

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΦΩΝ ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ ΚΑΙ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΣΕ  
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

ΓΙΩΡΓΟΣ ΒΛΑΧΟΣ



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ  
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ (ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ-ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΑΡΙΝΑΚΗΣ (ΕΔΙΠ)  
Δρ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΘΕΟΦΙΛΟΥ (ΓΕΩΕΛΛΑΣ)

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

## **Περιεχόμενα**

Περίληψη .....	1
Εισαγωγή .....	2

## **Κεφάλαιο 1 °: Ο μπεντονίτης ο παλυγορσκίτης και οι ιδιότητες τους**

1.1.1 Παλυγορσκίτης.....	3
1.1.2 Γένεση παλυγορσκίτη.....	3
1.1.3 Κοιτάσματα παλυγορσκίτη.....	4
1.1.4 Αποθέματα και εξόρυξη.....	5
1.1.5 Η κατεργασία για τις διάφορες εφαρμογές.....	5
1.1.6 Χρήσεις του παλυγορσκίτη.....	6
1.2.1 Μπεντονίτης.....	6
1.2.2 Η γένεση του μπεντονίτη.....	7
1.2.3 Ιδιότητες και χρήσεις μπεντονίτη.....	8
1.2.4 Κοιτάσματα και εξόρυξη.....	8
1.3.1 Ο σμεκτίτης και η δομή του.....	9
1.3.2 Αλκαλική ενεργοποίηση.....	10

## **Κεφάλαιο 2 °: Εισαγωγή στους πολφούς γεωτρήσεις και στη ρευστομηχανική**

2.1.1 Πολφοί γεωτρήσεων.....	11
2.1.2 Πολφοί σε υψηλές θερμοκρασίες .....	12
2.1.3 Στάδια γεωτρήσεων σε γεωθερμικά πεδία .....	13
2.2.1 Ρευστομηχανική και ρεολογικές ιδιότητες.....	14
2.2.2 Αριθμός Reynolds.....	14
2.3.1 Νευτώνεια ρευστά.....	15
2.3.2 Μη νευτώνεια ρευστά.....	16
2.3.3 Ρεολογικά μοντέλα.....	16

## **Κεφάλαιο 3 °: Περιγραφή πειραματικής μεθοδολογίας**

3.1.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) .....	19
3.1.2 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) .....	20
3.1.3 Απώλεια πύρωσης (LOI) .....	20
3.2.1 Προετοιμασία Πολφού.....	21
3.2.2 Φιλτρόπρεσσα –Απώλεια διήθησης (LPLT).....	22

3.2.3 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης- συγκέντρωση ιόντων $[Mg^{+2}]$ και $[Na^{+}]$ .....	23
---	----

#### **Κεφάλαιο 4° :Πειραματικά αποτελέσματα και χαρακτηρισμού των δειγμάτων**

4.1.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).....	24
4.2.1 Αποτελέσματα μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF).....	25

#### **Κεφάλαιο 5° :Αποτελέσματα ρεολογίας των αργιλικών δειγμάτων**

5.1.1 Ρεογράμματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	27
5.1.2 Σφάλματα ρεογραμμάτων αρχικών και επαναληπτικών τιμών.....	30
5.2.1 Φαινομενικό και πλαστικό ιξώδες δειγμάτων.....	34
5.2.2 Τάση διολίσθησης και ρεολογικά μοντέλα.....	38
5.3.1 Αποτελέσματα πειραμάτων διήθησης.....	40
5.3.2 Χημική ανάλυση σε ιόντα και μετρήσεις pH.....	43

#### **Κεφάλαιο °6 : Γενικά συμπεράσματα – συζήτηση**

6.1 Γενικά συμπεράσματα.....	46
6.2 Προτάσεις.....	47

Βιβλιογραφία.....	48
-------------------	----

Παράρτημα Α.....	50
------------------	----

Παράρτημα Β.....	65
------------------	----

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας υλοποιήθηκε στα εργαστήρια ρευστομηχανικής και τεχνικής γεωτρήσεων καθώς και στο εργαστήριο πετρολογίας και οικονομικής γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες αργιλικών πολφών έπειτα από ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε και χαρακτηρισμός μέσω των ορυκτολογικών αναλύσεων τους.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα από όλα θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για τη υποστήριξή του, την πολύτιμη βοήθειά του και την καθοδήγηση του στην άντληση πληροφοριών καθώς και την καλή συνεργασία στην εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δημήτριο Μαρινάκη για την πολύτιμη βοήθειά του και το χρόνο που αφιέρωσε στο εργαστήριο Ρευστομηχανικής και Τεχνικής Γεωτρήσεων και για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή όπως επίσης τον Δρ. Νικόλαο Θεοφίλου από την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ για την συνεισφορά των δειγμάτων και την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους επιστημονικούς συνεργάτες κ. Παγώνα Μακρή, κ. Ροτόντο Πάολα τον κ. Αντώνη Στρατάκη και την Επικ. Καθηγήτρια κ. Δέσποινα Πεντάρη για την ανεκτίμητη βοήθεια τους και την υπομονή που έδειξαν προκειμένου να ολοκληρωθούν με επιτυχία οι πειραματικές δοκιμές.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδερφό μου αφιερώνοντας τους την εργασία μου για την αμέτρητη στήριξή τους τόσο σε ψυχικό όσο και σε υλικό επίπεδο καθώς και τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους, καθόλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής, σε όλες τις εύκολες και δύσκολες στιγμές μου.

## Περίληψη

Οι άργιλοι και περισσότερο οι σμεκτίτες κύρια ορυκτά των μπεντονιτών, λόγω της κοκκομετρίας τους και της δομής που παρουσιάζουν οι κρύσταλλοί τους καταφέρνουν σε ικανοποιητικό βαθμό να σχηματίζουν παχύρρευστους πολφούς. Μελετώντας τα χαρακτηριστικά των αργίλων και τη δομή τους μπορεί να ερμηνευτεί η ρεολογική τους συμπεριφορά η οποία αποκλίνει σημαντικά από τη νευτώνεια συμπεριφορά. Η ρεολογική συμπεριφορά των αργιλικών πολφών είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα η οποία λαμβάνεται υπόψη στις γεωτρήσεις πετρελαίου. Η επιλογή των αργίλων γίνεται με βάση τη γεωλογία της περιοχής, το βάθος διάτρησης καθώς και την αλατότητα του νερού. Παράλληλα το επιλεχθέν ρευστό θα πρέπει να ψύχει και να λιπαίνει το κοπτικό άκρο της γεώτρησης και να στεγανοποιεί τα τοιχώματα της. Η τεχνολογική ανάπτυξη έχει επιτρέψει την εκμετάλλευση κοιτασμάτων πετρελαίου που κάποτε θεωρούνταν απρόσιτα σε μεγάλα βάθη. Οι θερμοκρασίες αυξάνονται όσο αυξάνεται το βάθος έτσι για να γίνουν τα κοιτάσματα αξιοποιήσιμα απαιτείται η παραγωγή πολφών ικανών ώστε να ανταπεξέλθουν σε τέτοια ακραία περιβάλλοντα. Οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι αρκετοί και περίπλοκοι και για αυτό δεν έχει κατανοηθεί σε βάθος η συμπεριφορά τους. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρεις άργιλοι, νοντρονίτης, παλυγορσκίτης και ένας μπεντονίτης που αποτελεί εμπορικό προϊόν με όνομα Zenith. Προσδιορίστηκαν η ορυκτολογική και η χημική σύσταση των υλικών με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF) αντίστοιχα. Επίσης μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά των αργίλων κατά την ωρίμανσή τους σε ένα εύρος θερμοκρασιών σύμφωνα με τα πρότυπα του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (API 13A), χωρίς προσθήκη αλάτος και με προσθήκη 2M NaCl. Τέλος προσδιορίστηκε στους πολφούς η συγκέντρωση Na και Mg με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Οι πολφοί παρασκευάστηκαν με συγκέντρωση 5 % κατά βάρος σε στερεά, τοποθετήθηκαν σε κελιά για δυναμική ωρίμανση σε διάφορες θερμοκρασίες από 25°C (ελάχιστη) έως 230°C (μέγιστη). Στη συνέχεια μετρήθηκε το ιξώδες σε ιξωδόμετρο GRACE 3500 και προσδιορίστηκαν οι διηθητικές ικανότητες τους σε φιλτράρες χαμηλής πίεσης (7atm). Οι δοκιμές έδειξαν ότι υπάρχουν σημαντικές μεταβολές σε διάφορες παραμέτρους των πολφών με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα το ιξώδες με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώθηκε για τον παλυγορσκίτη και τον νοντρονίτη ενώ στο μπεντονίτη zenith παρουσίασε μία αύξηση μέχρι τη θερμοκρασία των 149 °C και στη συνέχεια κατέρρευσε. Το ιξώδες των πολφών με προσθήκη 2M NaCl ήταν αρκετά μειωμένο καθώς ο συνδυασμός των Na-αλάτων με την αύξηση της θερμοκρασίας υποβαθμίζει τη ρεολογική του συμπεριφορά. Επίσης η απώλεια διήθησης αυξήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας στο μπεντονίτη zenith ενώ στον παλυγορσκίτη ήταν μέγιστη στους 149°C. Τέλος ο νοντρονίτης παρουσίασε στους 230 °C μέγιστη απώλεια διήθησης. Η απώλεια διήθησης των πολφών με προσθήκη 2M NaCl ήταν πολύ μεγαλύτερη φτάνοντας τα 120 mL στα δείγματα του νοντρονίτη και του zenith. Τέλος η συγκέντρωση του  $Mg^{+2}$  στα διηθήματα έδειξε ότι μειώθηκε με τη θερμοκρασία στα δείγματα του παλυγορσκίτη και του zenith ενώ στο νοντρονίτη μειώθηκε μέχρι τους 149 °C για να αυξηθεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Στα δείγματα με NaCl η συγκέντρωση του  $Mg^{+2}$  αυξήθηκε στον παλυγορσκίτη με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στα υπόλοιπα δύο δείγματα μειώθηκε. Η συγκέντρωση του Na αυξομειώθηκε στα δείγματα του παλυγορσκίτη και του zenith καταλήγοντας σχεδόν στην αρχική τιμή ενώ μικρή μείωση είχαμε στο δείγμα του νοντρονίτη.

## Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός των μεταβολών των ρεολογικών και διηθητικών ιδιοτήτων σε αργιλικούς πολφούς γεώτρησης μετά από την επίδραση διαφόρων θερμοκρασιών και ωρίμανση από 25°C έως 230°C. Για την πραγματοποίηση των γεωτρήσεων απαιτείται μία κυκλική συνεχόμενη ροή πολφού μέσα στο φρέαρ και στο εσωτερικό του στελέχους, η οποία να επιλύει μία σειρά προβλημάτων. Επομένως η έκθεση των πολφών σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις χρήζει αναγκαία την γνώση των ρεολογικών τους παραμέτρων η βελτίωση των οποίων τις καθιστά περισσότερο αποδοτικές. Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας από τη μελέτη όλων των παραπάνω παραγόντων, θα οδηγήσουν στο συμπέρασμα εάν οι άργιλοι αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία πετρελαίου. Η εργασία είναι χωρισμένη σε κεφάλαια, τα οποία παρέχουν σταδιακά πληροφορίες για να γίνει κατανοητή η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε από το χαρακτηρισμό των αργίλων μέχρι τις αρχές τις ρευστομηχανικής. Στο Κεφάλαιο 1, γίνεται αναφορά με γενικές πληροφορίες για τις αργίλους που χρησιμοποιήθηκαν και πιο συγκεκριμένα για τη γένεση, τις ιδιότητες και τις χρήσεις αρχικά του παλυγορσκήτη και στη συνέχεια του μπεντονίτη. Στο κεφάλαιο 2 αναλύονται βασικές αρχές τις ρευστομηχανικής περιγράφονται ρεολογικά μοντέλα καθώς επίσης και πολφοί υψηλών θερμοκρασιών με τα στάδια εξόρυξης σε γεωθερμικά πηγάδια. Στο κεφάλαιο 3 γίνεται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την εξαγωγή των πειραματικών δεδομένων και των συμπερασμάτων, όπως επίσης αναλύονται, αναλυτικές συσκευές με τις οποίες λήφθηκαν οι μετρήσεις και η αρχή λειτουργίας τους. Στα κεφάλαια 4 και 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργασίας και στο κεφάλαιο 6 εξάγονται συμπεράσματα και συζητιούνται και αναλύονται τα αποτελέσματα. Στο τέλος στο παράρτημα παρατίθενται ρεογράμματα όπως προέκυψαν από το λογισμικό Best Fitting σε περιβάλλον Matlab.

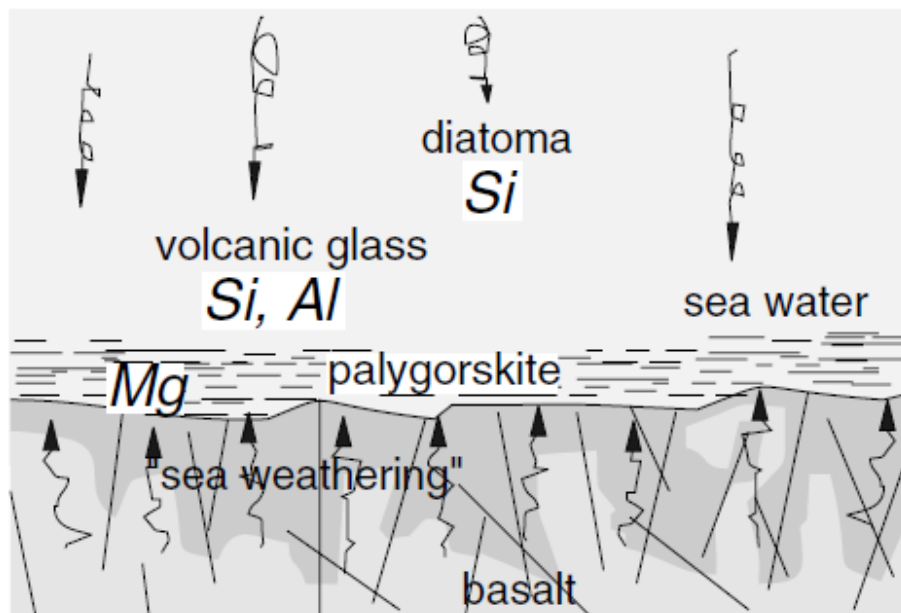
## **Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Ο μπεντονίτης ο παλυγορσκίτης και οι ιδιότητές τους**

### **1.1.1 Παλυγορσκίτης**

Ο γεωλόγος J.De Lapparent μελετούσε κάποιους αργίλους για την κατεργασία τους στην υφαντουργία σε περιοχές της βορείου Αμερικής. Εντόπισε μία άγνωστη άργιλο η οποία έλαβε το όνομα ατταπουλγίτης από τις περιοχές Attapulgis της Γεωργίας των Η.Π.Α.. Παρόμοιας δομής άργιλοι είχαν βρεθεί το 1861 στη περιοχή Palygorsk των Ουραλίων της Ρωσίας και έλαβαν το όνομα παλυγορσκίτης από εκείνη τη περιοχή. Στα επόμενα χρόνια επιβεβαιώθηκε ότι οι δύο άργιλοι ατταπουλγίτης και παλυγορσκίτης έχουν ταυτόσημες δομές και επομένως είναι συνώνυμοι όροι (Haden&Schwine, 1967). Η διεθνής επιτροπή για τη μελέτη των αργίλων, AIPEA, δεν αποδέχεται τον όρο ατταπουλγίτης. Ο παλυγορσκίτης αποτελεί ένα αργιλικό ορυκτό υψίστης σημασίας καθώς έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία που οφείλεται κυρίως στην πολύ μεγάλη ειδική του επιφάνεια και το πορώδες του. Είναι μαγνησιούχο αργιλοπυριτικό ορυκτό με διοκταεδρική δομή και συγκεκριμένα με δομή οκταεδρικής στοιβάδας ανάμεσα σε δύο τετραεδρικές στιβάδες. Ο παλυγορσκίτης παρουσιάζει ποικιλία ως προς τη γένεσή του και απαντάται σε θαλάσσια ή λιμναία περιβάλλοντα καθώς και σε περιβάλλοντα πυριγενών πετρωμάτων (Λύτρα Σοφία 2016, Χρηστίδης Γεώργιος- Β.Ο.Π. 2012).

