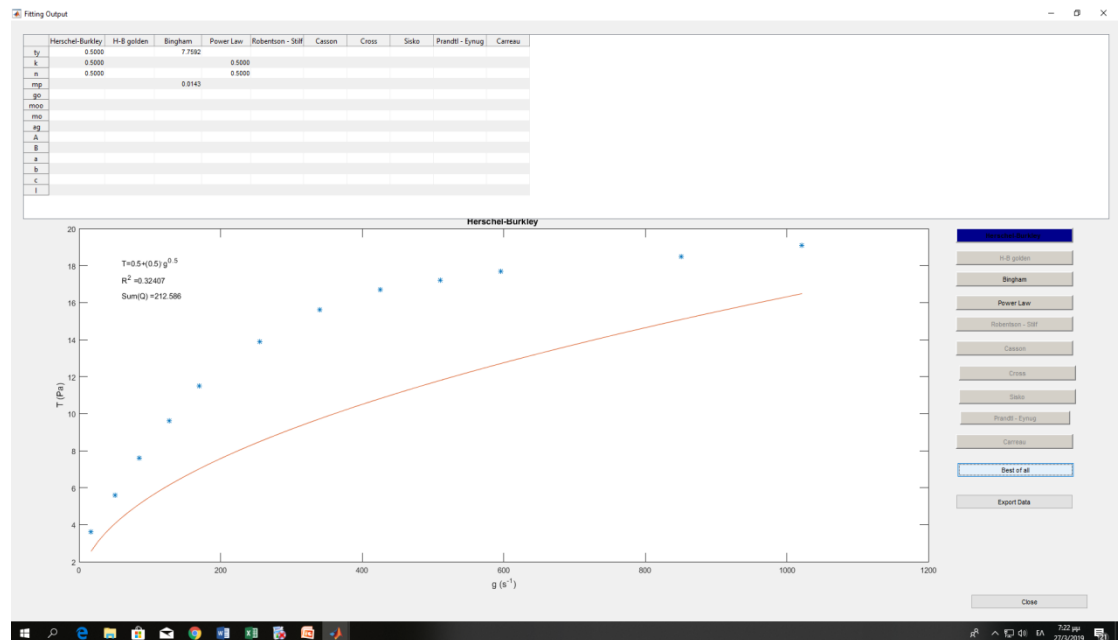
- Σαπωνίτης 230 °C



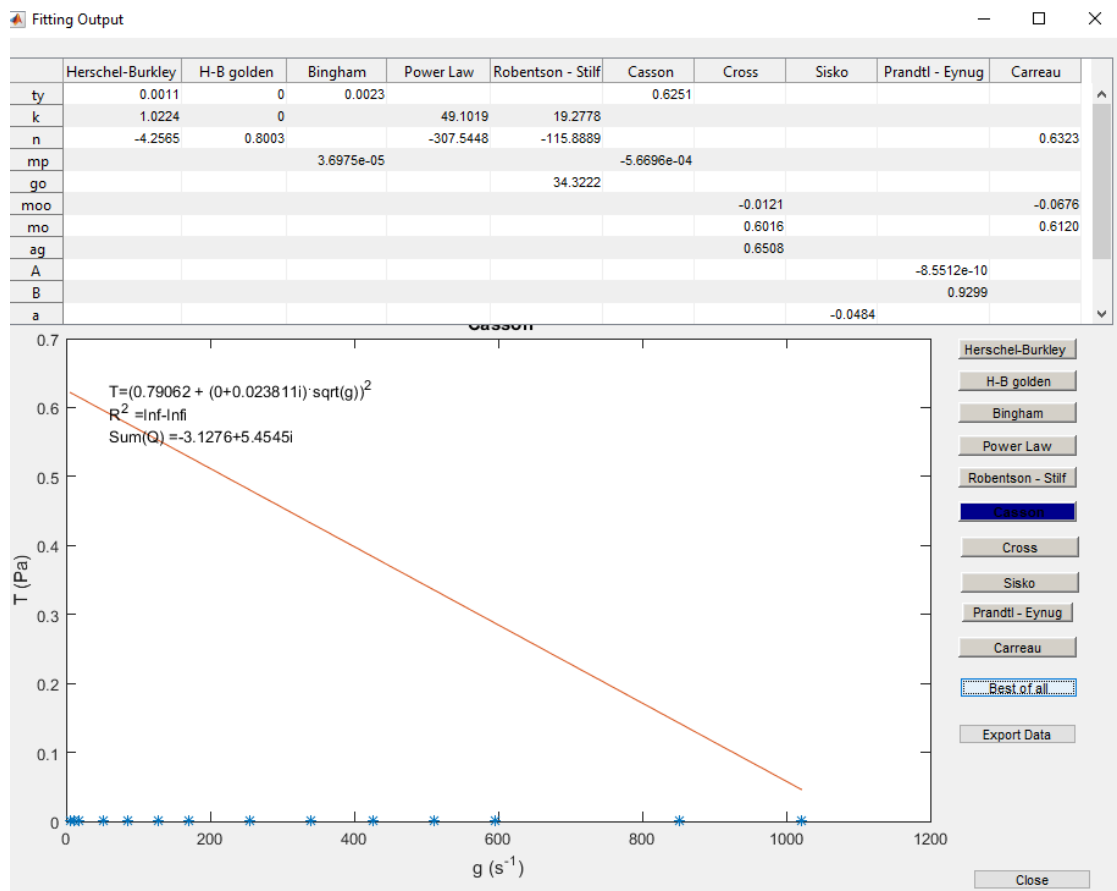
- Σαπωνίτης 100 °C (επαναληπτικό)



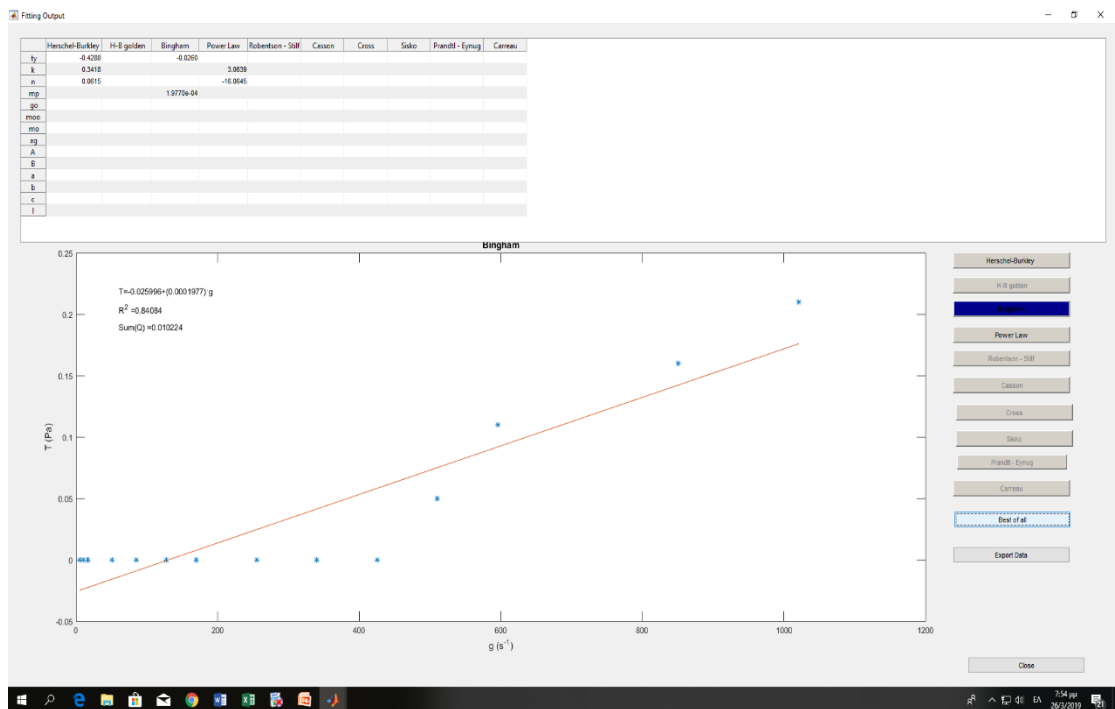
- Σαπωνίτης 149 °C (επαναληπτικό)