### **1.1.2 Γένεση παλυγορσκίτη**

Το κλίμα μεσογειακού τύπου ευνοεί τη δημιουργία παλυγορσκίτη σε ιζήματα ρηχών λιμνών ή θαλασσών όπως στην περίπτωση της Αραβικής Θάλασσας (εικόνα 1). Η διαδικασία που λαμβάνει χώρα κατά την ιζηματογένεση σε τέτοιου είδους περιβάλλοντα ονομάζεται χημική καταβύθιση. Στους ωκεανούς σχηματίζεται, κατά τη διαγένεση αργιλικών ορυκτών ή με υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού ή ηφαιστειακών ιζημάτων, σε τουρβιδιτικά ιζήματα (Αλεξάκης 2010). Επίσης μπορεί να έχουμε κρυστάλλωση παλυγορσκίτη λόγω αποσάθρωσης σερπεντινικών και μαγνησιτικών πετρωμάτων ή ασβεστιτικών εδαφών (Τσιραμπίδης, 2005). Η αντίδραση ιόντων Al και Fe που προέρχονται από σμεκτίτη με SiO<sub>2</sub> (συνήθως από διάτομα) καθώς και το Mg της θάλασσας μπορούν να δημιουργήσουν μικρά κοιτάσματα παλυγορσκίτη. Για το σχηματισμό του απαιτούνται αλκαλικές συνθήκες, έντονη εξάτμιση καθώς και συγκεντρώσεις Si και Mg στο διάλυμα. Δεν είναι ευσταθής σε περιβάλλον με pH μικρότερο από 8 και υψηλές συγκεντρώσεις Mg, ή pH μικρότερο από 9 και χαμηλές συγκεντρώσεις Mg (Velde, 1995). Η δομή του παλυγορσκίτη είναι 2:1 πράγμα που σημαίνει ότι μία οκταεδρική στοιβάδα διαμοιράζεται από άτομα οξυγόνου με δύο τετραεδρικές στιβάδες πυριτίου σε κάθε πλευρά. Ο παλυγορσκίτης μπορεί να αντικαταστήσει μαρμαρυγίες, σμεκτίτη ή καολινίτη ή να καθιζάνει απευθείας από το υγρό των πόρων. Ο παλυγορσκίτης αναπτύσσεται επίσης σε βάρος του μαγνησίτη σε λιμναία περιβάλλοντα, σε περιπτώσεις όπου, το εδαφικό νερό των οφιολίθων αναμειγνύεται με το νερό της λίμνης με αποτέλεσμα την αντικατάσταση του τελευταίου στα όρια της λιμναίας λεκάνης. Η διακύμανση της στάθμης της λίμνης διευκολύνει την ανάμειξη των δύο τύπων ύδατος επιταχύνοντας την διαδικασία της αντικατάστασης. Τα ινώδη ορυκτά του παλυγορσκίτη δημιουργούνται κυρίως από Mg. Τέλος σε πυριγενή πετρώματα έχει αναφερθεί η παρουσία φλεβών παλυγορσκίτη κυρίως σε βασικά-υπερβασικά πετρώματα. Η προέλευση τους θεωρείται υδροθερμική, ενώ δεν έχει διευκρινιστεί αν τα μαγνησιούχα ορυκτά αντικαθιστούν προϋπάρχουσες φάσεις ή αν καθιζάνουν κατευθείαν από το υδροθερμικό διάλυμα (Velde, 1995).



**Εικόνα 1:** Γένεση του παλυγορσκήτη στη διεπιφάνεια μεταξύ των βαθιών ιζημάτων που καθιζάνουν και του θαλασσινού νερού (πηγή: Velde 1985).

### 1.1.3 Κοιτάσματα παλυγορσκήτη

Ανά τον κόσμο υπάρχουν διάφορα κοιτάσματα Μειοκαινικής ηλικίας στις Η.Π.Α., στη Ρωσία, στη Γαλλία, στο Μεξικό κ.α.. Στον ελλαδικό χώρο και συγκεκριμένα στη Βορειοδυτική Μακεδονία εντοπίζονται κοιτάσματα παλυγορσκήτη, σαπωνίτη και Mg-Fe-σμεκτίτη. Συγκεκριμένα μεγάλα αποθέματα υψηλής ποιότητας παλυγορσκήτη και σαπωνίτη έχουν βρεθεί την τελευταία δεκαετία στη λεκάνη των Βεντζίων που βρίσκεται ΝΑ των Γρεβενών (Μαλτέζος 2015). Ο σχηματισμός του παλυγορσκήτη στον ελλαδικό χώρο έχει γίνει με διαγένεση κατά την οποία προϋπάρχων σμεκτίτης έχει αντιδράσει με διαλύματα πλούσια σε πυρίτιο και μαγνήσιο. Επιπλέον ο σαπωνίτης δημιουργήθηκε από μετατροπή προϋπάρχοντος αμμώδους σμεκτιτικού υλικού, που δημιουργήθηκε σε υπερμαφικά πετρώματα υποβάθρου (σαπρόλιθοι του Βούρινου και μολασσικές εμφανίσεις της Μεσοελληνικής αύλακας) το οποίο μεταφέρθηκε στη λεκάνη των Βεντζίων (Kastritis et al., 2003). Στη λεκάνη των Βεντζίων το μέγιστο πάχος του κοιτάσματος είναι 200 μέτρα, και απαρτίζεται αποκλειστικά από ιζήματα κλαστικής προέλευσης που προέρχονται από τα πετρώματα του υποβάθρου.

Η στρωματογραφική στήλη που αντιπροσωπεύει ικανοποιητικά την εν λόγω λεκάνη περιλαμβάνει από κάτω προς τα πάνω τέσσερις σειρές (Μαλτέζος, 2015).

- 1) Κροκαλοπαγή από χαλαρά συνδεδεμένο χαλίκι με βότσαλο και άμμους από χαλαρά χαλίκια
- 2) Μια κατώτερη σειρά, με μέγιστο πάχος 150 μέτρα αποτελούμενη από σμεκτίτη και αμμώδη άργιλο με ενδιάμεσες στρώσεις χαλικιών.
- 3) Μια ανώτερη σειρά με μέγιστο πάχος 18 μέτρα που αποτελείται κυρίως από στρώσεις αργίλου και παλυγορσκήτη, με πάχος 2 έως 6 μέτρα.
- 4) Τέλος μία σειρά οροφής που αποτελείται από πολλούς λεπτούς φακούς σμεκτίτη, χαλαρά βότσαλα καθώς ακόμη χαλίκια και άμμο από μείγμα σμεκτίτη/παλυγορσκήτη.



#### 1.1.4 Αποθέματα και εξόρυξη

Η Ελλάδα στην παγκόσμια παραγωγή παλυγορσκήτη βρίσκεται σε χαμηλή θέση συγκριτικά με τις υπόλοιπες χώρες με παραγωγή περίπου τις 100.000 τόνους. Παρόλα αυτά τα βέβαια αποθέματα είναι αρκετά μεγάλα καθώς υπάρχουν και πιθανά αποθέματα που μπορούν να μελετηθούν να εξοφληθούν σε βάθος χρόνου. Η εκμετάλλευση γίνεται από την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Ε. μία ραγδαία αναπτυσσόμενη εταιρία με μόλις 15 έτη στον χώρο. Η παγκόσμια παραγωγή παλυγορσκήτη ανέρχεται σε 1.3 εκ. τόνους, με κυριότερη παραγωγό τις Η.Π.Α οι οποίες παράγουν το 50% της συνολικής ποσότητας και ακολουθούν η Σενεγάλη με το 35%, η Ισπανία με το 18% και άλλοι μικρότερης κλίμακας παραγωγοί, όπως η Αυστραλία και η Νότιος Αφρική (Ο' Driscoll, 2004)

Τα αποθέματα της κοιλάδας των Βεντζίων ανέρχονται στα 15 με 20 εκ. τόνους ενώ τα πιθανά αποθέματα σε όλη τη λεκάνη ενδέχεται να φτάνουν τους 50 εκ. τόνους. Τα αποθέματα του παλυγορσκήτη είναι 30-35%, 20-25% καταλαμβάνει η μεικτή άργιλος ενώ το υπόλοιπο οι Mg-σμεκτίτες. Τα ενδεικτικά αποθέματα του παλυγορσκήτη είναι 6 εκ. τόνοι, του σαπωνίτη 4 εκ. τόνοι και της μικτής φάσης τους 3 εκ. τόνους. Η συνολική ακαθάριστη αξία υπολογίζεται σε 260 εκ. ευρώ (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης, 2013).

Η εκμετάλλευση γίνεται με την μέθοδο των ορθών βαθμίδων σε ανοικτή εκσκαφή, με την χρήση συμβατικών μηχανικών μέσων (φορτωτές, χωματουργικά μηχανήματα κ.λ.π.), εφόσον τα κοιτάσματα είναι χαμηλής σκληρότητας. Το ύψος των βαθμίδων κυμαίνεται από 3-8 m, ενώ το πλάτος τους είναι περί τα 6 m. Η μορφολογία του παλυγορσκήτη είναι τριχοειδής ή ινώδης και μπορεί να εμφανιστεί είτε ως τραπεζοειδές κοίτασμα με μικρή διάσταση πάχους σε σύγκριση με την έκταση τους είτε ως γαιώδη συσσωματώματα. Στη κλίμακα Mohs έχει σκληρότητα 2-3 παρουσιάζει οδοντωτή επιφάνεια θραύσης και το ειδικό βάρος είναι 2,05 έως 2,32g/cm<sup>3</sup>. Η υφή των παλυγορσκικών αργίλων συνήθως είναι ψευδοαμμόδης και των σμεκτιτικών κηρώδης. Όταν το αργιλικό υλικό εξορύσσεται, υποβάλλεται επί τόπου σε φυσική ξήρανση, ώστε να αποβάλλει το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας που περιέχει. Το χρώμα του ποικίλλει, καθώς μπορεί να είναι λευκός, λευκός με υποκίτρινη χροιά, γκριζόλευκος ή ακόμη και γκριζοπράσινο ([www.orykta.gr/](http://www.orykta.gr/)).

#### 1.1.5 Η κατεργασία για τις διάφορες εφαρμογές

Ο παλυγορσκήτης όπως και ο μπεντονίτης είναι άργιλος με μεγάλο εύρος εφαρμογών. Συνήθως διακρίνεται σε δύο γενικές κατηγορίες οι οποίες βασίζονται στις ιδιότητες που αποκτώνται έπειτα από την επεξεργασία τους και συγκεκριμένα ο παλυγορσκήτης κολλοειδούς τύπου και προσροφητικού τύπου. Ο πρώτος μετά από συγκεκριμένη κατεργασία παρουσιάζει ρεολογικές θιζοτροπικές ιδιότητες και αντίστοιχα ο δεύτερος αποκτά ιδιότητες προσρόφησης και απορροφητικότητας. Ο παλυγορσκήτης μετά την αρχική φυσική ξήρανση του, υποβάλλεται σε περαιτέρω εξάτμιση της υγρασίας του με φρύξη σε περιστρεφόμενους ξηραντήρες σε επιθυμητή θερμοκρασία. Οι ιδιότητες του παλυγορσκήτη επηρεάζονται από τη θερμοκρασία του ξηραντή καθώς και το χρόνο της συνολικής διαδικασίας. Για παράδειγμα, αν απαιτείται παλυγορσκήτης, με υψηλό ιξώδες, που να μην αλλοιώνεται ιδιαίτερα λόγω της θερμοκρασίας ( με την αύξηση του βάθους) για χρήση σε πολφούς γεωτρήσεων, τότε η ξήρανση θα πρέπει να πραγματοποιηθεί με ταχύ ρυθμό. Η ξήρανση επιτυγχάνεται με θερμό αέρα σε περίπου 400 °C με ταυτόχρονη αποδόμηση σε μεγάλα τεμάχια (Haden Linwood . Jr & Schwine I. 1967).

**Μερικές από τις κατεργασίες του ατταπουλγίτη για τη απόκτηση διαφόρων ιδιοτήτων είναι (Μαλτέζος, 2015):** Υγρή κατεργασία με εξώθηση: κατεργασία στην οποία θραύονται και απομακρύνονται οι αιχμηρές άκρες των βελονοειδών κρυστάλλων του παλυγορσκήτη. Αυξάνει το ιξώδες του τη δυνατότητα αποχρωματισμού τον όγκο του πορώδους και την ενεργό επιφάνεια.

Μηχανική κατεργασία με λειοτρίβηση: Τα αδρόκοκκα προϊόντα του παλυγορσκήτη προορίζονται για εφαρμογές όπως κατεργασία εδάφους, αποχρωματισμό, παρασιτοκτόνα και εντομοκτόνα. Τα μικρότερης κοκκομετρίας τεμάχια χρησιμοποιούνται σε φαρμακευτικά προϊόντα, λιπάσματα και σε αγροκαλλιέργειες ως βελτιωτικό εδάφους. Για τη διαδικασία της λειοτρίβησης χρησιμοποιούνται αυλακωτοί σφαιρόμυλοι.

Χημική κατεργασία με διασπορά: Οι αιχμηρές άκρες των βελονοειδών κρυστάλλων παλυγορσκήτη απομακρύνονται και το υπόλοιπο υλικό διασπείρεται στο νερό σε κολλοειδή μορφή.

Επεξεργασία με χημικούς διασπορείς : Χρησιμοποιούνται μέσα διασποράς στη διεργασία διαβροχής των ακατέργαστων προϊόντων παλυγορσκήτη, όσο και στα κατεργασμένα προϊόντα κατά τη τελική χρήση. Ανάλογα με το είδος των μέσων διασποράς (οργανικοί ή ανόργανοι) που χρησιμοποιούνται αυξάνεται ή μειώνεται το ιξώδες των διασπορών.

Επεξεργασία με επιφανειοδραστικές ουσίες: Επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται σε υδροφοβικά συστήματα για τη βελτίωση της διασποράς, όπως έλαια και οργανικοί διαλύτες.

### **1.1.6 Χρήσεις του παλυγορσκήτη**

Οι χρήσεις του παλυγορσκήτη στη βιομηχανία καθορίζονται από τη κατεργασία που έχει υποστεί στα εργοστάσια εμπλουτισμού. Διακρίνεται όπως αναφέραμε προηγουμένως, σε δύο βασικές γενικές κατηγορίες τον κολλοειδή και τον προσροφητικό τύπο.

Ο παλυγορσκήτης με κολλοειδή χαρακτηριστικά παρουσιάζει θιξοτροπία, πάχυνση σταθεροποίηση και πήκτωση. Χρησιμοποιείται σαν πηκτικό μέσο ως παράγοντας αντί-καθίζησης και ομογενοποίησης στη βιομηχανία χρωμάτων. Ακόμη χρησιμοποιείται σε κόλλες, στεγανωτικά, λιπαντικά, λιπάσματα κ.α. ως πυκνωτικό πρόσθετο σε υδατικά και οργανικά υγρά και σταθεροποιεί εναιωρήματα καθώς προσδίδει ρεολογικές ιδιότητες που υπερτερούν έναντι του μπεντονίτη. Με βάση τις προσροφητικές του ιδιότητες, ο παλυγορσκήτης βρίσκει επίσης εφαρμογή σε διάφορα προϊόντα στις κατασκευές και στο εμπόριο. Κυριότερες εφαρμογές τέτοιου τύπου παλυγορσκήτη είναι ως μέσο διαχωρισμού, αποχρωματισμού, δύλισης πετρελαίου καθώς παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια και η κρυσταλλική δομή τους είναι έτσι διατεταγμένη ώστε να λειτουργεί ως μοριακό κόσκινο. Επιπροσθέτως ο παλυγορσκήτης προσροφητικού τύπου μπορεί να συγκρατήσει διάφορες ενώσεις οι οποίες να είναι επικίνδυνες για το περιβάλλον, όπως σε υλικό στρώσεων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. (Μαλτέζος,2015 , Haden Linwood. Jr&Schwine,1967).

### **1.2.1 Μπεντονίτης**

Ο μπεντονίτης πήρε το όνομά του από τον τόπο που περιγράφηκε πρώτη φορά, συγκεκριμένα στο Fort Benton στη πολιτεία Wyoming. Είναι ιζηματογενές πέτρωμα το οποίο αποτελείται κυρίως από το αργιλικό ορυκτό μοντοριλλονίτη της ομάδας του σμεκτίτη με δομή 2:1, ανεξάρτητα από το μηχανισμό γένεσης. Σχηματίζεται κυρίως από επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας καθώς και υδροθερμικής εξαλλοίωσης ηφαιστειακής υέλου. Οι καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες του μπεντονίτη οφείλονται στην ύπαρξη σμεκτίτη και βρίσκει μεγάλες εφαρμογές στη βιομηχανία. Για το λόγο αυτό παράγονται και συνθετικοί σμεκτίτες από τη βιομηχανία.

### 1.2.2 Η γένεση του μπεντονίτη

Οι μπεντονίτες απαντώνται στη φύση με τρεις τρόπους γένεσης (*Christidis & Huff, 2009*).

#### 1) Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων

Πρόκειται για τον πιο συνήθη τρόπο γένεσης των μπεντονιτών. Οι μπεντονίτες αυτού του τύπου έχουν τεμάχια ηφαιστειακής υέλου και χαρακτηριστικά ορυκτά μη αργιλικά τα οποία έχουν πυριγενή προέλευση. Η εξαλλοίωση μπορεί να λάβει χώρα είτε σε θαλασσινό ρηχό νερό είτε σε γλυκό νερό. Είναι προφανές ότι εάν υπήρχε απουσία νερού δε θα είχαμε ενυδάτωση των τεμαχίων της ηφαιστειακής υέλου και γένεση των μπεντονιτών. Σε ορισμένες περιοχές απαντούν μπεντονίτες χωρίς ένδειξη ηφαιστειακής δραστηριότητας όπου ο σχηματισμός τους οφείλεται σε άλλους παράγοντες (π.χ. χημισμό). Η χημική σύσταση των αρχικών πετρωμάτων όμως δεν είναι ο καθοριστικός παράγοντας που καθορίζει τον τύπο του ορυκτού που σχηματίζεται: είτε ρυολιθική, δακτιτική ή ακόμα και βασαλτική, η τέφρα μετατρέπεται σε σμεκτίτη με παρουσία νερού ή σε καολινίτη με παρουσία οργανικών οξέων

Οι μπεντονίτες συναντώνται σε στρώματα που κυμαίνονται σε πάχος από ένα εκατοστό μέχρι ένα μέτρο (σπανίως περισσότερο). Η ενέργεια της έκρηξης και η ισχύς των ρευμάτων αέρα καθορίζουν το γεωγραφικό εύρος του σχηματισμού του μπεντονίτη. Αυτά τα στρώματα μπορούν να καλύψουν τεράστιες επιφάνειες και χρησιμοποιούνται συνήθως ως στρωματογραφικοί δείκτες (*Huff et al. 1991*). Η ηφαιστειακή προέλευση αυτών των κοιτασμάτων πιστοποιείται από δύο τύπους πετρογραφικών χαρακτηριστικών:

- 1) *Με παρουσία ορυκτών που κληρονομούνται από την κρυστάλλωση δακτιτικού ή ρυολιθικού (σπανιότερα βασαλτικού) μάγματος: β-χαλαζία, βιοτίτη, σανιδίνο, πλαγιόκλαστο, απατίτη, ιλμενίτη, μαγνητίτη, ζirkόνιου, ρουτίλιου.*
- 2) *Με θραύσματα ηφαιστειακού γυαλιού ή τα υπολείμματα τους (γυάλινα κομμάτια με φυσαλίδες).*

#### 2) Υδροθερμική εξαλλοίωση πυριγενών πετρωμάτων, η οποία διακρίνεται σε δύο τύπους.

- 1) *Οι αντιδράσεις επιτυγχάνονται με ιόντα που κυκλοφορούν μέσα στα πετρώματα μέσω των θερμών ρευστών με αποτέλεσμα την εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού. Έτσι ο μπεντονίτης σχηματίζεται με τη διέλευση ρευστών σε ρήγματα, σε σύνδεση με μαγματικές διεισδύσεις. Η δημιουργία ενός υδροθερμικού συστήματος οφείλεται στη ψύξη του πυροκλαστικού μητρικού πετρώματος που οδηγεί σε μαζική εξαλλοίωσή του.*
- 2) *Συνήθως απαντάται σε ορογενετικές ζώνες, όπου ο φλοιός είναι τεμαχισμένος. Τα πετρώματα που εξαλλοιώνονται περιέχουν σχετικά μεγάλο ποσοστό υαλώδους μάζας.*
- 3) *Η τρίτη κατηγορία αφορά στο σχηματισμό τριοκταεδρικών σμεκτιτών σε αλμυρές λίμνες και περιβάλλοντα sabkha. Τέτοια κοιτάσματα είναι πλούσια σε σμεκτίτη τα οποία προέρχονται από διάλυση αργιλοπυριτικών ορυκτών και κλαστικών κόκκων και όχι απαραίτητα από ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα.*

### 1.2.3 Ιδιότητες και χρήσεις μπεντονίτη

Μερικά κύρια χαρακτηριστικά του μπεντονίτη είναι η, υψηλή πλαστικότητα, ικανότητα ιοντοανταλλαγής, μεγάλη προσροφητική ικανότητα, δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό και η θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα. Μπορεί να προσροφήσει μεγάλο ποσοστό νερού (περίπου το 75% του όγκου του). Η ιδιότητα της διόγκωσης οφείλεται στο ορυκτό μοντοριλλονίτη ο οποίος μπορεί να προσροφήσει κατιόντα και μόρια νερού στον ενδοστρωματικό χώρο του.

Ο μπεντονίτης ονομάζεται και αλλιώς το πέτρωμα με τις χίλιες χρήσεις, λόγω της ευρείας εφαρμογής του στη βιομηχανία. Χρησιμοποιείται σε πολφούς στις γεωτρήσεων πετρελαίου σε συνδυασμό με άλλα ορυκτά, προσδίδοντας έτσι ιδιότητες αναγκαίες για την απομάκρυνση των θραυσμάτων, τη λείανση και ψύξη της κεφαλής του γεωτρήσανου καθώς επίσης και τη στεγανοποίηση των τοιχωμάτων της γεώτρησης. Επίσης λόγω του υψηλού πορώδους και της διάταξης των τετραέδρων του πυριτίου χρησιμοποιείται στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων (δέσμευση των ραδιενεργών κατιόντων). Ακόμη προστίθεται ως συνθετικό τσιμεντενέσεων στην κατασκευή φραγμάτων. Τέλος εφαρμογή ακόμη βρίσκει στη χαρτοποιία στα κεραμικά, στη βιομηχανία καλλυντικών, στα φυτοφάρμακα και τα λιπάσματα και ως άμμος υγιεινής.

### 1.2.4 Κοιτάσματα και εξόρυξη

Στις Η.Π.Α στα σύνορα των Πολιτειών Γουαϊόμινγκ, Νότιας Ντακότας και Μοντάνας και συγκεκριμένα στην περιοχή Black Hills αναπτύσσονται φακοειδείς-στρωματοειδείς μπεντονίτες ηλικίας 70 εκατομμυρίων χρόνων σε μία ιζηματογενή ακολουθία που περιλαμβάνει αργιλικούς σχιστοπηλούς, ψαμμίτες και μάργες. Οι μπεντονίτες εκτείνονται σε μεγάλη έκταση και με πάχος έως 3 μέτρα. Το χρώμα των μπεντονιτών είναι κίτρινο ή πράσινο και μακριά από το μέτωπο της εμφάνισης γίνεται έντονο μπλε. Οι διαφοροποιήσεις στο χρώμα οφείλονται στο βαθμό οξείδωσης του σιδήρου. Στρωματοειδή κοιτάσματα μπεντονίτη σχηματίστηκαν και στην Αγγλία πριν από 100-140 εκατομμύρια χρόνια, με πάχος που κυμαίνεται από μερικά εκατοστά μέχρι μερικά μέτρα. Σε ορισμένους νεότερους μπεντονίτες εμφανίζονται και ζεόλιθοι. Το χρώμα των μπεντονιτών είναι μπλε κατά την εξόρυξη και κίτρινο όταν αποσθρώνονται ενώ η υφή τους είναι κηρώδης. Η ηφαιστειακή τέφρα μεταφέρθηκε από τα ποτάμια προς τη θάλασσα όπου στη συνέχεια εξαλλοιώθηκε και δημιουργήθηκαν τα κοιτάσματα. Η εξαλλοίωση έγινε σε θαλάσσιο περιβάλλον. Στην Ελλάδα υπάρχουν κοιτάσματα μπεντονίτη με σημαντικότερο εκείνο της Μήλου (Αγγεριά, Άσπρο Χωριό). Επιπλέον υπάρχουν κοιτάσματα στη Κίμωλο καθώς και εμφανίσεις στις περιοχές Χίο, Λέσβο και Έβρο (Μέστη, Συκορράχη). Ο μπεντονίτη της Μήλου περιέχει σε ποσοστό πάνω από 80% Ca-μοντοριλλονίτη, αστρίους, χαλαζία, καολινίτη, οπάλιο CT και σε μικρές ποσότητες αναλλοίωτο ηφαιστειακό γυαλί. Τα κοιτάσματα της Μήλου έχουν πάχος που ξεπερνά τα 40 μέτρα και αποτελούνται από περισσότερους από έναν ορίζοντες μπεντονίτη. Τέλος πιστεύεται ότι τα αποθέματα υπερβαίνουν τα 40 εκ. τόνους. Η Ελλάδα τη παρούσα στιγμή είναι η έβδομη χώρα στην παραγωγή μπεντονίτη με 1 εκ. τον/έτος.

Η εκμετάλλευση του μπεντονίτη απαιτεί ορισμένες ενέργειες πριν την έναρξη κατά τη διάρκεια και έπειτα της εξόρυξης.

Αφού έχει ανακαλυφθεί το κοιτάσμα ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

- 1) Πραγματοποιείται η εξερεύνηση του υπεδάφους με τη βοήθεια δοκιμαστικών γεωτρήσεων
- 2) Προσδιορίζεται το πάχος των υπερκείμενων, της επιφανειακής εξάπλωσης του κοιτάσματος και η ποιότητά του μπεντονίτη από ανάλυση δειγμάτων που έχουν ληφθεί από τις γεωτρήσεις.

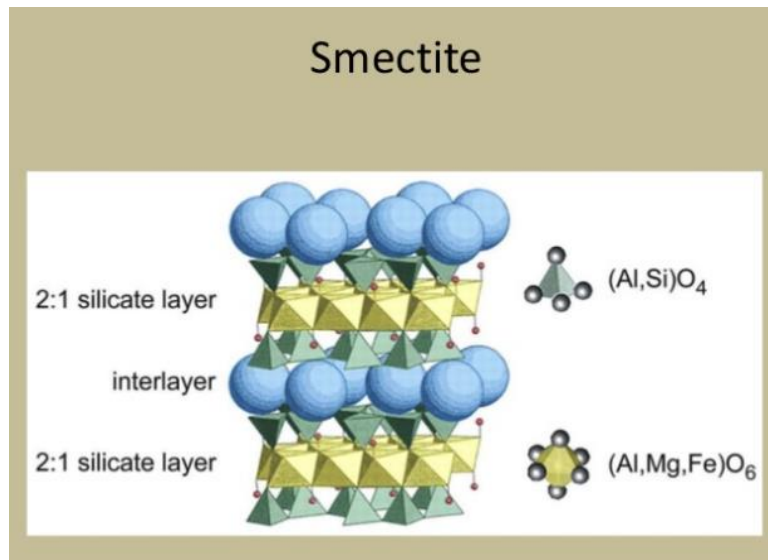
- 3) Η ανάλυση του μπεντονίτη, συνεχίζεται και κατά την διάρκεια της εξόρυξης στο πεδίο εργασίας. Οι δοκιμές αξιολόγησης ως προς την ποιότητα, τη συνοχή και το χρώμα κάθε στρώματος μπεντονίτη είναι απαραίτητες για να βαθμολογούνται και να χωρίζονται ανάλογα με την εφαρμογή που προορίζονται.
- 4) Η εκμετάλλευση ενός κοιτάσματος μπεντονίτη γίνεται με τη μέθοδο της ανοικτής εκσκαφής (open mine pit). Αρχικά τα υπερκείμενα (άγονα) στρώματα αφαιρούνται και ο διαχωρισμός του μπεντονίτη γίνεται με βάση τις αντίστοιχες ποιότητες των μεμονωμένων στρωμάτων και αποτίθενται σε σορούς ποιότητας.
- 5) Η εξόρυξη πραγματοποιείται με τη μέθοδο των ορθών βαθμίδων και ακολουθεί η φόρτωση σε φορτηγά για τη μεταφορά του στις εργοστασιακές εγκαταστάσεις παραγωγής για περαιτέρω επεξεργασία. Ο εξορυσσόμενος μπεντονίτης περιέχει υγρασία σε ποσοστό περίπου 25-30%. Έπειτα το υλικό λειοτριβείται στις εγκαταστάσεις παραγωγής και μεταφέρεται σε ανοιχτές πλατείες για φυσική ξήρανση σε συγκεκριμένη κοκκομετρία, όπου η υγρασία να μειωθεί σε περίπου 15%. Αν η ξήρανση είναι δύσκολο να επιτευχθεί στο συγκεκριμένο ποσοστό υγρασίας τότε πραγματοποιείται τεχνητή ξήρανση με θερμό αέρα.