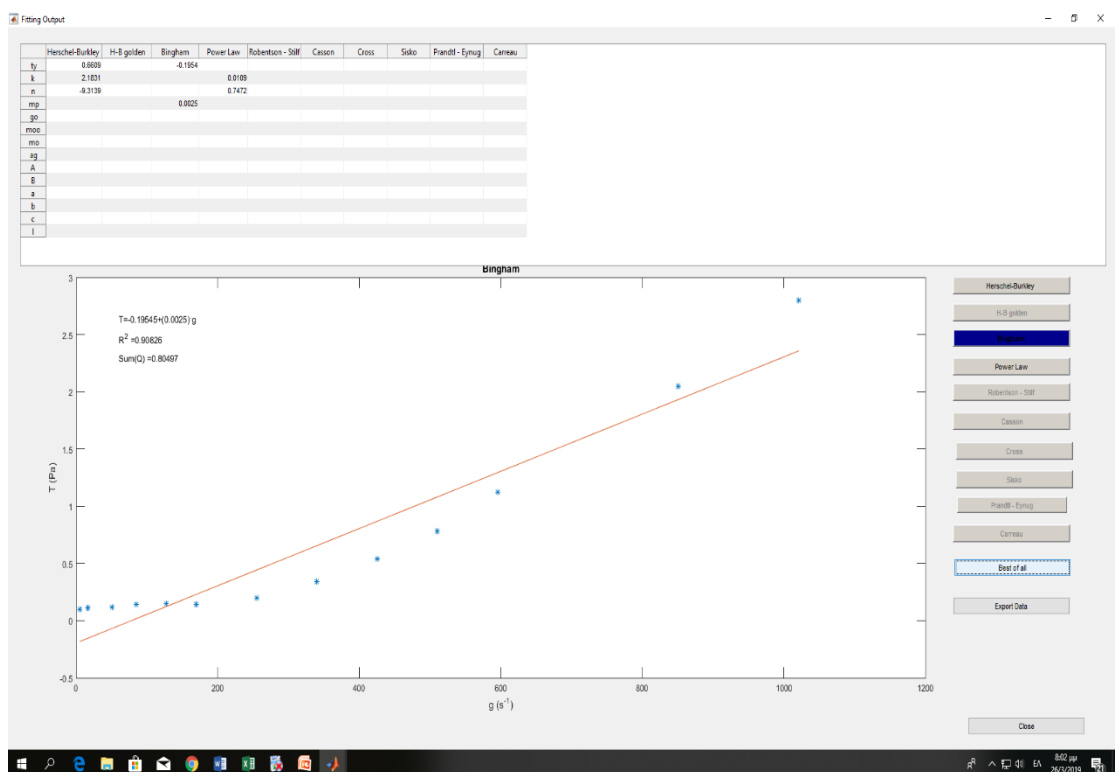
- Στιβενσίτης 25 °C



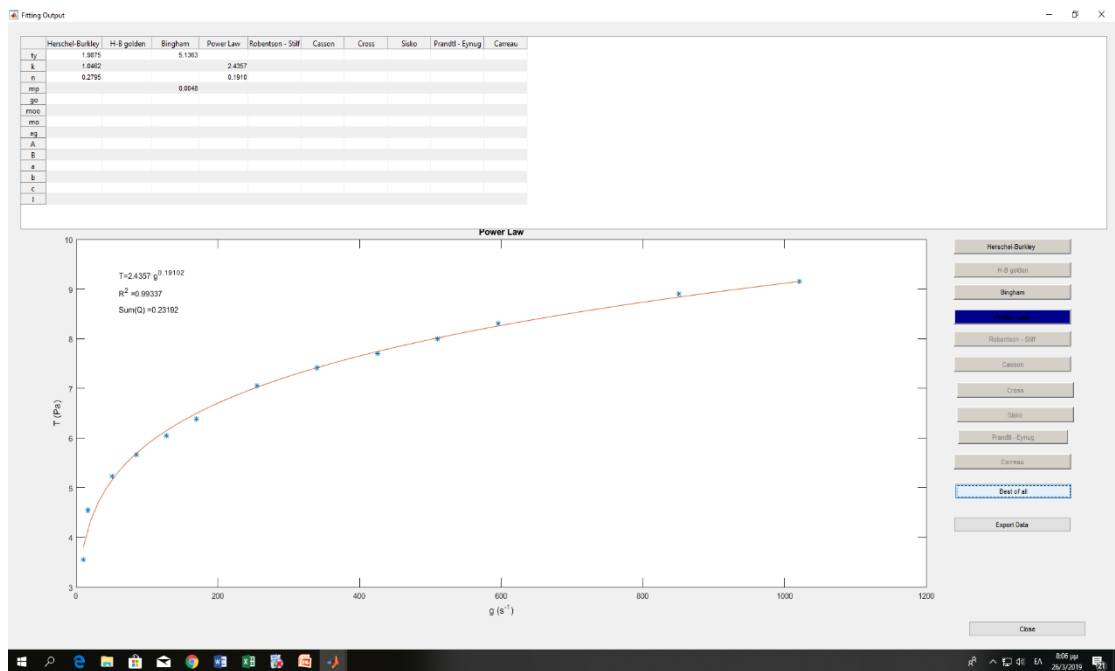
- Στιβενσότητας 100 °C



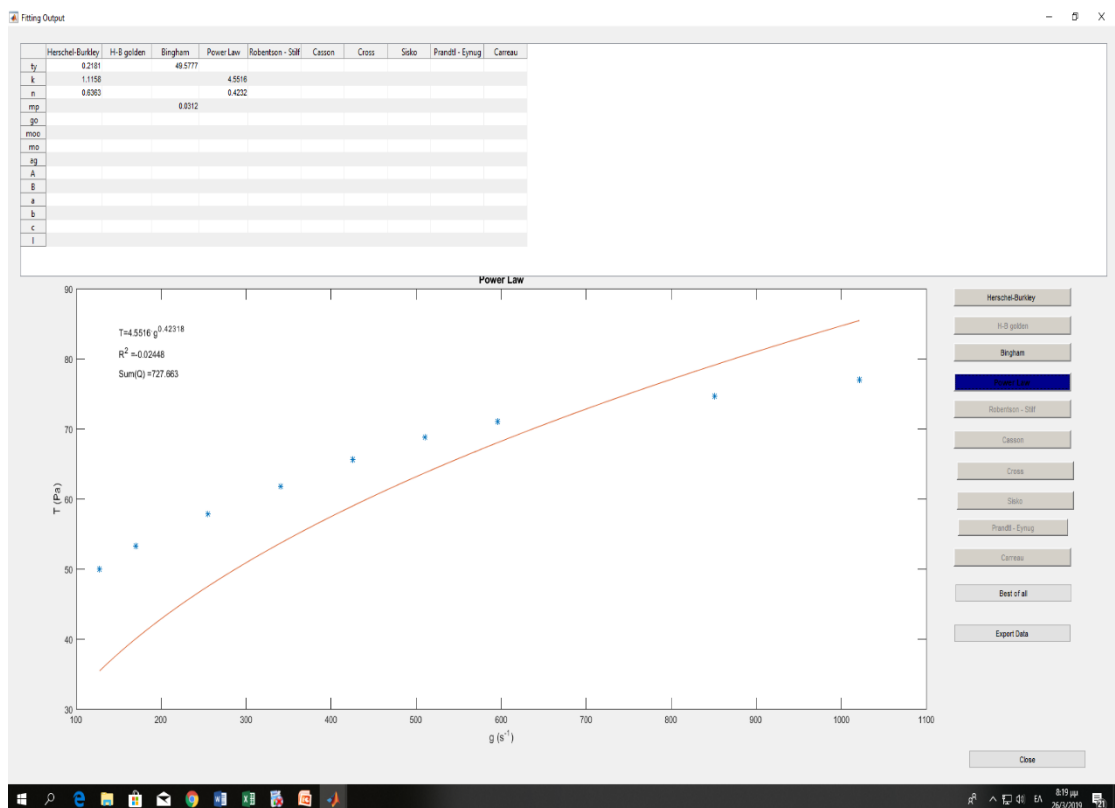
- Στιβενσότητας 149 °C



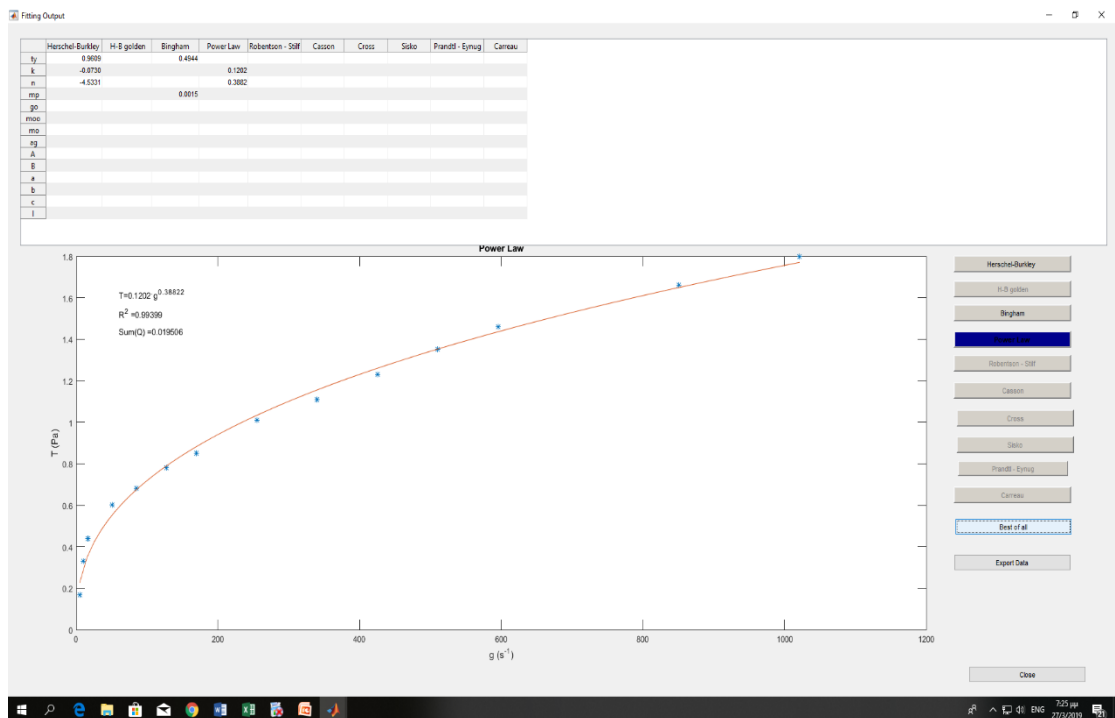
- Στιβενσίτης 176 °C



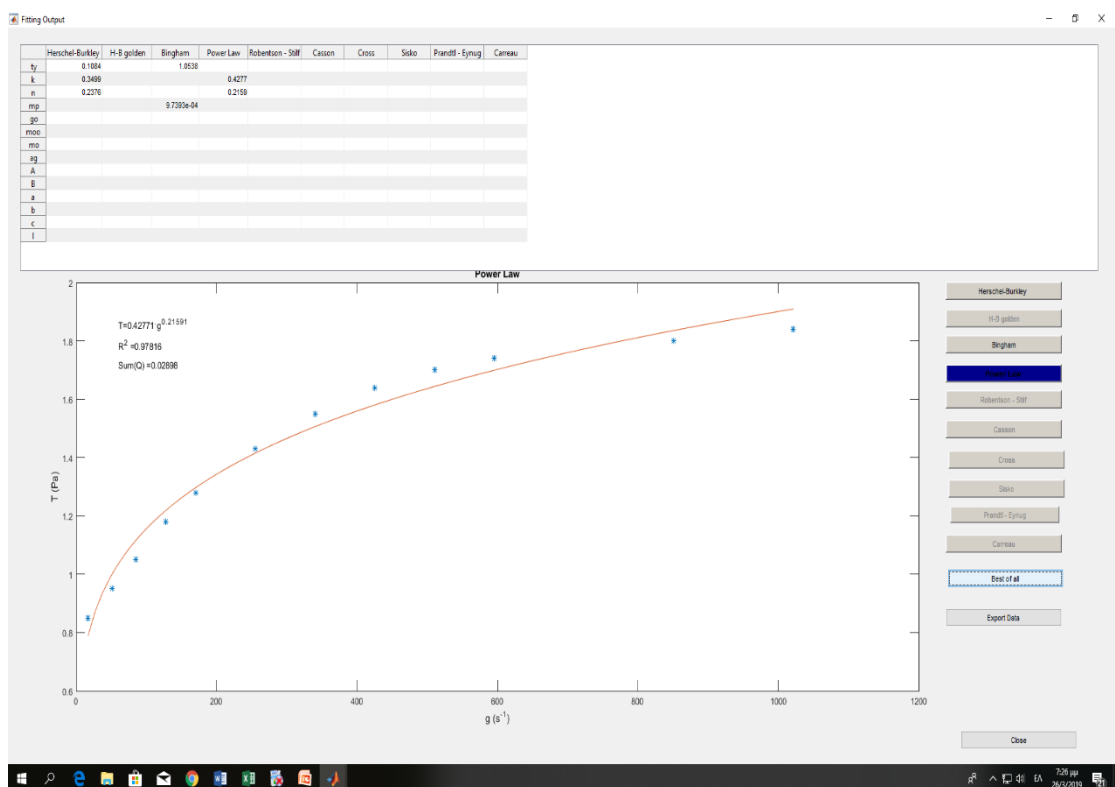