### 1.3.10 σμεκτίτης και η δομή του

Με τον όρο σμεκτίτες αναφερόμαστε σε μια οικογένεια αργιλικών ορυκτών που περιλαμβάνει ορυκτά μοντοριλλονίτη βειδελλίτη, νοντρονίτη, εκτορίτη σαπωνίτη και στιβενσίτης. Είναι φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 2:1. Οι ισόμορφες αντικαταστάσεις στο πλέγμα τους δεν μεταβάλλουν τη δομή τους και δημιουργούν μόνιμο αρνητικό φορτίο το οποίο εξισορροπείται από κατίοντα στον ενδοστρωματικό χώρο μεταξύ των φύλλων. Τα κατίοντα αυτά είναι πλήρως ενυδατωμένα. Το νερό μπορεί να μετακινηθεί μεταξύ των φύλλων, δίνοντας αναστρέψιμη ανταλλαγή κατιόντων και πολύ πλαστικές ιδιότητες ([www.reade.com](http://www.reade.com)). Τα ενδοστρωματικά κατίοντα είναι πλήρως ανταλλάξιμα οδηγώντας στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Με τον όρο αυτό εννοούμε τη ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε συγκεκριμένο pH (Bergaya et al., 2006). Η προσρόφηση των ανταλλάξιμων ιόντων στις ενδοστρωματικές επιφάνειες αποτελεί τη πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτικών αργίλων. Πέραν τούτου τα ανταλλάξιμα κατίοντα ενδεχομένως να δεσμεύονται εξαιτίας θραυσμένων δεσμών και στα πλευρικά όρια των κρυστάλλων. Τα ανταλλάξιμα κατίοντα παίζουν καθοριστικό ρόλο για την κατάταξη των σμεκτιτών σε κατηγορίες. Το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο και το υδρογόνο είναι τα πιο συνηθισμένα ανταλλάξιμα ιόντα, ενώ μικρές ποσότητες καλίου και λιθίου εμφανίζονται σε κάποιους σμεκτίτες (Odom, 1984). Έτσι έχουμε τους ακόλουθους σμεκτίτες:

- Ασβεστούχος σμεκτίτης
- Καλιούχος σμεκτίτης
- Νατριούχος σμεκτίτης
- Λιθιούχος σμεκτίτης
- Μαγνησιούχος σμεκτίτης

Το νάτριο αντικαθίσταται ευκολότερα από το ασβέστιο και το μαγνήσιο λόγω του σθένους του, έτσι ως αποτέλεσμα να έχουμε συρρίκνωση των σμεκτιτικών αργίλων. (Odom, 1984). Τέλος τα ανταλλάξιμα κατίοντα ανταλλάσσονται από οργανικά κατίοντα δημιουργώντας τους λεγόμενους οργανόφιλους σμεκτίτες.



**Εικόνα 2:** Η δομή του σμεκτίτη. Η οκταεδρική στοιβάδα τοποθετείται ανάμεσα στις τετραεδρικές διαμοιράζοντας άτομα οξυγόνου (πηγή:<https://www.slideshare.net/phyllsilicate-clays>)

### 1.3.2 Αλκαλική ενεργοποίηση

Ο μπεντονίτης όπως είναι γνωστό έχει μία σημαντική ιδιότητα, την ικανότητα διόγκωσης. Ένας ακατέργαστος ασβεστούχος μπεντονίτης περιέχει περίπου 35 – 40 % υγρασία κατά βάρος και έχει περιορισμένη ικανότητα διόγκωσης. Για να αυξηθεί η ικανότητα διόγκωσης, δηλαδή να ενεργοποιηθεί απαιτείται η ανταλλαγή των ιόντων του ασβεστίου από νάτριο. Με την ανταλλαγή αυτή έχουμε αποχωρισμό των λεπτών κρυστάλλων του μοντμοριλλονίτη σε ακόμα λεπτότερους κρυστάλλους. Στην πράξη για να επιτευχθεί η αλκαλική ενεργοποίηση αναμειγνύεται σόδα ή διάλυμα σόδας με μη επεξεργασμένο μπεντονίτη. Για τη καλύτερη δυνατή αλκαλική ενεργοποίηση είναι σημαντικό να γνωρίζουμε το είδος του μπεντονίτη και την ικανότητα του στην ανταλλαγή κατιόντων ούτως ώστε να προστεθεί η σωστή ποσότητα σόδας στο μείγμα. Συνήθως το ποσοστό είναι γύρω στο 4% άνυδρης σόδας (επί ξηρού μπεντονίτη) και για μίξη με κοινούς μπεντονίτες του εμπορίου. Η αλκαλική ενεργοποίηση παράγει μπεντονίτη με πολύ υψηλότερο ιξώδες, πλαστικότητα, θιξοτροπική ικανότητα και υδατοαπορροφητικότητα (Κωστάκης, 1994).

## Κεφάλαιο 2 °: Εισαγωγή στους πολφούς γεωτρήσεων και στη ρευστομηχανική

### 2.1.1 Πολφοί γεωτρήσεων

Στους σημαντικότερους παράγοντες λειτουργίας των γεωτρήσεων είναι το ρευστό που κινείται μέσα στη διατρητική στήλη. Το ρευστό αυτό είναι ένας πολφός (λάσπη) με υψηλό ιξώδες και μεγάλο ειδικό βάρος. Το εν λόγω μείγμα μπορεί να περιέχει νερό ή πετρέλαιο, σχεδόν πάντα κάποια άργιλο και άλλα χημικά συστατικά τα οποία βελτιστοποιούν της ρεολογία του.

Οι γεωτρητικοί πολφοί διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες.

- a) οι πολφοί με βάση το πετρέλαιο (OBMs).
- b) οι πολφοί με βάση το νερό (WBMs).
- c) οι συνθετικοί πολφοί (SBMs) όπως πολφοί γαλακτώματα και αεριούχοι πολφοί

Οι πολφοί με βάση το πετρέλαιο παρασκευάζονται από άμεσα προϊόντα διύλισης πετρελαίου όπως ντίζελ ή ορυκτέλαιο ως υγρό πλέγμα. Προτιμώνται σε γεωτρήσεις σε μεγαλύτερα βάθη ή ακόμη και σε οριζόντιες διατρήσεις, γιατί ασκείται μεγαλύτερη πίεση στη στήλη της γεώτρησης. Οι πολφοί με βάση το νερό γλυκό ή θαλασσινό, με φυσική ή παρασκευασμένη άλμη, είναι ικανοποιητικοί για λιγότερο απαιτητικές διατρήσεις συμβατικών κατακόρυφων φρεατίων σε μεσαία βάθη. Οι συνθετικοί πολφοί αναπτύχθηκαν ως απάντηση στις περιβαλλοντικές ανησυχίες που προκαλούν τα υγρά με βάση το πετρέλαιο. Για αυτό το λόγο όλοι οι πολφοί γεωτρήσεων ρυθμίζονται σε μεγάλο βαθμό στη σύνθεσή τους και σε ορισμένες περιπτώσεις απαγορεύεται η χρήση συγκεκριμένων συνδυασμών σε ορισμένα περιβάλλοντα.

*Οι πολφοί γεωτρήσεων χρησιμοποιούνται για τους ακόλουθους λόγους:*

- *Μεταφορά των θραυσμάτων από το κοπτικό άκρο της γεώτρησης προς την επιφάνεια.*
- *Στεγανοποίηση και σταθεροποίηση των τοιχωμάτων των γεωτρήσεων για την αποφυγή υγρών ή και αέριων εισροών στα γειτονικά πετρώματα*
- *Λίπανση των στελεχών και της διατρητικής στήλης του γεωτρήσανου*
- *Ψύξη του κοπτικού άκρου*

Το ιξώδες και η ρεολογική συμπεριφορά των σμεκτιτικών εναιωρημάτων είναι υψίστης σημασίας για τη χρήση των αργιλικών ορυκτών σε ρευστά γεωτρήσεων και σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές (Daleel, 2015). Για να χρησιμοποιηθούν οι πολφοί οφείλουν να τηρούν κάποιες προδιαγραφές όπως π.χ. με βάση τις προδιαγραφές του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (A.P.I) για να παραχθούν 100 βαρέλια πολφού θα πρέπει να προστεθεί 1 τόνος μπεντονίτη το λιγότερο, με ιξώδες μεγαλύτερο από 15 cpoise. Έτσι ένας τυπικός πολφός γεώτρησης με βάση το νερό, περιέχει πηλό, συνήθως μπεντονίτη όπως αναφέραμε, για την αύξηση του ιξώδους του, ενώ προστίθενται ορυκτά όπως ο βαρίτης (θειικό βάριο) για να αυξήσει το βάρος της στήλης αρκετά ώστε να σταθεροποιηθεί η γεώτρηση. Μπορεί να προστεθούν μικρότερες ποσότητες εκατοντάδων άλλων συστατικών, όπως καυστική σόδα (υδροξείδιο του νατρίου) για την αύξηση της αλκαλικότητας και τη μείωση της διάβρωσης. Ακόμη μπορούν να προστεθούν άλατα όπως το χλωριούχο κάλιο για τη μείωση της διείσδυσης νερού από το υγρό της γεώτρησης στο σχηματισμό του πετρώματος και διάφορα πετρελαϊκά λιπαντικά γεώτρησης.

Οι πολφοί με βάση το λάδι και συνθετικά υλικά περιέχουν νερό (συνήθως άλμη), μπεντονίτη και βαρίτη για την αύξηση του ιξώδους και του ειδικού βάρους και διάφορους γαλακτωματοποιητές και απορρυπαντικά για λίπανση. Επιπλέον, η κίνηση της διατρητικής στήλης μπορεί να διακοπεί από τεμαχίδια που παραμένουν στον πυθμένα λόγω θρυμματισμού. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα πρέπει πρώτον ο πολφός που χρησιμοποιείται να έχει μεγαλύτερο ιξώδες από αυτό του νερού. Δεύτερον, το ειδικό βάρος πρέπει να προσεγγίζει ή να υπερβαίνει αυτό των περιβαλλόντων σχηματισμών και τρίτον ο πολφός θα πρέπει να είναι έντονα θιξοτροπικός. Παρόλα αυτά, τόσο η θιξοτροπία όσο και το ιξώδες του πολφού ανεξάρτητα από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών θα πρέπει να παραμένουν σταθερά. Τέλος τα συνθετικά πολυμερή όπως η πολυανιονική κυτταρίνη χρησιμοποιούνται στη σύνθεση της λάσπης με βάση το νερό ως πρόσθετα για τη ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων και τις απαιτήσεις της απώλειας διήθησης (Ademuliyi, et al., 2011).

Ο πολφός της γεώτρησης αντλείται προς τα κάτω από τον κοίλο σωλήνα της γεώτρησης και εξέρχεται από το τρυπάνι λιπαίνοντας και ψύχοντας. Εν συνέχεια το ρευστό έχοντας ως μόνη διέξοδο την επιφάνεια ανέρχεται εξωτερικά του σωλήνα μεταφέροντας και τα παράγωγα της διάτρησης. Για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους, οι λάσπες με βάση το πετρέλαιο και συνθετικά πρόσθετα συνήθως καθαρίζονται και ανακυκλώνονται (αν και σε ορισμένες περιπτώσεις, ιδιαίτερα σε πολφούς με βάση το νερό, μπορούν να απορριφθούν στο περιβάλλον με ελεγχόμενο τρόπο). Τα μεγαλύτερα θραύσματα γεωτρήσεων απομακρύνονται περνώντας την επιστρεφόμενη λάσπη διαμέσου ενός ή περισσότερων δονητικών τελάρων και μερικές φορές τα λεπτότερα κομμάτια απομακρύνονται με φυγοκέντριση. Η καθαρισμένη λάσπη αναμειγνύεται με τη νέα λάσπη και επαναχρησιμοποιείται στην γεώτρηση. Ανάλογα με το είδος του σχηματισμού που διατρείται, το εύρος της θερμοκρασίας, της διαπερατότητας και της πίεσης των πόρων επιλέγεται ο καταλληλότερος πολφός (Bourgoyne et al., 1991). Ο πολφός που θα χρησιμοποιηθεί δε θα πρέπει να διαβρώνει τη διατρητική στήλη καθώς και τα πετρώματα με τα οποία έρχεται σε επαφή, ώστε να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της πληροφορίας για τους υπό διάτρηση σχηματισμούς. Η ρύθμιση της πυκνότητας θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγονται καθυστερήσεις και να είναι αποτελεσματική η διάτρηση. Δηλαδή πέρα από τις γνωστές λειτουργίες που υπηρετεί ο πολφός αποτρέπει τη θραύση των περιβαλλόντων πετρωμάτων από την επιβολή πίεσης. Όμως η πίεση της διατρητικής στήλης θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη πίεση των πόρων για την ανέλκυση των θραυσμάτων και τη σωστή λειτουργία της.

### **2.1.2 Πολφοί σε υψηλές θερμοκρασίες**

Με το πέρασμα των χρόνων οι τεχνικές εξελίσσονται και η ανάγκη διάνοιξης φρεατίων σε μεγαλύτερα βάθη και σε γεωθερμικά πεδία, όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, γίνεται πιο απαιτητική. Έτσι με μία σειρά διαγνωστικών ελέγχων όπως μετρήσεις του ιξώδους σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις, της πυκνότητας, του pH, της ικανότητας διήθησης κ.α. μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα για τη καταλληλότητα ενός ρευστού και χρήση του ως ρευστό γεώτρησης (Λύτρα, 2016).

Οι ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη έχουν προσδιοριστεί αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και στη συνέχεια σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με ένα απλό ομόκεντρο περιστροφικό ιξωδόμετρο. Ο μπεντονίτης είναι το συνηθέστερο υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί στη διάνοιξη πηγαδιών γιατί εξασφαλίζει την θιξοτροπία και το επιθυμητό ιξώδες των υγρών γεώτρησης. Το κύριο πρόβλημα του μπεντονίτη είναι η έντονη πήκτωση (gelation) όταν ο πολφός βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι με τη πήξη του αυξάνεται το ιξώδες, η λάσπη μετατρέπεται σε τσιμεντοπορφό και παρατηρούνται προβλήματα στην κυκλοφορία της, στα μηχανήματα καταγραφής πληροφοριών και στο περίβλημα της γεώτρησης. Γι' αυτό το λόγο, συχνά προστίθενται χημικές ουσίες για βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων με ταυτόχρονη όμως αύξηση του κόστους (F. Malekahmad, 2019).