- Στιβενσίτης 230 °C



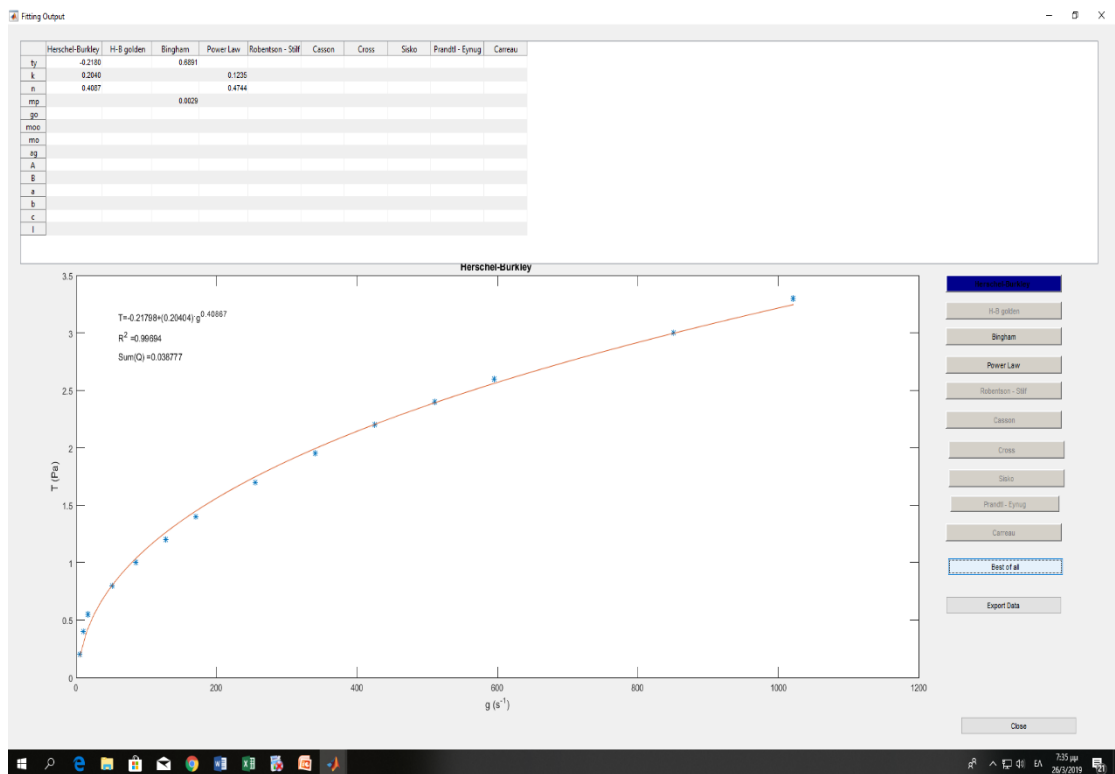
- Ελληνικός σεπιόλιθος 25 °C



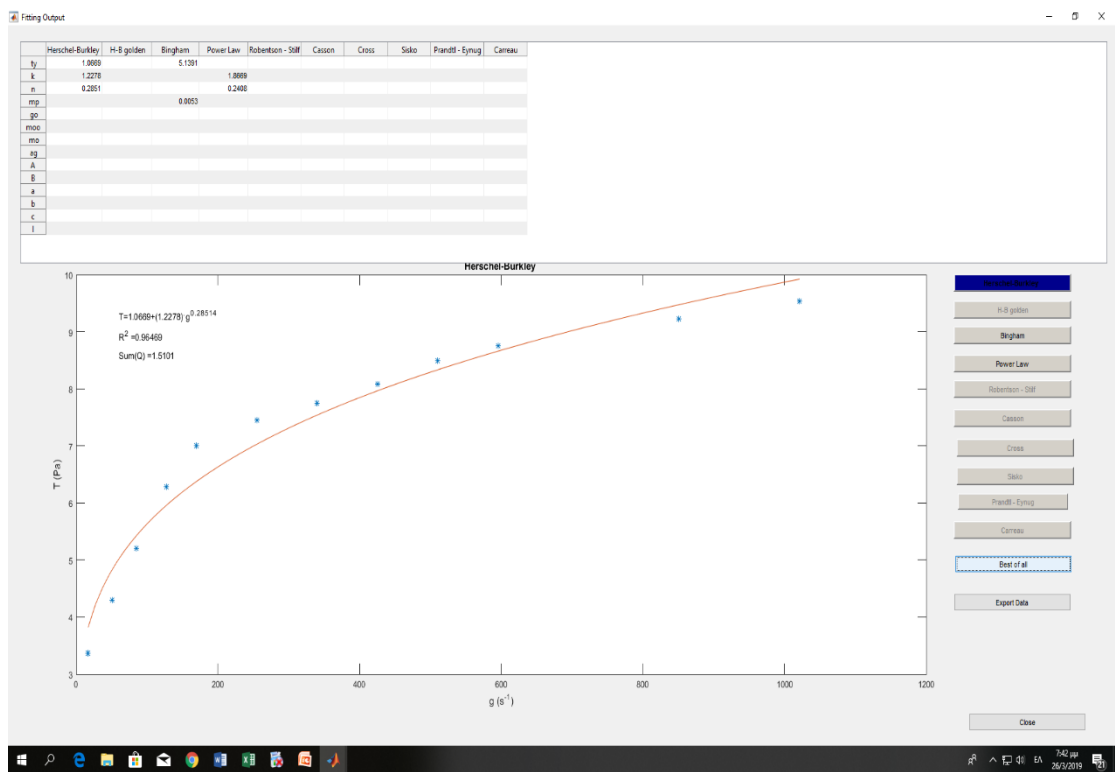
- Ελληνικός σεπιόλιθος 100 °C



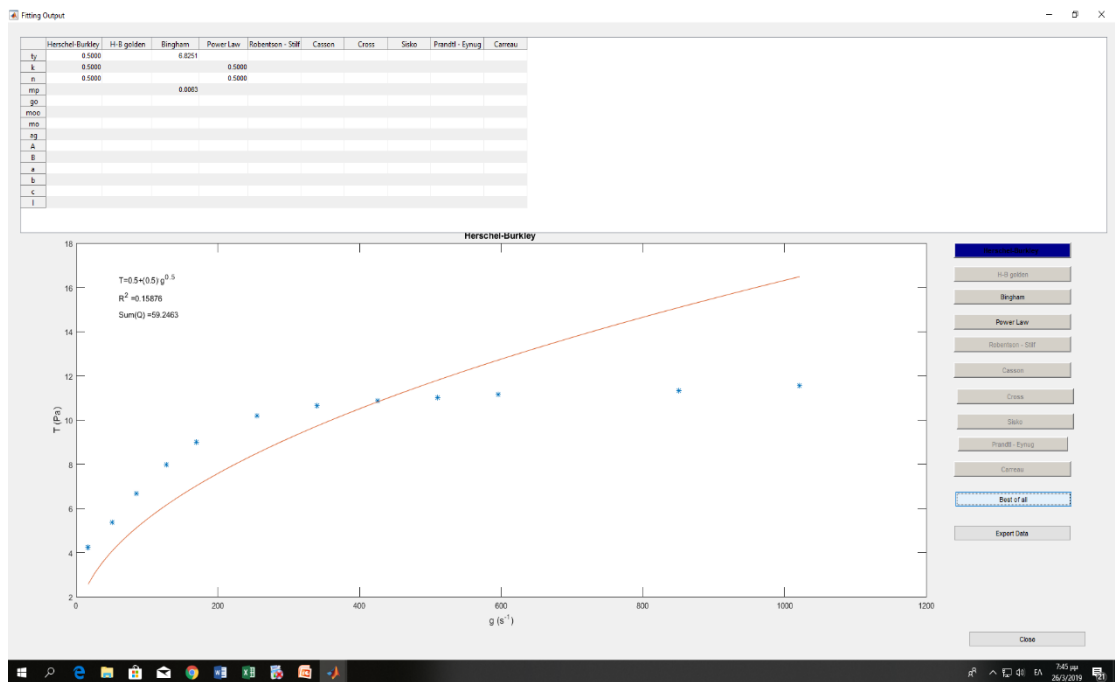
- Ελληνικός σεπιόλιθος 149 °C



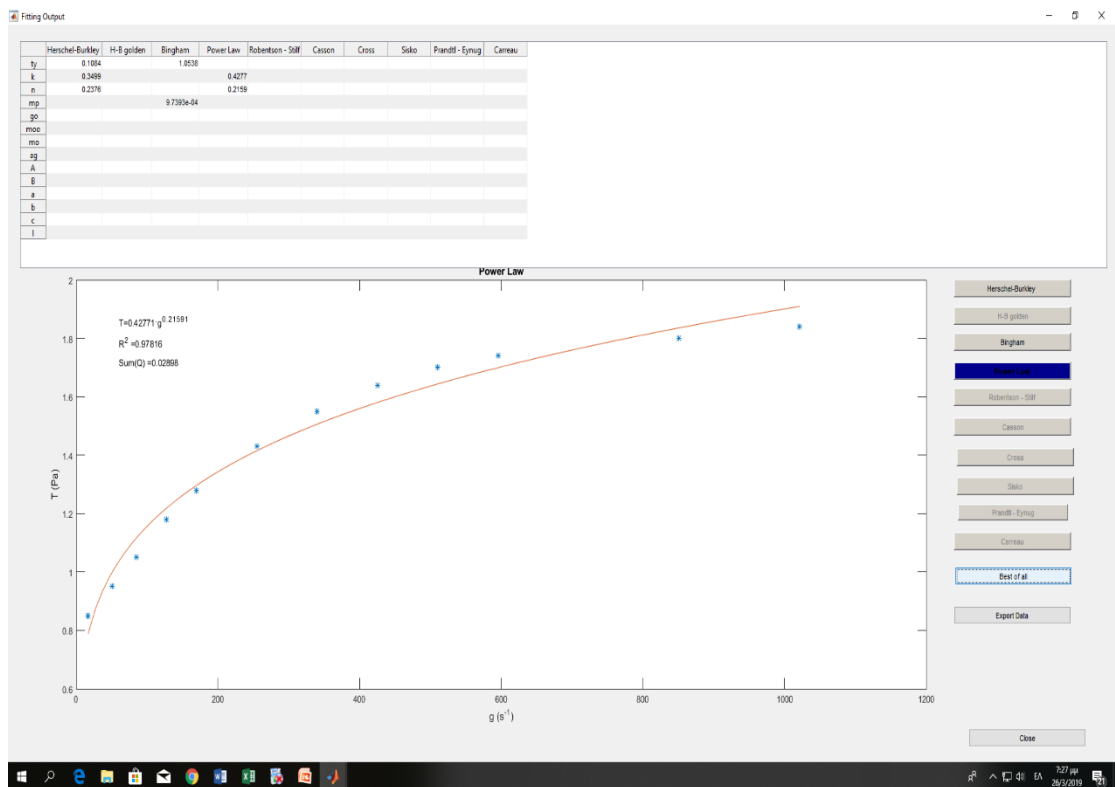