### 2.1.3 Στάδια γεωτρήσεων σε γεωθερμικά πεδία

Τα γεωθερμικά φρεάτια υψηλής θερμοκρασίας διαρρηγνύονται σταδιακά και κατασκευάζονται από πολλά ομόκεντρα χαλύβδινα περιβλήματα. Το περίβλημα που προωθείται από την επιφάνεια στην οπή του πηγαδιού, συνήθως κατασκευάζεται από σωλήνες σε σειρά που συγκολλούνται μεταξύ τους. Έπειτα το περίβλημα τσιμεντώνεται εξωτερικά προς την πλευρά του σχηματισμού. Στο δεύτερο στάδιο χρησιμοποιείται ένα τρυπάνι μικρότερης διαμέτρου για τη διάνοιξη από τον πυθμένα της γεώτρησης και την επόμενη σωλήνωση και τσιμεντώσή της, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ένα περίβλημα αγκύρωσης. Ανάλογα με το βάθος και τις πιέσεις σχηματισμού, σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτούνται και ενδιάμεσα στελέχη. Η διαδικασία διάνοιξης της γεώτρησης επαναλαμβάνεται μέχρι τη τοποθέτηση του τελευταίου στελέχους.

Η σωστή δόμηση αυτών των περιβλημάτων είναι απαραίτητη κατά τη διάρκεια της διάτρησης για την ασφαλή λειτουργία της μετά την φάση της κατασκευής. Οι υψηλές πιέσεις σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στο περίβλημα. Η πιο συχνή ισχυρή μηχανική τάση που αναπτύσσεται οφείλεται στις μεταβολές της θερμοκρασίας από ένα αρχικά ψυχρό σε ένα θερμό φρεάτιο λειτουργίας. Η θερμική διαστολή δημιουργεί μεγάλες τάσεις στα περιβλήματα που περιορίζονται από το τσιμέντο και συνεπώς, σε συμβατικά φρεάτια υψηλής θερμοκρασίας, αναπτύσσεται μόνιμη πλαστική παραμόρφωση καθώς τα φρεάτια θερμαίνονται στις θερμοκρασίες παραγωγής. Οι αυξημένες θερμοκρασίες προκαλούν μείωση της αντοχής του υλικού, αυξάνοντας περαιτέρω τον κίνδυνο βλαβών όπως κατάρρευση από αξονική ρήξη λόγω εφελκυσμού (Skúlason Kaldal Gunnar, 2019) .



**Εικόνα 3 :** Διατομή των τσιμεντωμένων περιβλημάτων που ανασκάφηκαν από γεωθερμικό πηγάδι υψηλής θερμοκρασίας στο Ρέκιανες της Ισλανδίας, παρουσιάζοντας τη στρωματοποιημένη δομή των περιβλημάτων και μονωτικών θηκών τσιμέντου (πηγή: (Skúlason Kaldal Gunnar -High-Temperature Geothermal Wells 2019).

### 2.2.1 Ρευστομηχανική και ρεολογικές ιδιότητες

Ρεολογία είναι η επιστήμη που μελετά τη παραμόρφωση και τη ροή της ύλης ρευστής ή υπό ορισμένες συνθήκες σε στερεή κατάσταση. Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για τη μελέτη της φύσης των κολλοειδών συστημάτων. Η στατική κατάσταση και η κίνηση των ρευστών μελετάται από τη ρευστομηχανικής (Güven 1992).

Στις εργασίες γεώτρησης, η ρεολογία χρησιμοποιεί τη σχέση διατμητικής τάσης και ταχύτητας διάτμησης. Οι ρεολογικές ιδιότητες χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό και την αξιολόγηση του υδραυλικού συστήματος και για την αξιολόγηση της λειτουργικότητας του συστήματος του πολφού της γεώτρησης.

Οι πολφοί των γεωτρήσεων δε συμπεριφέρονται ως νευτώνεια ρευστά καθώς το ιξώδες τους δεν επηρεάζεται μόνο από τη θερμοκρασία και την πίεση, αλλά συνδέεται επίσης έντονα με την ταχύτητα με την οποία η λάσπη ρέει μέσω του υδραυλικού συστήματος. Η ταχύτητα του πολφού γεώτρησης και η προκύπτουσα ταχύτητα διάτμησης στα τοιχώματα των αγωγών παίζουν σημαντικό ρόλο στο ιξώδες του αντλούμενου ρευστού. Για τον λόγο αυτό, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε το ιξώδες στο πλήρες εύρος της ταχύτητας διάτμησης που συνήθως λαμβάνεται υπόψη στους υδραυλικούς υπολογισμούς. Μέχρι σήμερα, όλοι οι πολφοί γεωτρήσεων ταξινομούνται είτε ως νευτώνεια είτε ως μη νευτώνεια ρευστά τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω ([www.rishibabuadari.tripod.com](http://www.rishibabuadari.tripod.com)).

### 2.2.2 Αριθμός Reynolds

Ο αριθμός Reynolds είναι ένας αδιάστατος αριθμός που χρησιμοποιείται για την κατηγοριοποίηση των ρευστών συστημάτων στα οποία η επίδραση του ιξώδους είναι σημαντική για τον έλεγχο των ταχυτήτων ή των σχημάτων ροής αλλά και γενικότερα στη συμπεριφορά ενός ρευστού. Ο αριθμός Reynolds, που αναφέρεται ως Re, χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει εάν η ροή του ρευστού είναι στρωτή ή τυρβώδης. Είναι μία από τις κύριες παραμέτρους ελέγχου σε όλες τις ιξώδεις ροές όπου ένα αριθμητικό μοντέλο επιλέγεται σύμφωνα με τον προκαθορισμένο αριθμό Reynolds ([www.sciencedirect.com/reynolds-number](http://www.sciencedirect.com/reynolds-number)).

Αν και ο αριθμός Reynolds περιλαμβάνει τόσο τις στατικές όσο και τις κινηματικές ιδιότητες των υγρών, προσδιορίζεται ως ιδιότητα ροής, καθώς διερευνάται από δυναμικές συνθήκες. Από τεχνική άποψη, ο αριθμός Reynolds είναι ο λόγος των δυνάμεων αδράνειας και των ιξωδών δυνάμεων. Στην πράξη, ο αριθμός Reynolds χρησιμοποιείται για να προβλέψει εάν η ροή θα είναι στρωτή ή τυρβώδης. Εάν οι αδρανειακές δυνάμεις, οι οποίες αντιστέκονται σε μια μεταβολή της ταχύτητας ενός αντικειμένου και είναι η αιτία της κίνησης του ρευστού, κυριαρχούν, η ροή είναι ταραγμένη. Διαφορετικά, αν οι ιξώδεις δυνάμεις, που ορίζονται ως αντίσταση στην ροή, κυριαρχούν - η ροή είναι στρωτή. Ο αριθμός Reynolds μπορεί να καθοριστεί σύμφωνα με το παρακάτω τύπο ([www.simscale.com/reynolds-number](http://www.simscale.com/reynolds-number)):

$$Re = \frac{\text{δυνάμεις αδράνειας}}{\text{Ιξώδεις δυνάμεις}} = \frac{\rho * V * D}{\mu}$$

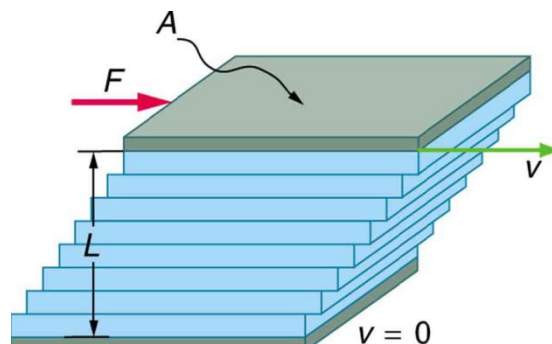
Όπου  $\rho$  η πυκνότητα,  $V$  η ταχύτητα ροής,  $\mu$  το ιξώδες του ρευστού και  $D$  υδραυλική διάμετρος ενός κυλινδρικού αγωγού.

Είδος ροής	Αριθμός Reynolds
Στρωτή ροή	$Re < 2300$
Μεταβατική	$2300 < Re < 4000$
Τυρβώδης ροή	$Re > 4000$

Πίνακας 1. Ονοματολογία ροής με βάση τον αριθμό Reynolds

### 2.3.1. Νευτώνεια ρευστά

Η ροή ενός ρευστού σε χαμηλές και μέτριες ταχύτητες είναι ομαλή. Ένα ρευστό μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ένα σύνολο στρωμάτων με ένα απειροελάχιστο πάχος ( $\Delta L$ ) ολισθαίνοντας το ένα επάνω στο άλλο (Σχήμα 1). Σε αυτή την περίπτωση η ροή χαρακτηρίζεται στρωτή. Συμπεριφορά νευτώνειου ρευστού παρουσιάζουν το νερό, το μέλι, το αργό πετρέλαιο, τα αέρια κ.α.. Τέλος το ιξώδες των νευτώνειων ρευστών ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.



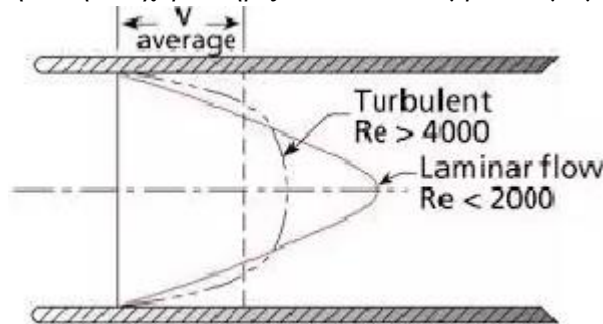
Σχήμα 1 : ομαλή ροή ρευστού (πηγή: <https://courses.lumenlearning.com>)

Υπάρχουν δύο τύποι συμπεριφορών στρωτής ροής η νευτώνεια και η μη νευτώνεια ροή. Η νευτώνεια ροή μπορεί να παρασταθεί με την υποθετική τοποθέτηση ενός ρευστού ανάμεσα σε δύο πολύ στενές πλάκες με κίνηση τόσο σταθερή ούτως ώστε να φαίνεται μακροσκοπικά σαν στερεό (N.Guven -Clay-Water Interface). Ο λόγος του  $\frac{dv}{dL}$  δηλαδή η κλίση της ταχύτητας διάτμησης [ $1/s$ ] που ονομάζεται ρυθμός διάτμησης ( $\gamma$ ) και η διατμητική τάση ( $\tau$ ) [ $MPa$ ] περιγράφουν την νευτώνεια ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών με μια απλή γραμμική σχέση που μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση:  $\tau = \gamma * \mu \Rightarrow \mu = \frac{\tau}{\gamma}$

Αυτή η σχέση είναι τώρα γνωστή ως το ιξώδες του Νεύτωνα, όπου η σταθερά αναλογίας ( $\mu$ ) είναι το ιξώδες του ρευστού με μονάδες μέτρησης το poise ή πιο συνηθισμένο το centipoise. Το ιξώδες μπορεί να θεωρηθεί ως η εσωτερική τριβή ανάμεσα σε δύο λείες επιφάνειες και το ρευστό που δημιουργείται από διαμοριακές δυνάμεις στη διεπαφή ανάμεσα στα γειτονικά επίπεδα. Το ιξώδες στη νευτώνεια ροή είναι σταθερό ενός υγρού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Πρακτικά είναι ένα μέτρο του σχετικού πάχους ή λεπτότητας ενός υγρού και ορίζεται ως ο

λόγος της διατμητικής τάσης προς την ταχύτητα διάτμησης. Με απλά λόγια πόσο εύκολα ρέει ένα ρευστό π.χ. η ροή του νερό με του μελιού.

Σε στρωτή ροή, η αντίσταση στη ροή που αναπτύσσεται μεταξύ των υγρών στρωμάτων, λόγω της ταχύτητας διάτμησης, ονομάζεται διατμητική τάση και χαρακτηρίζεται από το σύμβολο  $\tau$  με μονάδες MPa.



**Σχήμα 2:** Η διαφορετική ταχύτητα που έχουν τα σημεία του ρευστού σε μία στρωτή και μία τυρβώδης ροή (πηγή : [www.quora.com](http://www.quora.com)).

### 2.3.2. Μη νευτώνεια ρευστά

Στα μη νευτώνεια ρευστά, η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική και δεν ακολουθούν την αρχή του Νεύτωνα. Αντιθέτως ισχύει :  $\tau \neq \gamma \cdot \mu$  (1)

Τα ρευστά που ακολουθούν τη σχέση (1) λέγονται μη Νευτώνεια ρευστά και σε αυτά το ιξώδες δεν εξαρτάται από την κλίση της ταχύτητας διάτμησης ( $\frac{dV}{dL}$ ). Οι γραφικές παραστάσεις των μη Νευτώνειων ρευστών δεν είναι ευθείες γραμμές αλλά καμπύλες. Επίσης λαμβάνονται οι έννοιες του πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους.

Τα μη νευτώνεια ρευστά μπορεί να παρουσιάζουν συμπεριφορά πλαστικού ρευστού κατά Bingham στην οποία η ιξώδης συμπεριφορά παρουσιάζεται άνω μιας ελαχίστης διατμητικής τάσης, που καλείται και τάση διολίσθησης. Τα πλαστικά ρευστά τύπου Bingham ακολουθούν τη σχέση:  $\tau = \mu \left( \frac{dV}{dL} \right) + \tau_0 = \mu \gamma + \tau_0$  όπου  $\tau_0$  είναι η τάση διολίσθησης.

Το φαινόμενο ιξώδες μπορεί να περιγραφεί από μία συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης ( $\gamma$ ) και της διατμητικής τάσης ( $\tau$ ) με τη σχέση:  $\tau = f(\gamma)$ . Έτσι το φαινόμενο ιξώδες, μεταβάλλεται ανάλογα με τη ταχύτητα περιστροφής του ιξωδομέτρου.