- Ελληνικός σεπιόλιθος 176 °C



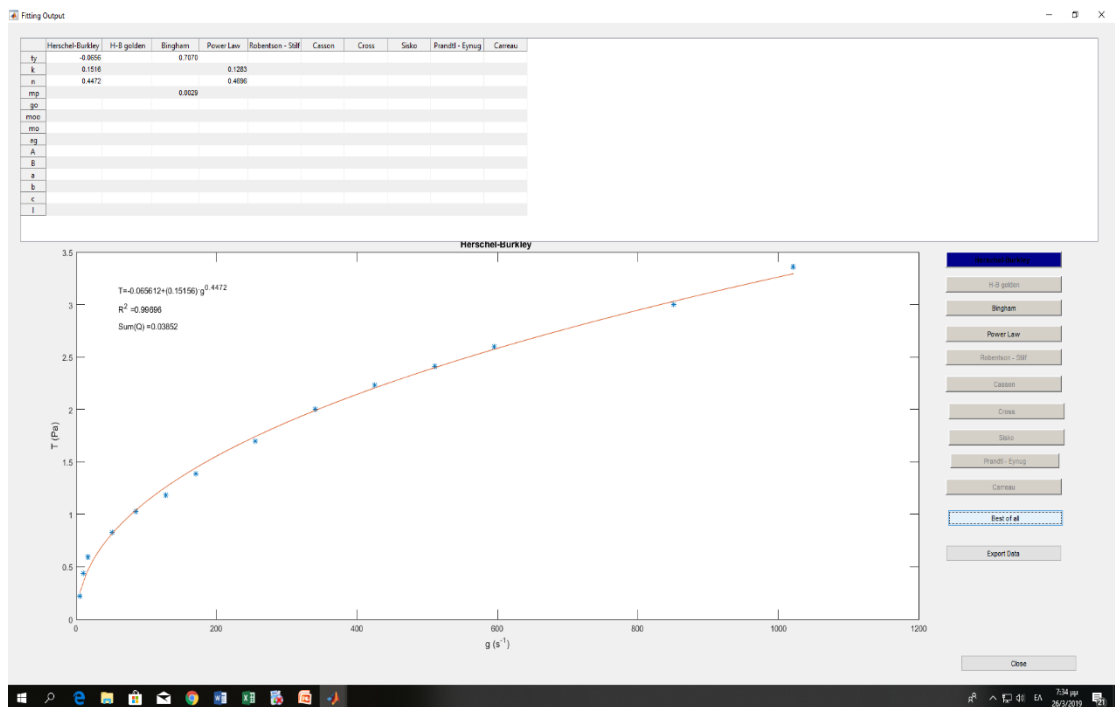
- Ελληνικός σεπιόλιθος 230 °C



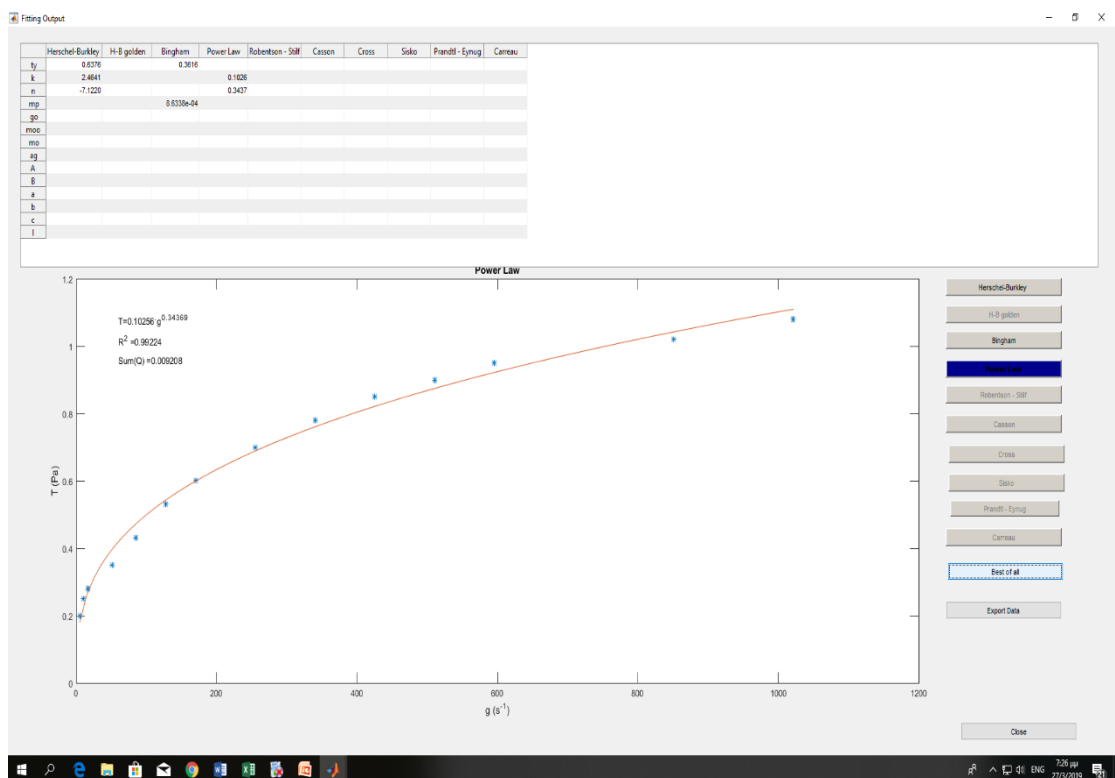
- Ελληνικός σεπιόλιθος 100 °C (επαναληπτικό)



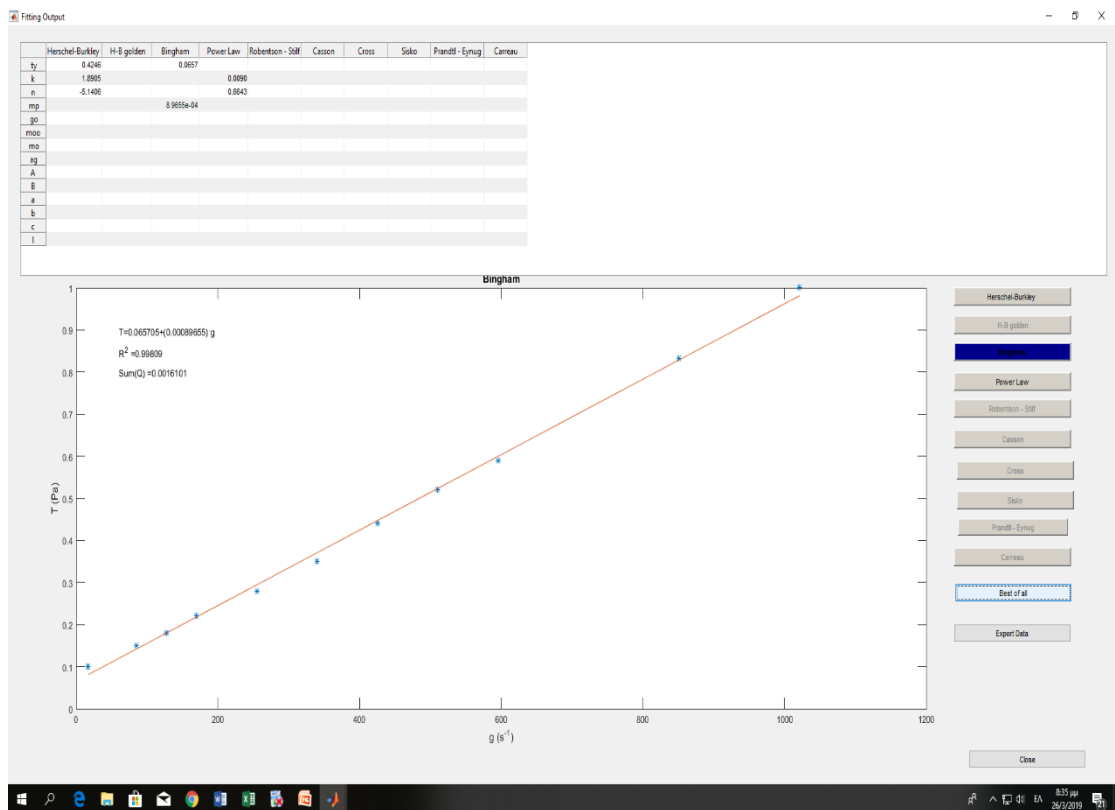
- Ελληνικός σεπιόλιθος 149 °C (επαναληπτικό)



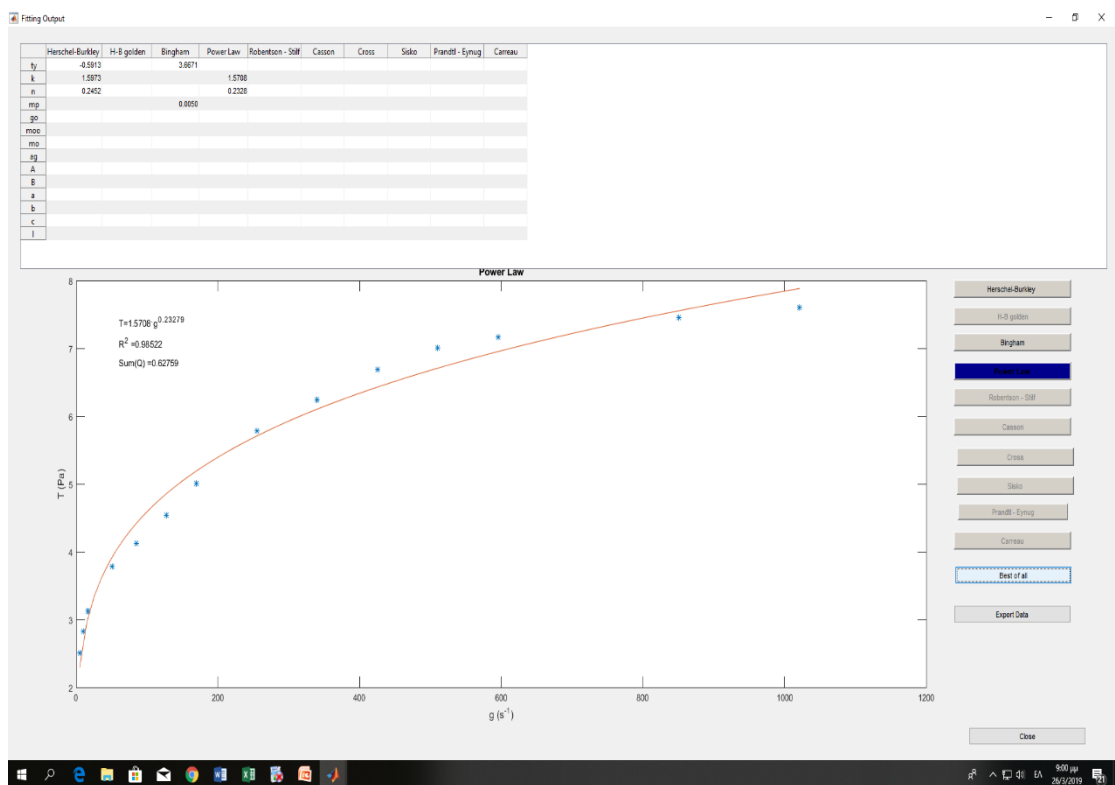
- Ισπανικός σεπιόλιθος 25 °C



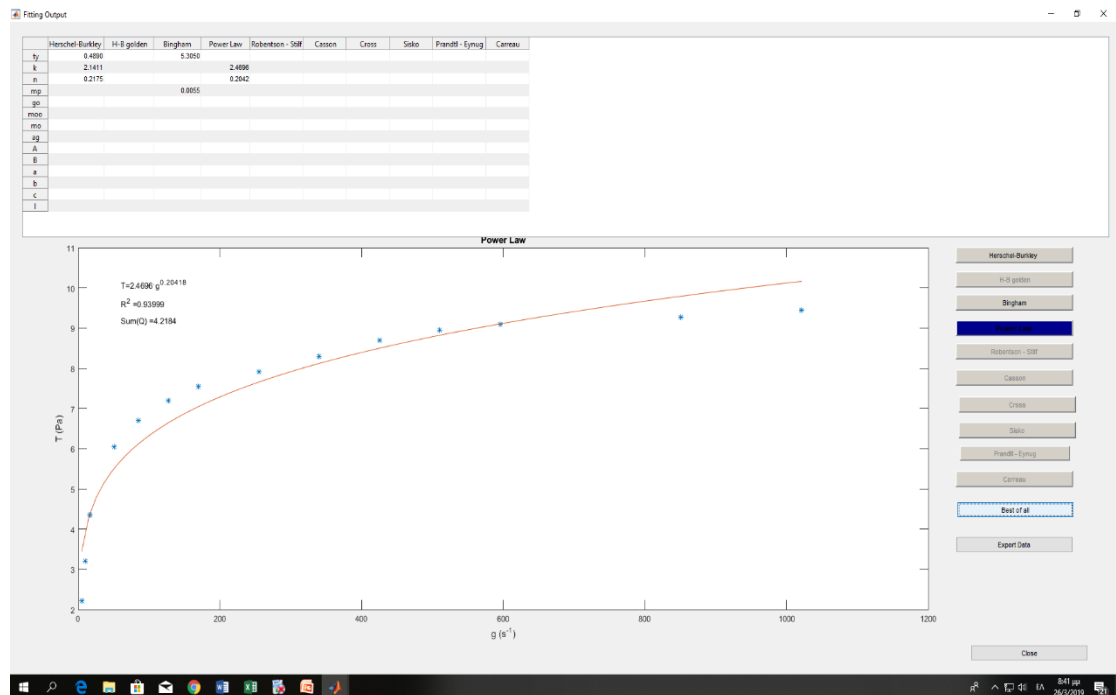
- Ισπανικός σεπιόλιθος 100 °C



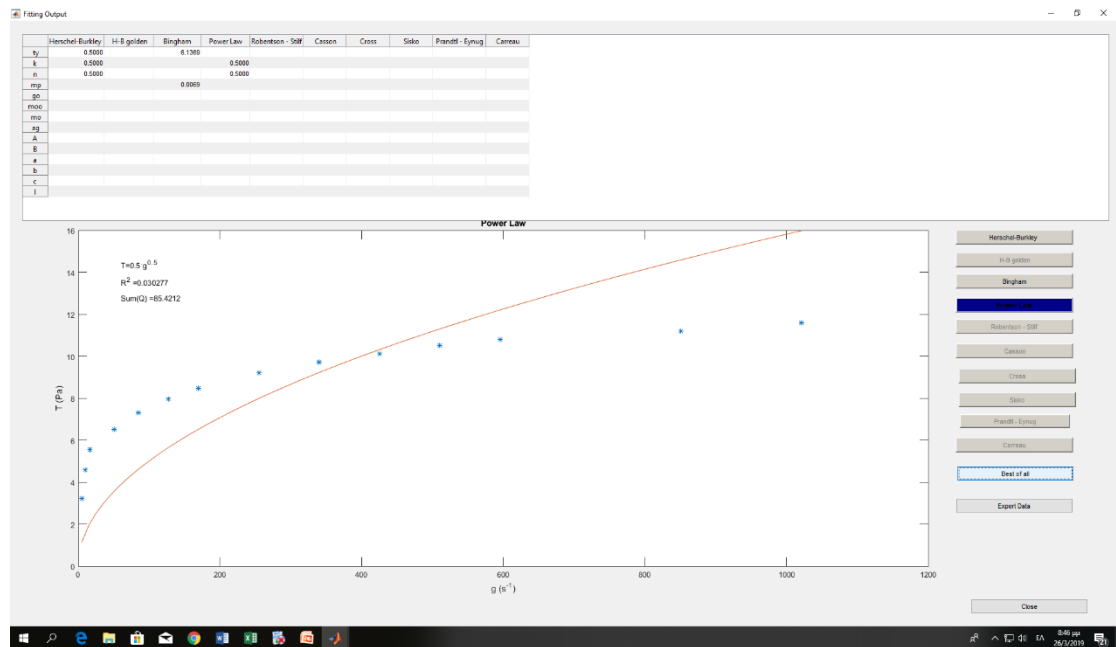
- Ισπανικός σεπιόλιθος 149 °C



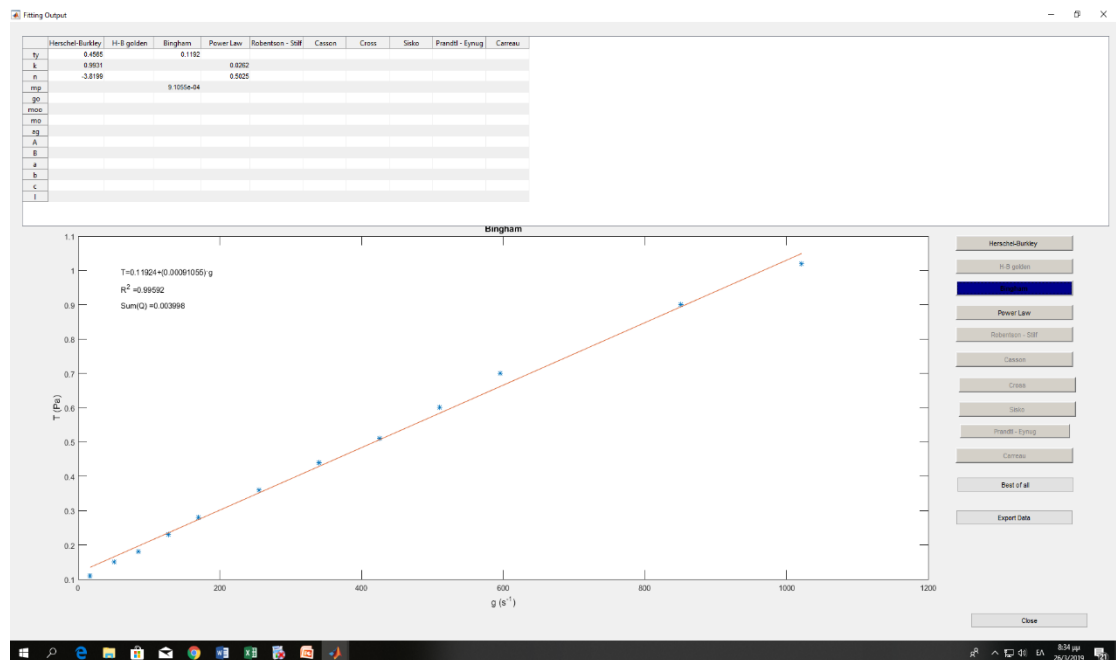
- Ισπανικός σεπιόλιθος 176 °C



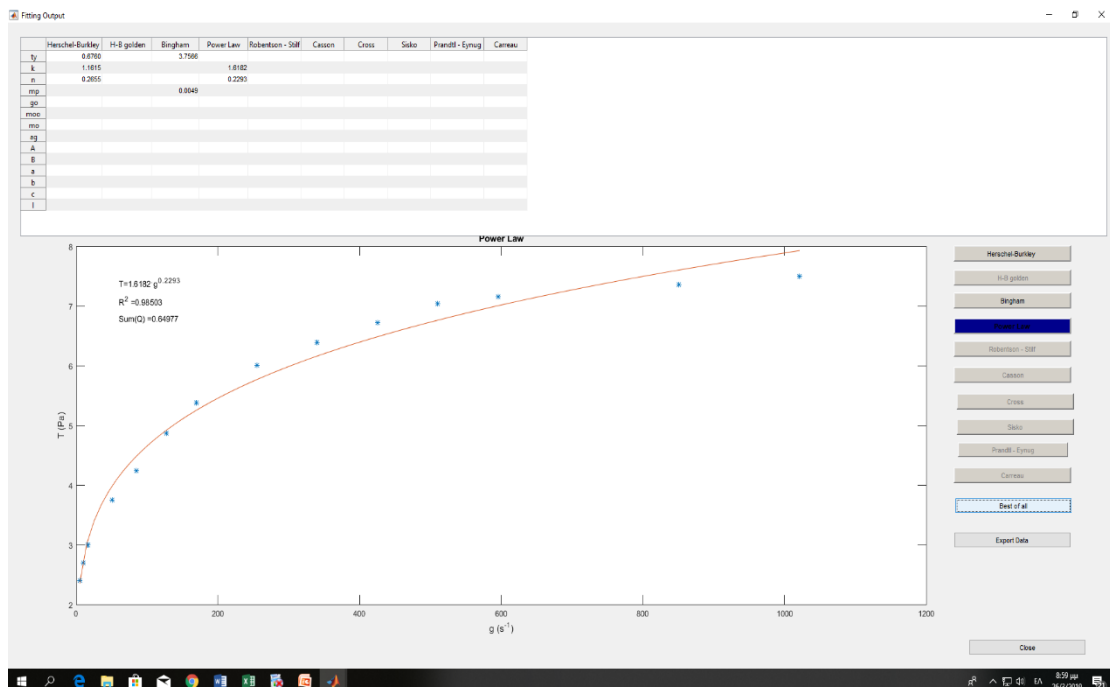
- Ισπανικός σεπιόλιθος 230 °C



- Ισπανικός σεπιόλιθος 100 °C (επαναληπτικό)