### 2.3.3. Ρεολογικά μοντέλα

Τα ρεολογικά μοντέλα είναι χρήσιμα εργαλεία για να περιγράψουν μαθηματικά τη σχέση μεταξύ της τάσης διάτμησης και του ρυθμού διάτμησης ενός ρευστού. Παραδοσιακά, η πετρελαϊκή βιομηχανία χρησιμοποιεί τα μοντέλα Bingham και Powerlaw για τη περιγραφή της συμπεριφοράς των ρευστών διάτμησης. Επίσης, οι τυποποιημένες μέθοδοι του API για υδραυλική διάτμηση υποθέτουν είτε ένα μοντέλο Powerlaw είτε ένα μοντέλο Bingham Plastic. Στην πραγματικότητα, οι περισσότεροι πολφού γεωτρήσης περιγράφονται καλύτερα από το τροποποιημένο μοντέλο Powerlaw ή με το ρεολογικό μοντέλο Herschel-Buckley. Αυτή η διάκριση είναι ιδιαίτερα σημαντική για τις δακτυλιοειδείς γεωμετρίες που είναι χαρακτηριστικές των συνθηκών κανονικής διάτμησης, όπου οι ρυθμοί διάτμησης είναι συνήθως χαμηλοί. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το μοντέλο Powerlaw υποτιμά, ενώ το μοντέλο Bingham Plastic υπερεκτιμά τις πτώσεις πίεσης λόγω τριβής. Το ρεολογικό μοντέλο Herschel-Buckley παρουσιάζει πιο κατάλληλες ρεολογικές παραμέτρους, αλλά ο χειρισμός της εξίσωσης ροής δεν είναι τόσο εύκολος. Ο μηχανικός γεωτρήσεων ασχολείται πρωτίστως με τη ροή των υγρών της γεώτρησης και των τσιμέντων κάτω από

την κυκλική οπή του κοχλιωτού τρυπανιού και μέχρι τον κυκλικό δακτυλιοειδή χώρο μεταξύ του κοχλιωτού τρυπανιού και του σωλήνα της γεώτρησης. Προκειμένου να αναπτυχθεί κατάλληλη μαθηματική σχέση μεταξύ του ρυθμού ροής και της πτώσης πίεσης λόγω τριβής, γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές:

- Το στέλεχος του τρυπανιού τοποθετείται ομόκεντρα στο περίβλημα ή στην οπή
- Ο δακτύλιος του τρυπανιού δεν περιστρέφεται
- Τα τμήματα της ανοιχτής οπής έχουν κυκλικό σχήμα και γνωστή διάμετρο
- Το ρευστό της γεώτρησης είναι ασυμπίεστο και η ροή είναι ισοθερμική.
- Το υγρό που ρέει στο σωλήνα ή στον ομόκεντρο δακτύλιο δεν έχει ομοιόμορφη ταχύτητα.

( Η ταχύτητα του ρευστού, αμέσως δίπλα στα τοιχώματα του σωλήνα, θα είναι μηδενική και στη μέγιστη απόσταση του ρευστού από τα τοιχώματα του σωλήνα, θα έχει τη μέγιστη ταχύτητα.)([rishibabuadari.tripod.com](http://rishibabuadari.tripod.com))

Με δοκιμές μετριέται η τάση διάτμησης που δημιουργείται από συγκεκριμένους ρυθμούς διάτμησης και αυτά τα δεδομένα μετατρέπονται σε τιμή "ιξώδους" με τη χρήση ρεολογικού μοντέλου για την περιγραφή της συμπεριφοράς του ρευστού.

Η σύγχυση ως προς το νόημα του ιξώδους ενός υγρού γεώτρησης δημιουργείται επειδή το ιξώδες δεν είναι σταθερό σε όλο το σύστημα κυκλοφορίας. Για τις περισσότερες λάσπες, το ιξώδες αλλάζει κάθε φορά που αλλάζει η ταχύτητα ροής. Επομένως, σε μια σταθερή παροχή εξόδου της αντλίας, το ιξώδες της λάσπης είναι διαφορετικό στο σωλήνα διάτμησης, στα περιβλήματα, σε διαφορετικές δακτυλιοειδείς διαμέτρους και στο επιφανειακό σύστημα. Οι προσπάθειες περιγραφής του μεταβαλλόμενου ιξώδους οδήγησαν σε διαφορετικά μαθηματικά μοντέλα που παρουσιάζονται πιο κάτω.

Μοντέλο νευτώνειου ρευστού - Ένα νευτώνειο ρευστό έχει μια γραμμική σχέση μεταξύ της ταχύτητας διάτμησης και της διατμητικής τάσης και το ιξώδες του ρευστού είναι η κλίση του ρυθμού διάτμησης προς τα δεδομένα της ταχύτητας διάτμησης.

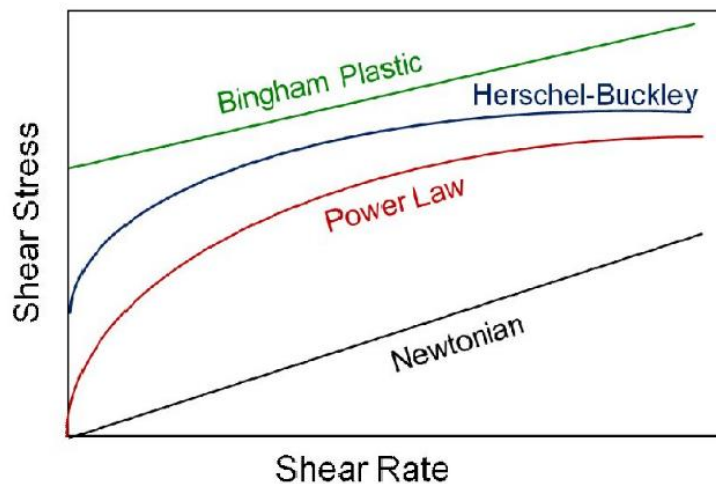
Μοντέλο ρευστού Bingham Plastic - Ένα πλαστικό ρευστό κατά Bingham διαφέρει από ένα νευτώνειο ρευστό στο ότι μια μη-μηδενική διατμητική τάση που ονομάζεται τάση διολίσθησης είναι απαραίτητη για την εκκίνηση της ροής του ρευστού. Η κλίση της ταχύτητας διάτμησης προς τη διατμητική τάση είναι το πλαστικό ιξώδες. Το μοντέλο Bingham Plastic χρησιμοποιείται συνήθως για τσιμέντα και σε πολλούς γεωτρητικούς πολφούς

Μοντέλο ρευστού Powerlaw - Πρόκειται για το συνηθέστερο υγρό μοντέλο που χρησιμοποιείται να περιγράψει τα ρευστά γεωτρήσεων. Περιγράφεται από την εξίσωση  $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$ . Σε αυτό το ρεολογικό μοντέλο τα δεδομένα διατμητικής τάσης/ταχύτητα διάτμησης περιγράφονται από μια γραμμική σχέση σε δι-λογαριθμικές κλίμακες. Η κλίση της ευθείας σε δι-λογαριθμικό διάγραμμα υποδηλώνεται από τον παράγοντα  $n'$ , που ονομάζεται δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς ή εκθέτης του μοντέλου Powerlaw. Ο δείκτης αποτελεί ένα μέτρο του βαθμού απόκλισης από τη συμπεριφορά του νευτώνειου ρευστού. Όταν  $n' = 1$  το ρευστό είναι νευτώνειο, όταν  $n' > 1$  το ρευστό έχει ρεοπηκτική συμπεριφορά και χαρακτηρίζεται ως διασταλτικό (dilatant), ενώ όταν  $n' < 1$  τότε το ρευστό χαρακτηρίζεται ως ψευδοπλαστικό και το ιξώδες μειώνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Η τάση διατμήσεως με ταχύτητα διατμήσεως "1" χαρακτηρίζεται ως δείκτης συνάφειας και συμβολίζεται με  $K'$ . Ο δείκτης σχετίζεται πολύ στενά με το ιξώδες για χαμηλές ταχύτητες διάτμησης. Σε μεγαλύτερους ρυθμούς διάτμησης, το  $K$  είναι

περισσότερο ένα μέτρο της ποσότητας στερεών στο ρευστό. Για τα πραγματικά ρευστά οι παράγοντες  $K'$  και  $n'$  αλλάζουν με τη θερμοκρασία και το χρόνο με το  $K'$  γενικά να μειώνεται και το  $n'$  να τείνει προς 0.

**Μοντέλο ρευστού Herschel-Buckley** - Το συγκεκριμένο μοντέλο παρουσιάζει συμπεριφορά μικτού τύπου ανάμεσα σε πλαστικό μοντέλο κατά Bingham και ρευστό μοντέλου Powerlaw. Παρατηρείται σε ορισμένα ρευστά που χαρακτηρίζονται από εκθετική σχέση μεταξύ ταχύτητας διάτμησης και διατμητικής τάσης και από την ύπαρξη τάσης διολίσθησης ( $\tau_0$ ) (Pa), σύμφωνα με την γενική σχέση:

$\tau = K * \left(\frac{dV}{dL}\right)^n + \tau_0 = K * \gamma^n + \tau_0$  (οι δείκτες  $K$  &  $n$  αναλύονται παρακάτω). Στο εν λόγω μοντέλο υπάρχει μια ελάχιστη τάση, που ονομάζεται τάση διολίσθησης, κάτω από την οποία δεν εμφανίζεται ροή. Η τάση διολίσθησης οφείλεται στη δημιουργία πηκτώματος. Σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης υπάρχει μια τυπική μη γραμμική σχέση μεταξύ της τάσης διάτμησης και της ταχύτητας διάτμησης, η οποία τείνει να εξασθενεί με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης (PDC Bit Hydraulic & Mud - Tamiru Alemu Lemma, et al. 2017).



**Εικόνα 4:** Διάγραμμα με ρεολογικά μοντέλα των γεωτρητικών πολφών (πηγή: [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com))

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Περιγραφή πειραματικής μεθοδολογίας

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αναφέρουμε την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς τον χαρακτηρισμό και την ρεολογική συμπεριφορά των αργίλων. Επίσης θα αναφέρουμε τα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν.

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις άργιλοι και συγκεκριμένα, ένας παλυγορσκίτης και ένας νοντρονίτης που παραχωρήθηκαν από την εταιρεία ΓΕΩΕΛΛΑΣ στα Γρεβενά και ένας μπεντονίτης με κωδικό όνομα Zenith είχε παραχωρηθεί στο παρελθόν από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά (σήμερα IMERYS). Σε κάθε δείγμα ξεχωριστά προσδιορίστηκαν οι ρεολογικές τους ιδιότητες και έγινε ποιοτικός χαρακτηρισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης. Έτσι, παρασκευάστηκαν πολφοί, πραγματοποιήθηκε γήρανση και μελετήθηκε η μεταβολή του ιξώδους και του  $\eta$  σε σχέση με την θερμοκρασία. Τέλος, εξετάστηκαν τα δείγματα ως προς την απώλεια διήθησης και τον προσδιορισμό του ρεολογικού τους μοντέλου.

### Εφαρμογές αξιολόγησης δειγμάτων:

Στις παρακάτω παραγράφους περιγράφονται οι διάφορες εργαστηριακές τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό των αργιλικών δειγμάτων.

#### 3.1.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται τόσο για τον ποσοτικό όσο και για τον ποιοτικό προσδιορισμό ορυκτολογικών φάσεων σε ιζήματα, πετρώματα και εδάφη με τη βοήθεια περιθλασίμετρου ακτίνων-X. Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος της τάξης των  $10^{-10}\text{m}$  οι οποίες προσπίπτουν με κατάλληλη γωνία σε δείγμα λεπτοκρυσταλλικής κόνεως. Στη συνέχεια με προσεκτική καταγραφή της έντασης και της θέσης των περιθλώμενων ακτίνων από καταμετρητές εξάγονται συμπεράσματα για τα είδη των ορυκτών στο δείγμα και την κρυσταλλική δομή τους (Κωστάκης 2005).

Κατασκευάστηκαν δύο τύποι παρασκευασμάτων:

- Μη προσανατολισμένα δείγματα (ολικός χαρακτηρισμός, bulk)  
Για την δημιουργία μη προσανατολισμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικά διαμορφωμένοι μεταλλικοί δειγματοφορείς στους οποίους πακτώθηκαν τα υλικά (περίπου 2.5 g) με τη βοήθεια ενός γυάλινου πλακιδίου. Με αυτή τη διαδικασία μπορούμε στο εκάστοτε δείγμα να πραγματοποιήσουμε ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό AutoQuan (Rayflex) vs 2.80 το οποίο χρησιμοποιεί τη μέθοδο εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής Rietveld. Ενώ ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Diffrac Plus (Bruker AXS) και τη βάση δεδομένων JCPDS.
- Προσανατολισμένα δείγματα (αργιλικό κλάσμα)  
Για την κατασκευή των εν λόγω δειγμάτων αποχωρίστηκαν τα αργιλικά κλάσματα ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα.
  1. Ζυγίσαμε περίπου 5 g δείγματος και τα προσθέσαμε σε 250 ml απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως.

2. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε θραύση των συσσωματωμάτων σε υπέρηχους και το αιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία για 1:30 ώρες.
3. Στη συνέχεια πήραμε μικρή ποσότητα διαλύματος από το άνω 1 cm του αιωρήματος με τη βοήθεια πιπέτας, που αντιπροσωπεύει το αργιλικό κλάσμα ( $-2 \mu\text{m}$ ).
4. Περίπου 2.5 ml του αιωρήματος τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και τα αφήσαμε για φυσική ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατασκευάσαμε για κάθε δείγμα δύο γυάλινους δειγματοφορείς.
5. Ο ένας δειγματοφορέας τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα γλυκόλης σε θερμοκρασία  $60^\circ\text{C}$  για 24h. Ενώ ο δεύτερος χρησιμοποιήθηκε ως έχει για ανάλυση στο XRD (air dried sample). Με την εξάτμιση της γλυκόλης μπορούμε να διακρίνουμε τη διόγκωση του σμεκτίτη.
6. Ύστερα από το αιώρημα πήραμε 25 ml δύο φορές και τα τοποθετήσαμε σε δύο φυγοκεντρικούς σωλήνες. Σε αυτούς μετά από την αρχική φυγοκέντριση για 12 λεπτά κατά την οποία αποχωρίστηκε το αργιλικό κλάσμα από το υπερκείμενο νερό προσθέσαμε στον έναν σωλήνα 10ml KCl και στον άλλο 10ml LiCl τρεις φορές αναδεύοντας – φυγοκεντρίζοντας τα δείγματα. Έπειτα επαναλάβαμε την διαδικασία προσθέτοντας νερό πέντε φορές ώστε να απομακρύνουμε ξεπλένοντας την περίσσεια KCl και LiCl.
7. Το δείγμα που κορέστηκε με LiCl τοποθετήθηκε στους  $60^\circ\text{C}$  για 24 h για ξήρανση. Στη συνέχεια θερμάνθηκε στους  $300^\circ\text{C}$  για 24h και τοποθετήθηκε σε γυάλινο δειγματοφορέα. Στη συνέχεια ξηράνθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκτέθηκε σε ατμούς γλυκερόλης στους  $105^\circ\text{C}$  σε ξηραντήρα. Από το ίζημα του δείγματος που κορέστηκε σε KCl κατασκευάσαμε γυαλάκι και το τοποθετήσαμε στη γλυκόλη στους  $60^\circ\text{C}$  για 24 h.

### 3.1.2 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Η μέθοδος XRF αποτελεί μια σημαντική τεχνική ενόργανης ανάλυσης των υλικών. Κατά τη μέθοδο αυτή το δείγμα προς εξέταση ακτινοβολείται με πρωτογενείς ακτίνες-X. Μερικές από τις ακτίνες θα διαθλαστούν ή θα σκεδαστούν και άλλες θα απορροφηθούν διεγείροντας την ύλη και εκπέμποντας δευτερογενείς ακτίνες-X για να προκύψει η φασματοσκοπία φθορισμού. Κάθε στοιχείο που δέχεται ακτινοβολία εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο. Λόγω της υψηλής διακριτικής ικανότητας είναι εύκολο να προσδιοριστούν πολλά χημικά στοιχεία και το γεγονός ότι ανήκει στις μη καταστρεπτικές τεχνικές την καθιστά ιδανική μέθοδο για την ανάλυση καλλιτεχνικών, αρχαιολογικών και ιστορικών έργων (Κωστάκης 2005).

### 3.1.3 Απώλεια πύρωσης (LOI)

Τρία (3) g από κάθε δείγμα τοποθετήθηκαν σε κάψες στο φούρνο σε θερμοκρασία  $105^\circ\text{C}$  για να ξηραθούν. Ύστερα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα μέχρις ότου έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίστηκαν. Στη συνέχεια τα τοποθετήσαμε στον φούρνο στους  $1050^\circ\text{C}$  για 2 h και τα αφήσαμε να αποκτήσουν την ατμοσφαιρική θερμοκρασία



σε ξηραντήρα ώστε να ξαναζυγιστούν. Η απώλεια πύρωσης είναι η διαφορά του βάρους των δειγμάτων με θέρμανση από μια αρχική θερμοκρασία (105°C) και σε μία καθορισμένη (τελική) υψηλή θερμοκρασία (1050°C). Αυτή η διαφορά οφείλεται στην απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού, όλων των οργανικών ενώσεων και την αποδόμηση των θεικών και των ανθρακικών ορυκτών. Με αυτό τον τρόπο καταφέρνουμε την ασφαλή κατασκευή των ταμπλετών στη σύντηξη. Η παρακάτω σχέση μας δίνει την απώλεια πύρωσης του δείγματος σε ποσοστό.

$$LOI = \frac{M_{T105} - M_{T1050}}{M_{T105}} * 100\%$$

Για την κατασκευή της ταμπλέτας χρησιμοποιήσαμε 1.5 g του πυρωμένου δείγματος και στη συνέχεια προσθέσαμε 7.5 g τετραβορικό δι-λίθιο ως συντηκτικό. Το μίγμα ομογενοποιήθηκε σε χωνευτήριο λευκόχρυσου, για να υποστεί τήξη για 25 λεπτά. Τέλος δημιουργήσαμε μία ειδική ταμπλέτα (ύαλος) από τη ψύξη του τήγματος η οποία αναλύθηκε στο φασματομέτρο ακτίνων-X φθορισμού (XRF).

## Πειραματική διαδικασία ρεολογικής συμπεριφοράς:

### 3.2.1 Προετοιμασία Πολφού

Για τη παρασκευή των πολφών χρησιμοποιήσαμε συγκέντρωση 5% κ.β. σε στερεά για κάθε δείγμα φτιάχνοντας συνολικά όγκο πολφού 250 mL. Για να πραγματοποιηθεί αλκαλική ενεργοποίηση προστέθηκε ακόμη μικρή ποσότητα  $\text{NaHCO}_3$  στους μπεντονίτες. Το μίγμα αναδεύτηκε σε μίξερ υψηλής ταχύτητας (άνω των 10.000 στροφών) για 20 λεπτά, ώστε να θραυστούν και τα τελευταία συσσωματώματα. Εν συνεχεία μεταφέρθηκε σε κελί ωρίμανσης σε εργαστηριακό φούρνο της εταιρείας FANN.

Η ωρίμανση διήρκησε 16 h και καθόλη τη διάρκεια το κελί βρισκόταν σε περιστρεφόμενους άξονες για να αναδεύεται. Για να προσδιοριστεί το ιξώδες του πρέπει να έρθει ο πολφός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ιξώδες συνήθως μετά τη διαδικασία της δυναμική γήρανσης σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται σημαντικά. Συνολικά από τα τρία δείγματα κατασκευάσαμε δύο σειρές πολφών. Στη πρώτη σειρά χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ενώ στη δεύτερη νερό με προσθήκη  $\text{NaCl}$  συγκέντρωσης 2M ώστε να υποστούν γήρανση σε θερμοκρασία 25°C, 100°C, 149°C, 176°C και 230°C. Για γεωθερμική βαθμίδα 1°C ανά 33 m, 33 °C αντιστοιχούν σε βάθος 1000 m ενώ η θερμοκρασία των 230°C αντιστοιχεί σε βάθος περίπου 7 km. Βέβαια σπάνια οι γεωτρήσεις φτάνουν σε τόσο μεγάλα βάθη για αυτό συνήθως τέτοιες θερμοκρασίες αφορούν γεωθερμικούς ταμιευτήρες. Πριν τη μέτρηση του ιξώδους οι πολφοί αναδεύτηκαν στο μίξερ για πέντε λεπτά και μετρήθηκε το pH για να διαπιστώσουμε αν η διαδικασία ευνοεί τον μηχανισμό διασποράς των σωματιδίων αυξάνοντας το pH.



**Εικόνα 5:** Πολφοί και φούρνος γήρανσης με περιστρεφόμενους άξονες (πηγή: Φωτογραφίες διπλωματικής)

Η ρεολογική συμπεριφορά των πολφών προσδιορίστηκε σε ομοαξονικό περιστροφικό ιξωδόμετρο τύπου Couette μοντέλου Grace 3500a με χρήση του λογισμικού Grace-M3600. Στο εν λόγω ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο το ρευστό εισέρχεται στο χώρο μεταξύ δύο ομόκεντρων κυλίνδρων. Ο εξωτερικός είναι σωληνοειδής (κούφιος) και κινείται περιστροφικά από τον εσωτερικό (συμπαγή) κύλινδρο (Bob). Στον ενδιάμεσο χώρο βρίσκεται ρευστό στον οποίο ασκείται ροπή. Ο Bob συνδέεται εσωτερικά με ελατήριο στρέψης και η κίνηση του εξωτερικού κυλίνδρου μέσω της ροπής που ασκεί στο ρευστό περιστρέφει τον εσωτερικό. Από τη γωνία που διαγράφει ο εσωτερικός κύλινδρος προσδιορίζεται το ιξώδες του ρευστού. Οι ταχύτητες περιστροφής που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία είναι οι παρακάτω: 3 rpm, 6 rpm, 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm και 600 rpm.

Για τον υπολογισμό του φαινομενικού ιξώδους του πλαστικού ιξώδους, και της τάσης διολίσθησης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις

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

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

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

### 3.2.2 Φιλτρόπρεσσα –Απώλεια διήθησης (LPLT)

Μετά το πέρας της μέτρησης του ιξώδους, πραγματοποιήθηκε στατική διήθηση στο ρευστό. Ο πολφός τοποθετήθηκε στο ειδικά σχεδιασμένο δοχείο της φιλτρόπρεσσας αφού πρώτα προστέθηκε διηθητικό χαρτί στον πυθμένα και κατάλληλες ελαστικές φλάντζες ώστε να βιδωθεί κλείνοντας αεροστεγώς. Το κελί συνδέθηκε με αγωγό που μεταφέρει αέριο (CO<sub>2</sub>) από φιάλη ασφαλείας. Το ρευστό δέχτηκε πίεση από τον αγωγό εντός του κελιού της τάξης των 7 atm περίπου. Στη βάση του κελιού μετρήθηκε σε διαβαθμισμένο ογκομετρικό κύλινδρο το απολεσθέν υγρό. Η συνολική πειραματική διαδικασία διήρκεσε 30 λεπτά. Αρχικά καταγράφηκε η ποσότητα του διηθημένου υγρού ανά λεπτό και για τα πρώτα 5 λεπτά. Ύστερα οι μετρήσεις της απώλειας πραγματοποιήθηκαν ανά πέντε λεπτά μέχρι και το τριακοστό. Κατά το πέρας των μετρήσεων ξεβιδώθηκε η διάταξη λαμβάνοντας το υμένιο (filtercake) που απέμεινε και μετρήθηκε το πάχος του.



**Εικόνα 6:** Υμένιο μετά την απώλεια διήθησης (filtercake) (πηγή: Φωτογραφίες διπλωματικής)

Σύμφωνα με το Αμερικάνικο Ινστιτούτου Πετρελαίου (API) ο πραγματικός όγκος του διηθήματος, μετρίεται μετά από το πέρας 7.5 λεπτά. Επομένως το υγρό που έχει ο ογκομετρικός σωλήνας πριν δεν προσμετρείται. Τέλος, σημαντικό ρόλο για τη διαπερατότητα του υμενίου παρουσιάζει το σχήμα καθώς και το μέγεθος των φυλλαρίων διάταξης του αργιλικού ορυκτού.

### 3.2.3 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης- συγκέντρωση ιόντων $[Mg^{+2}]$ και $[Na^{+}]$

Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται διεγερμένα στην θεμελιώδη κατάσταση.

Η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται παράγεται από το ίδιο στοιχείο από μετάπτωση του όταν βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση. Επομένως, τα ιόντα απορροφούν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος που παράγεται από την λυχνία κοίλης καθόδου. Η διάταξη της συσκευής πέραν της λυχνίας αποτελείται από έναν μονοχρωμάτορα ο οποίος ανιχνεύει τα μήκη κύματος και ένα κελί ατομοποίησης. Εάν οι συνθήκες για τη μέτρηση είναι καλές, η απορρόφηση ταυτίζεται γραμμικά με την ολική συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου. Η ατομική απορρόφηση χρησιμοποιείται τόσο για ποιοτική όσο και ποσοτική ανάλυση περίπου 70 στοιχείων. Έχει μια αρκετά καλή ευαισθησία αλλά πέραν τούτου χαρακτηρίζεται και για την ταχύτητα και την ευκολία ανάλυσης των δειγμάτων (B' Daniel C. Harris).

Η συγκέντρωση των ιόντων  $[Mg^{+2}]$  και  $[Na^{+}]$  στα διηθήματα της λάσπης προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Τα διηθήματα από την φιλτρόπρεσσα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά φιαλίδια. Για την μέτρηση των ιόντων μαγνησίου και νατρίου ακολούθησε κατάλληλη αραίωση των δειγμάτων ώστε να βρίσκονται μέσα στη γραμμική περιοχή των πρότυπων διαλυμάτων. Προστέθηκαν αντιδραστήρια στα δείγματα ούτως ώστε να ιονιστούν ευκολότερα κατά την ατομοποίηση. Επίσης προστέθηκε διάλυμα λανθανίου 10% κ.ο. για τις μετρήσεις του μαγνησίου και καίσιο 10% κ.ο. για τις μετρήσεις του νατρίου.

## Κεφάλαιο 4° :Πειραματικά αποτελέσματα χαρακτηρισμού των δειγμάτων

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών XRD,XRF που εφαρμόστηκαν στα δείγματα μας με σκοπό τη ποσοτική και ποιοτική τους ορυκτολογική ανάλυση.

### 4.1.1Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)

- **Μη προσανατολισμένα δείγματα**(ολικός χαρακτηρισμός, bulk)

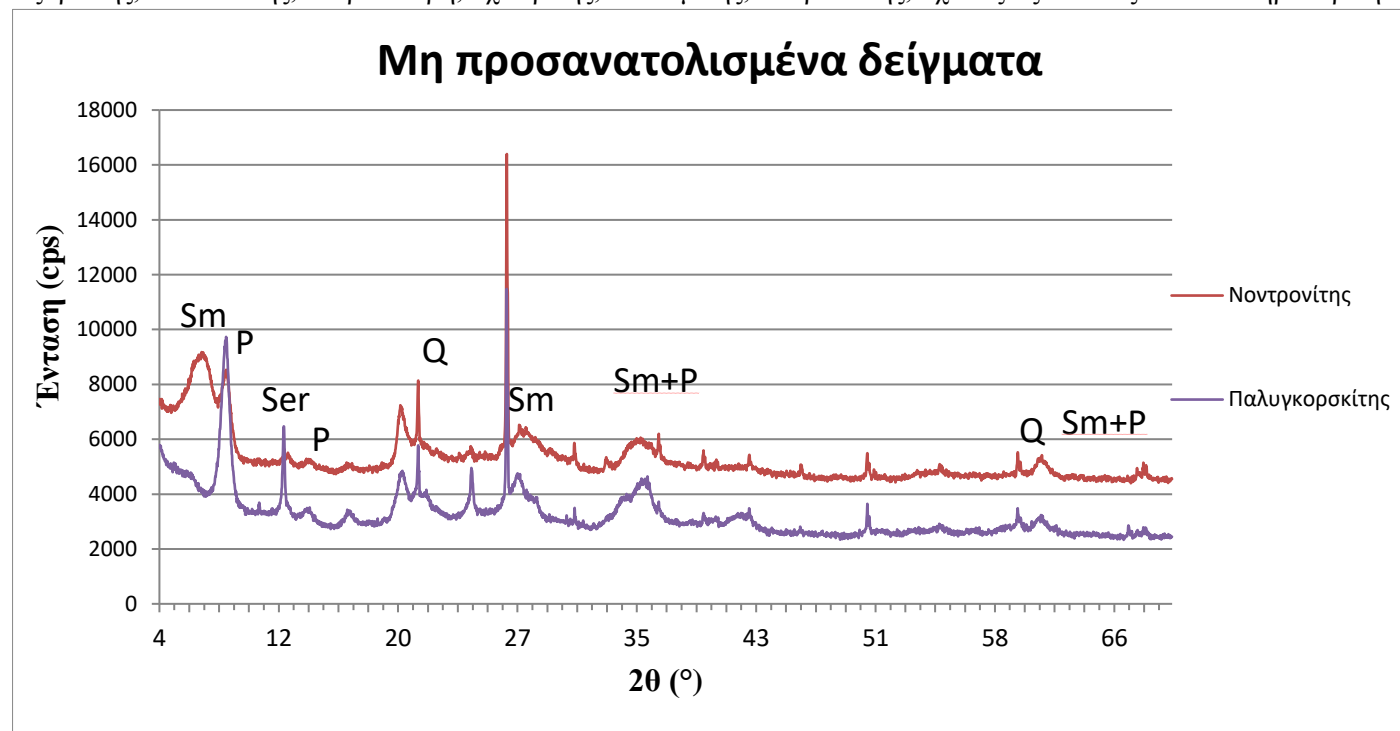
Στα μη προσανατολισμένα δείγματα προσδιορίστηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις κάνοντας χρήση του προγράμματος EVA.

Συγκεκριμένα στο δείγμα του παλυγορσκήτη πέραν του παλυγορσκήτη εντοπίστηκαν τα ακόλουθα ορυκτά:

χαλαζίας, λιζαρδίτης, σερπεντίνης, πλαγιόκλαστο, κεροσίλβη και σανίδινο.

Στον νοντρονίτη προσδιορίστηκαν περισσότερες ορυκτολογικές φάσεις όπως:

λιζαρδίτης, καολινίτης, κεροσίλβη, χλωρίτης, δολομίτης, ασβεστίτης, χαλαζίας καθώς και σιδηροπυρίτη.



**Διάγραμμα 4.1:** Ακτινογραφήματα του νοντρονίτη και του παλυγορσκήτη. Στο Zenith λόγω ανεπαρκούς ποσότητας δεν κατασκευάστηκε μη προσανατολισμένο δείγμα.