- Ισπανικός σεπιόλιθος 149 °C (επαναληπτικό)



Παράρτημα Β

Θεωρία σφαλμάτων πειραματικών μετρήσεων

Κάθε πειραματική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει τη λήψη μετρήσεων, όπως συνέβη και στη παρούσα εργασία, εισάγεται η έννοια του πειραματικού σφάλματος. Ως πειραματικό σφάλμα ορίζεται η αναπόφευκτη, αριθμητικά εκφρασμένη, έλλειψη ακρίβειας που υπάρχει στην εκάστοτε μέτρηση ενός μεγέθους, σε κάθε πειραματική διαδικασία. Με απλούστερα λόγια, είναι η διαφορά της πειραματικής τιμής από την πραγματική. Τα σφάλματα αυτά είναι αποτέλεσμα των κατασκευαστικών ατελειών των οργάνων, καθώς και των μεθόδων που ακολουθήθηκαν από τον πειραματιστή. Επίσης, μπορεί να οφείλονται σε παράγοντες, οι οποίοι είναι αδύνατο να αποφευχθούν, ανεξαρτήτως από την ακρίβεια του οργάνου και την ικανότητα του πειραματιστή. Για το διαχωρισμό των προαναφερθέντων, εισάγονται οι έννοιες του συστηματικού και του τυχαίου σφάλματος.

Ως **συστηματικά**, ορίζονται τα σφάλματα, τα οποία σχετίζονται με λάθη του πειραματιστή κατά την εκτέλεση του πειράματος. Στη κατηγορία αυτή, συγκαταλέγονται και οι αδυναμίες των μεθόδων που ακολουθήθηκαν, τα σφάλματα των πειραματικών οργάνων, ακόμα και οι παραδοχές που έγιναν για λόγους ευκολίας. Επιπλέον, σημαντικό ζήτημα αποτελεί το σφάλμα ανάγνωσης του μηδενός του οργάνου. Το πρώτο οφείλεται στη λανθασμένη βαθμονόμηση του οργάνου (calibration), ενώ το δεύτερο είναι αποτέλεσμα της μη ακριβούς ανάγνωσης της μέτρησης (για αναλογικά συστήματα). Ο υπολογιστικός προσδιορισμός των σφαλμάτων αυτών, αποτελεί μια απαιτητική διαδικασία, η οποία πραγματοποιείται πειραματικά. Αυτής της κατηγορίας τα σφάλματα είναι συνήθως σταθερά, ενώ μπορεί να μεταβάλλονται περιοδικά, ακολουθώντας κανονική κατανομή. Για την αποφυγή τους, είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψιν οι εξής παράγοντες:

- Σωστή λειτουργία και βαθμονόμηση των οργάνων, η οποία επιτυγχάνεται ιδανικά με σύγκριση με πρότυπα όργανα αναφοράς.
- Κατανόηση της θεωρίας του πειράματος και εμπειρία στην εκτέλεσή του.
- Προσεκτική εκτέλεση του πειράματος, ακολουθώντας πιστά την προκαθορισμένη πειραματική διαδικασία.
- Προσεκτική ανάγνωση των υποδιαίρεσεων του μετρητή του οργάνου.

Η δεύτερη, κύρια κατηγορία σφαλμάτων, σχετίζεται με παράγοντες, οι οποίοι είναι απρόβλεπτοι και μεταβάλλονται με το χρόνο ακανόνιστα. Τα **τυχαία** σφάλματα, όπως ονομάζονται, έχουν ίση πιθανότητα να υπερεκτιμούν (θετικά) ή να υποτιμούν τη πειραματική μέτρηση (αρνητικά). Επιπλέον, άλλη κύρια ιδιότητά τους, είναι ότι υπάρχει αυξημένη πιθανότητα να προκαλέσουν μικρή απόκλιση από την πραγματική τιμή της μέτρησης, σε σχέση με την πιθανότητα να οδηγήσουν σε μεγάλη απόκλιση αυτής. Τα παραπάνω γνωρίσματα, δίνουν το πλεονέκτημα στον πειραματιστή, να περιορίσει την αβεβαιότητα, παίρνοντας όσο το δυνατόν μεγαλύτερο αριθμό μετρήσεων. Με τον τρόπο αυτό, τα σφάλματα, κατά μέσο όρον, αλληλοαναιρούνται. Μάλιστα όσο μεγαλύτερος ο αριθμός των μετρήσεων, τόσο μικρότερο θα είναι το σφάλμα που οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν πολλές πειραματικές διαδικασίες τόσο για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, όσο και για το προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων τους. Ιδιαίτερα το κομμάτι της ρεολογίας, απαιτούσε μεγαλύτερη συμμετοχή από το πειραματιστή με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα εισαγωγής συστηματικού σφάλματος.

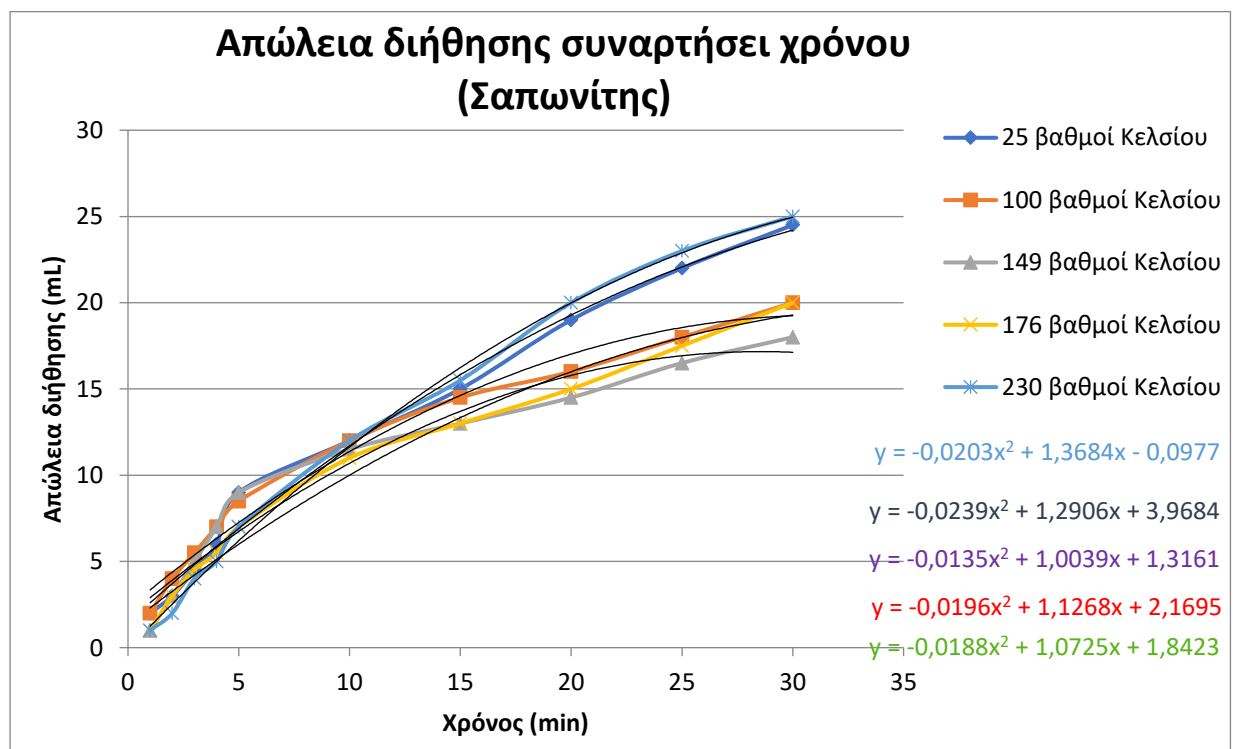
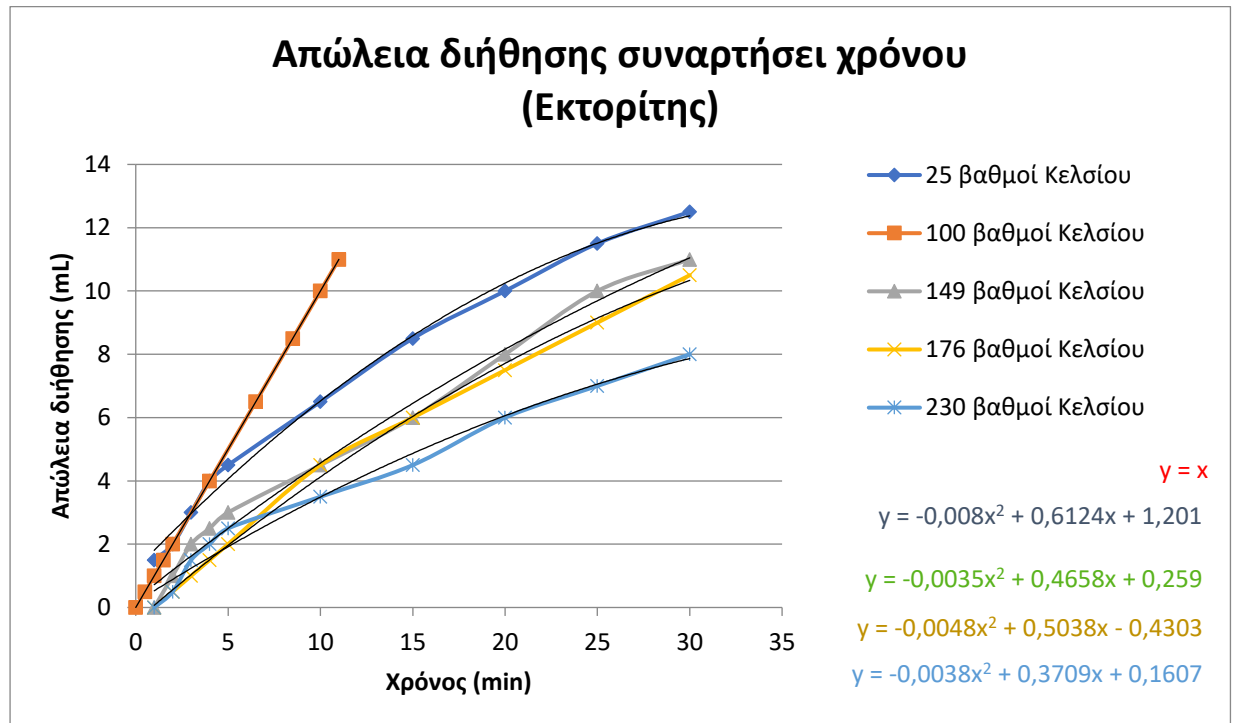
Ο αντίκτυπος των συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων φαίνεται στα ρεογράμματα του λογισμικού Best Fitting (Παράρτημα Α), όπου υπάρχει μια αρκετά μεγάλη απόκλιση των μετρήσεων από τη πρότυπη καμπύλη του εκάστοτε ρεολογικού μοντέλου. Επιπλέον, φαίνεται και στην ανάλυση σφάλματος των ρεογραμμάτων, όπου υπάρχει, σε όλα τα δείγματα, μια διακύμανση των ενδεικνυόμενων τιμών της διατμητικής τάσης. Αντιθέτως, το σφάλμα που υπολογίστηκε, μέσω του Best Fitting (R^2), ήταν πάντοτε μικρότερο της μονάδας. Αυτό καθιστά τις μετρήσεις αρκετά αξιόπιστες. Η απόκλιση, οφείλεται ως ένα βαθμό, σε σφάλματα κατά την παρασκευή των αιωρημάτων. Πιο συγκεκριμένα η ζύγιση του ξηρού υλικού και της καυστικής σόδας, πραγματοποιήθηκε σε ζυγό ακριβείας του εργαστηρίου. Σε όλα τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν, το τελευταίο δεκαδικό ψηφίο του ζυγού μεταβαλλόταν κατά μία με δύο μονάδες. Συνεπώς, η ποσότητα του στερεού στα αιωρήματα πάντα διέφερε σε μικρό βαθμό. Το ίδιο συνέβη και στη μέτρηση των 200 mL του απιονισμένου νερού, που χρησιμοποιήθηκε για τη διασπορά του στερεού, με ογκομετρικό σωλήνα των 100 mL (ακρίβεια ± 0.1 mL).

Άλλα συστηματικά σφάλματα που αφορούν τα πειράματα της διήθησης και της μέτρησης pH των πολφών, σχετίζονται αντίστοιχα με την ανάγνωση και σταθεροποίηση της ένδειξης της απαιτούμενης πίεσης στο δοχείο διήθησης και στη σωστή βαθμονόμηση του πεχάμετρου.

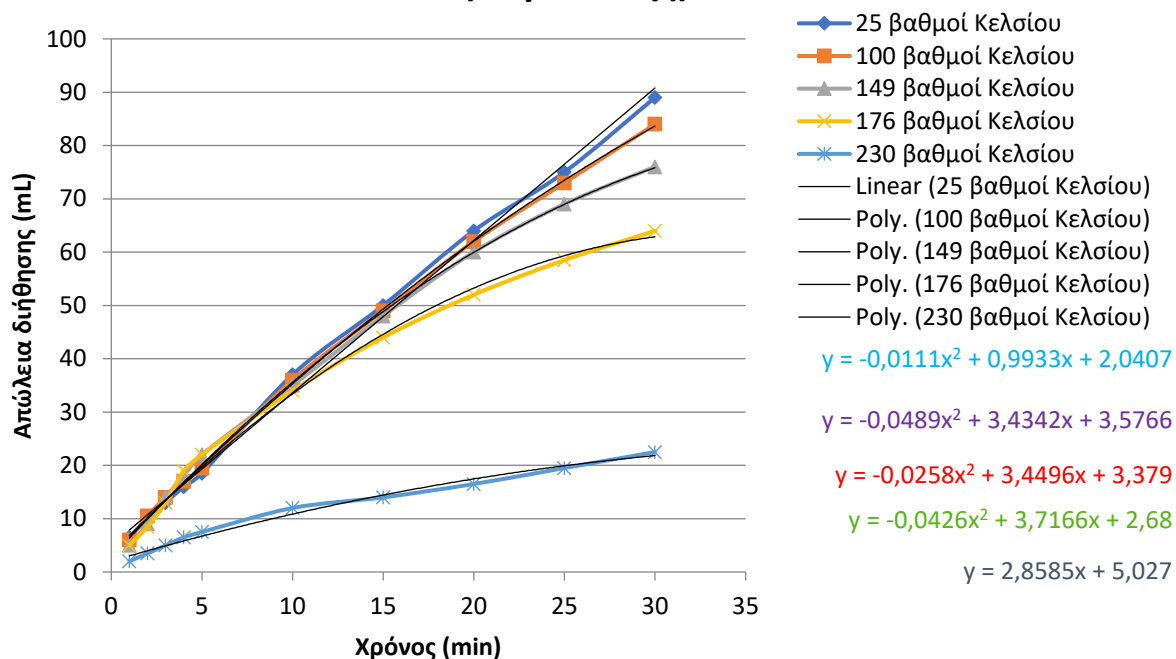
Σπουδαίο ρόλο σε πιθανές αποκλίσεις, διαδραματίζουν τα ίδια τα υλικά. Ο σημαντικότερος παράγοντας είναι, η φυσική προέλευση των αργίλων. Όπως φαίνεται και στο χαρακτηρισμό τους, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν περιέχουν προσμίξεις, οι οποίες επηρεάζουν σε κάποιο βαθμό τη ρεολογική συμπεριφορά του αιωρήματος, με αποτέλεσμα την απόκλιση από τα ρεολογικά μοντέλα. Εκτός από ορυκτολογικές προσμίξεις, σπουδαίο παράγοντα αποτελεί και η διακύμανση της κοκκομετρίας του εκάστοτε δείγματος. Λόγω της χρήσης ανάλογου κοσκίνου, είναι δεδομένο ότι το μέγεθος κόκκων δε ξεπερνάει τα 75μm., Παρόλα αυτά, υπάρχει κοκκομετρική διαβάθμιση (κυρίως εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό), η οποία επηρεάζει τη διασπορά και συνεπώς τη ρεολογική συμπεριφορά του πολφού, η οποία δε θα συμβαδίζει με τα εξιδανικευμένα ρεολογικά μοντέλα.

Παράρτημα Γ

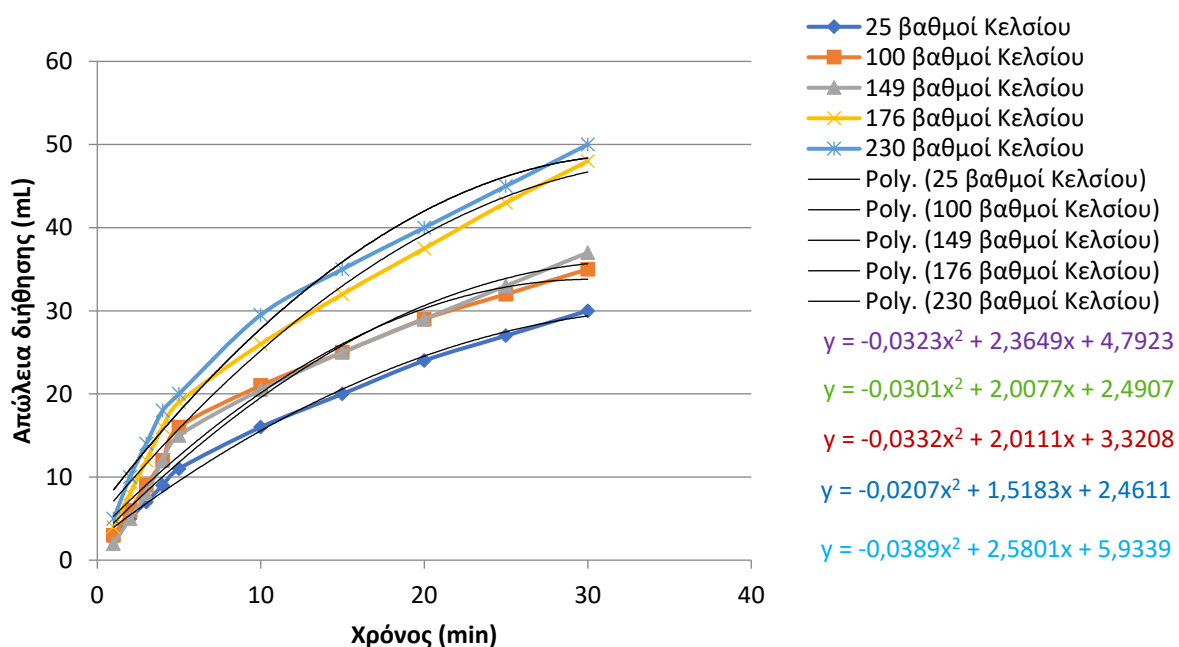
Διαγράμματα απώλειας διήθησης συναρτήσει του χρόνου διήθησης

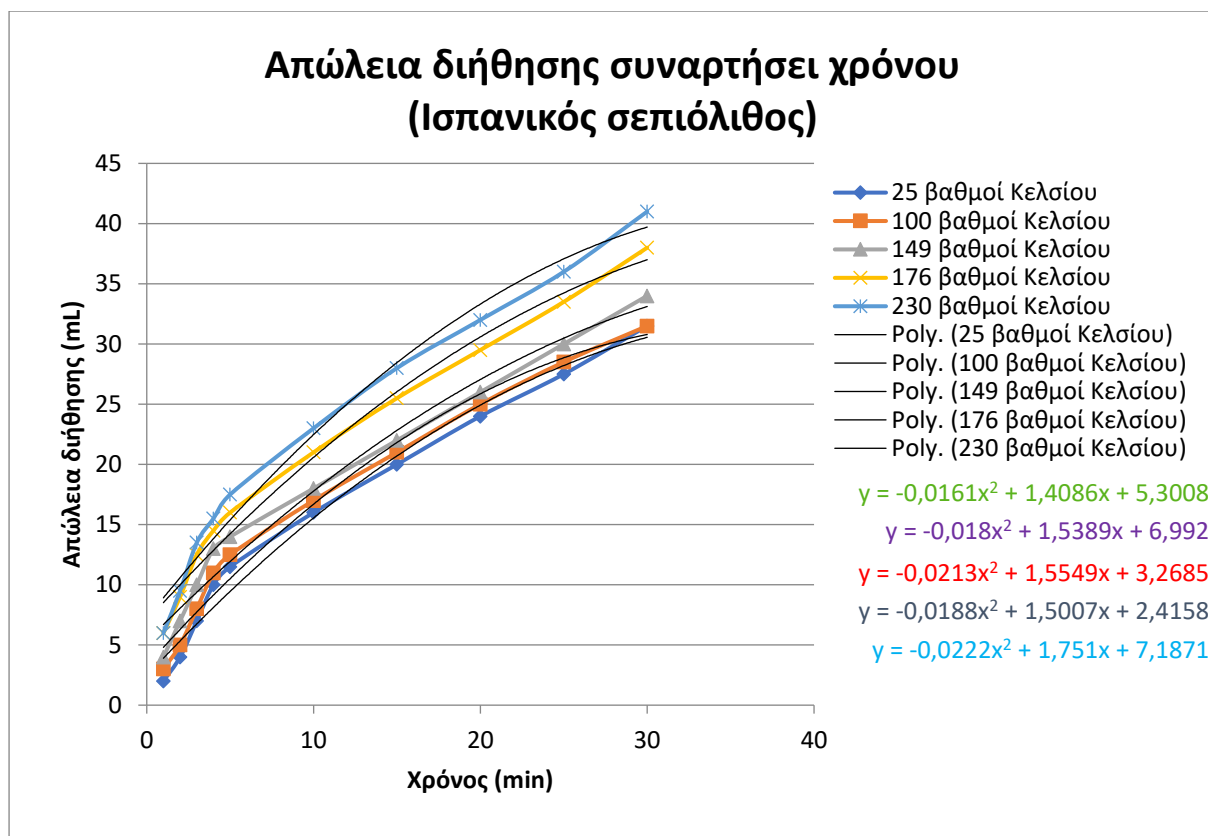


Απώλεια διήθησης συναρτήσει χρόνου (Στιβενσίτης)



Απώλεια διήθησης συναρτήσει χρόνου (Ελληνικός σεπιόλιθος)



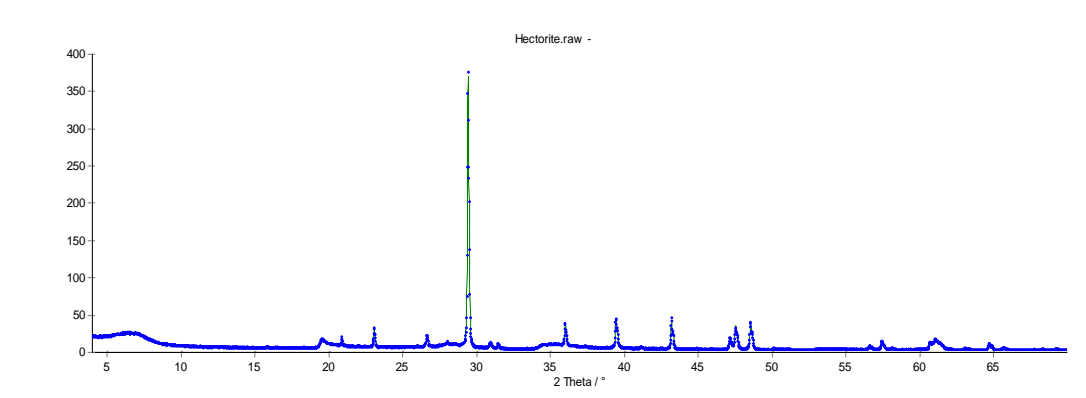


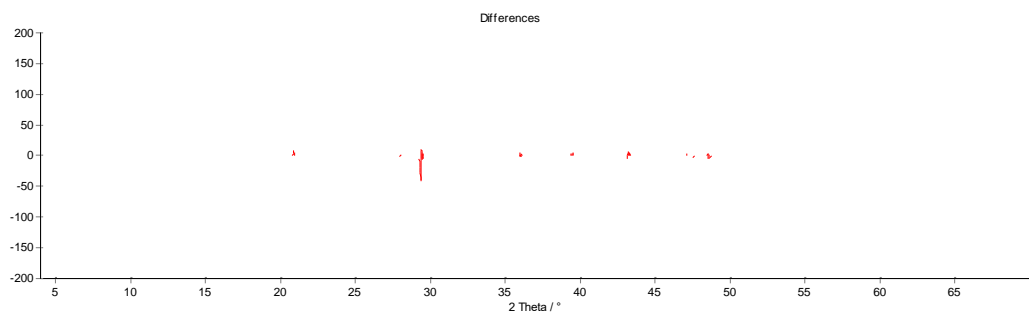
Παράρτημα Δ

Διαγράμματα ποσοτικής ανάλυσης ορυκτολογικών φάσεων από το λογισμικό AutoQuan.

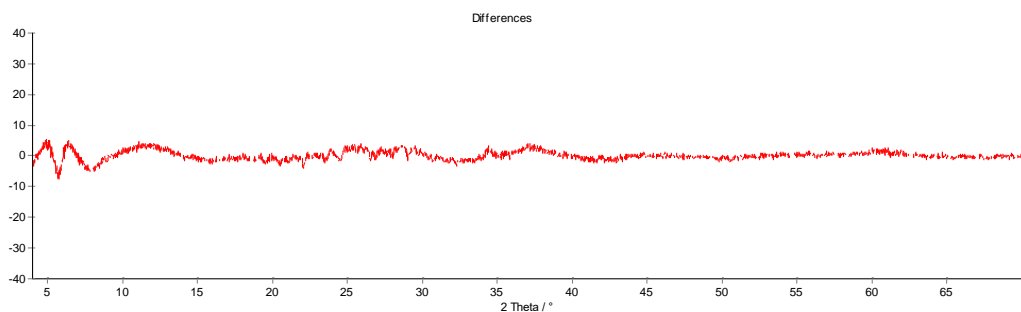
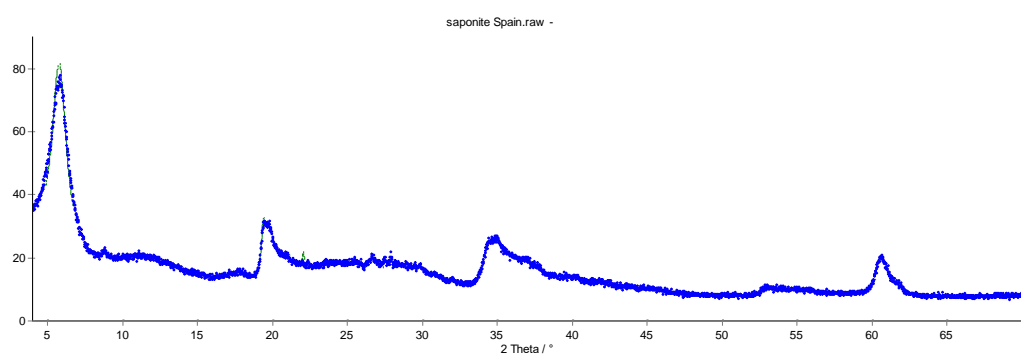
Παρακάτω παρατίθενται τα ποσοτικά διαγράμματα ορυκτολογικών φάσεων, όπως προέκυψαν από το εν λόγω λογισμικό. Επίσης επισυνάπτονται και τα διαγράμματα του σφάλματος της ποσοτικής ανάλυσης

✓ Εκτορίτης

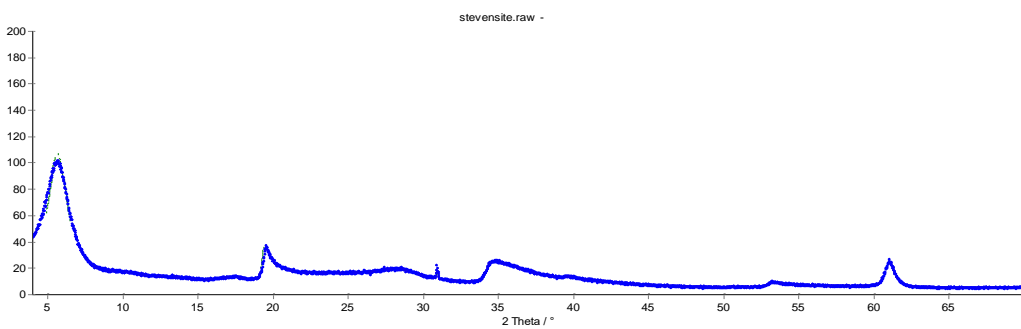


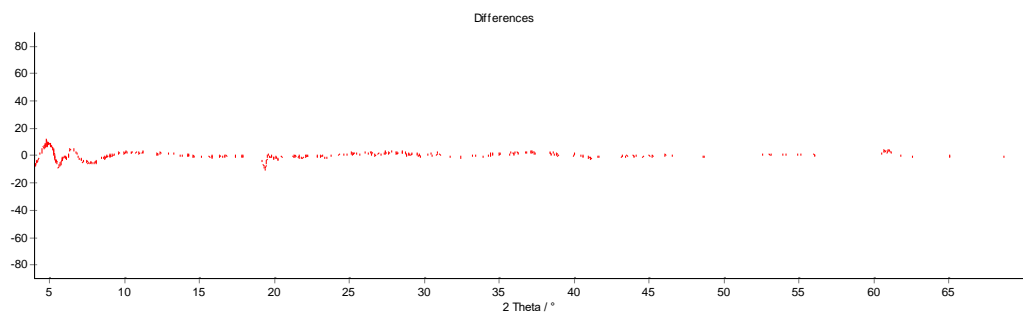


✓ Σαπωνίτης



✓ Στιβενσίτης





✓ Ελληνικός σεπιόλιθος