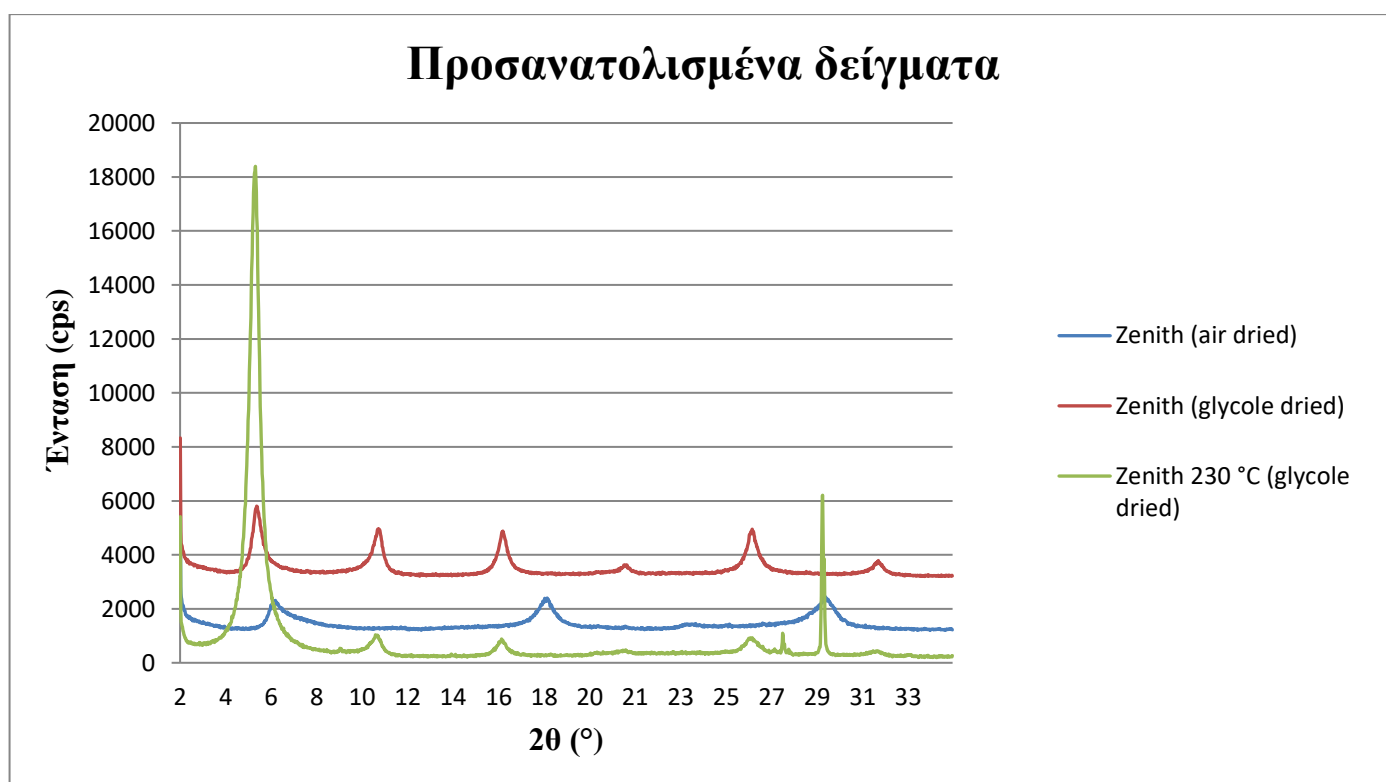
- **Προσανατολισμένα δείγματα**(αργιλικό κλάσμα)

Προσανατολισμένα δείγματα, παρασκευάστηκαν μόνο για το δείγμα Zenith. Κατασκευάστηκαν τρία δείγματα το πρώτο αφέθηκε να αποξηρανθεί στον αέρα και έπειτα σε ξηραντήρα γλυκόλης. Αυτό γίνεται ούτως ώστε να κορεστεί ο σμεκτίτης (μοντοριλλονίτης) με το οργανικό μόριο της γλυκόλης και να διογκωθεί για να αναγνωρίζεται ευκολότερα η παρουσία του. Το δεύτερο απλώς αφέθηκε για ξήρανση στον αέρα. Τέλος το τρίτο μπήκε στον φούρνο

στους 230 °C και έπειτα τοποθετήθηκε κι αυτό σε ξηραντήρα γλυκόλης. Αυτή η δοκιμή πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθούν τυχόν μεταβολές του σε αυτή τη θερμοκρασία η οποία ήταν η ανώτερη θερμοκρασία ωρίμανσης των πολφών γεώτρησης. Δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στις ορυκτολογικές φάσεις στην αντίστοιχη θερμοκρασία.

Τέλος στον μπεντονίτη εντοπίστηκε:

ασβεστίτης, μοντμοριλλονίτης (κύριο ορυκτό), ανατάσης, χαλαζίας γύψος, πλαγιόκλαστο, σανίδινο, ιλλίτης καθώς και σιδηροπυρίτης.



**Διάγραμμα 4.1:** Παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα του zenith για ξήρανση σε αέρα και γλυκόλη καθώς και μετά από θέρμανση στους 230 C°.

#### 4.2.1 Αποτελέσματα μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων με τη μέθοδο XRF. Το ποσοστό του διοξειδίου του πυριτίου SiO<sub>2</sub> το κύριο συστατικό σε όλα τα υλικά και η συγκέντρωσή του είναι παρόμοια σε όλα τα δείγματα. Ο μπεντονίτης περιέχει αυξημένα ποσοστά Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CaO. Ο παλυγορσκήτης και ο νοντρονίτης έχουν αυξημένο ποσοστό Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε σχέση με τον μπεντονίτη. Τέλος η απώλεια πύρωσης (LOI) είναι παρόμοια και στα τρία δείγματα.

Οξείδια (%)	Παλυγορσκήτης	Νοντρονίτης	Zenith
SiO <sub>2</sub>	54,15	53,54	52,07
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,34	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,94	8,88	16,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,71	12,33	4,90
MnO	0,26	0,18	0,09
MgO	14,37	8,01	3,47
CaO	0,60	1,98	5,73
Na <sub>2</sub> O	0,00	1,68	2,95
K <sub>2</sub> O	0,26	0,45	0,54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,01	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	0,67	0,00
NiO	0,38	0,25	0,00
LOI	12,67	11,84	10,50
TOTAL	100,19	100,16	97,82

**Πίνακας 4.1:** Χημική σύσταση των δειγμάτων αργίλων.

Η τυπική δομή του νοντρονίτη είναι  $\text{Ca}_{0.5}(\text{Si}_{17}\text{Al}_{18}\text{Fe}_{12})(\text{Fe}_{3.5}\text{Al}_{14}\text{Mg}_{1.1})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Τα διοκταεδρικά φύλλα του νοντρονίτη αποτελούνται κυρίως από κατιόντα τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{+3}$ ), αν και πολλές φορές μπορεί να συμβεί αντικατάσταση από τρισθενές αλουμίνιο ( $\text{Al}^{+3}$ ) και δισθενές μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{+2}$ ). Ο νοντρονίτης για πλούσιο ορυκτό του σιδήρου της ομάδας του σμεκτίτη παρουσιάζει σχετικά χαμηλό ποσοστό  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αντικατάσταση του σιδήρου από  $\text{Al}^{+3}$  και  $\text{Mg}^{+2}$  στις οκταεδρικές θέσεις στο πλέγμα του ορυκτού (wikipedia.org.).

Ο χημικός τύπος του παλυγορσκήτη είναι  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . Παρατηρείται αυξημένο ποσοστό MgO όπως είναι λογικό να συμβαίνει σε ένα μαγνησιούχο αργιλοπυριτικό ορυκτό. Επίσης παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και χαμηλή συγκέντρωση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  γεγονός που σημαίνει ότι ο πλούσιος σε Fe χαρακτήρας του παλυγορσκήτη οφείλεται σε αντικατάσταση του οκταεδρικού Al από το  $\text{Fe}^{+3}$  (Xiong, 2007).

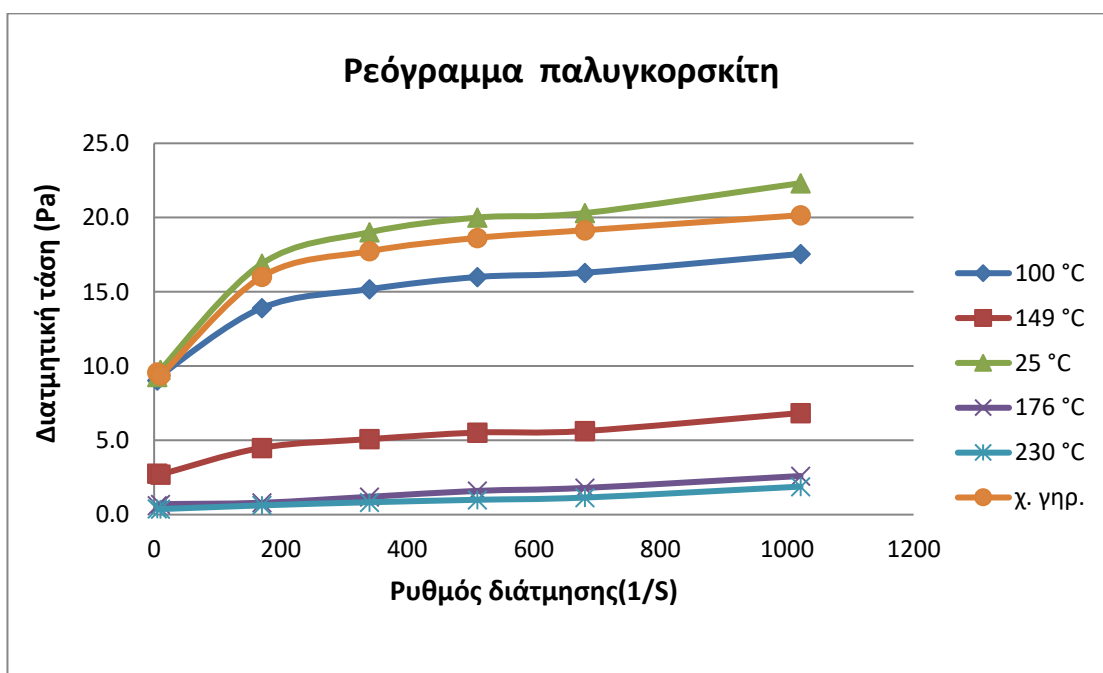
Τέλος ο μπεντονίτης (Zenith) αποτελείται κατά κύριο λόγο από νατριούχο σμεκτίτη και επομένως έχει αυξημένο ποσοστό νατρίου σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> :Αποτελέσματα ρεολογίας των αργιλικών δειγμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα ρεολογικά αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από πειράματα μέτρησης ιξώδους και προσδιορισμού διηθητικών ικανοτήτων. Ακόμη θα παρουσιαστούν πίνακες με ρεολογικά μοντέλα τα οποία προέκυψαν από την υπορουτίνα «best fitting» του «Matlab». Τέλος θα προσδιοριστούν παράμετροι ρεολογίας όπως το πλαστικό ιξώδες και η τάση διολίσθησης.

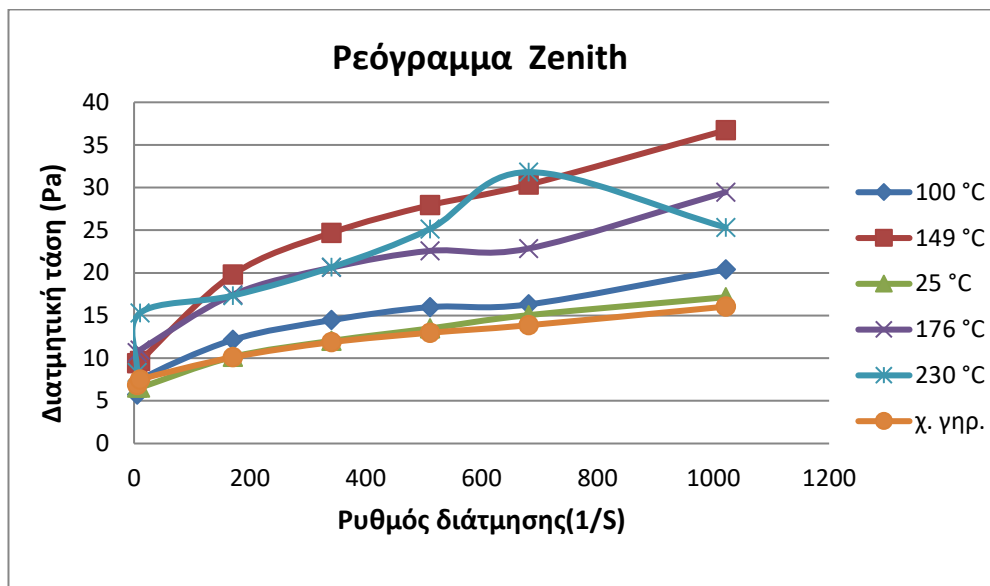
### 5.1.1 Ρεογράμματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ρεογραμμάτων για κάθε δείγμα ξεχωριστά και σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιήσαμε σταθερά 7 ρυθμούς διάτμησης οι οποίοι ήταν 5, 10, 170, 340, 510, 680 και 1021 (1/s) καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων.



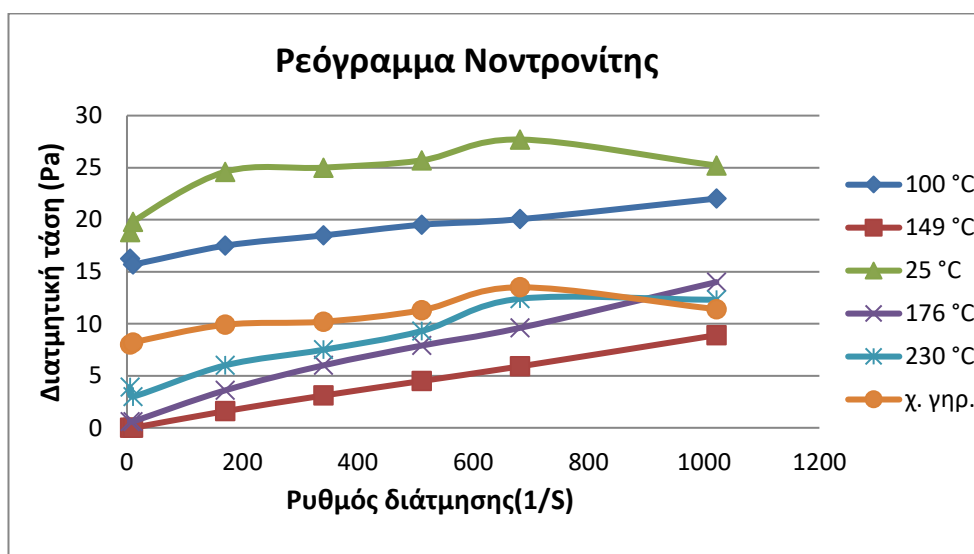
**Διάγραμμα 5.1:** Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς του παλυγορσκήτη με αύξηση της θερμοκρασίας.

Παρατηρείται σημαντική μείωση του ιξώδους με αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης. Συγκεκριμένα μετά τους 176°C η τιμές του προσδιοριζόμενου ιξώδους βρίσκονται στα όρια ανίχνευσης του οργάνου. Επίσης στους 25 °C η γήρανση επηρεάζει θετικά τις ρεολογικές ιδιότητες, αφού η διατμητική τάση των πολφών χωρίς ωρίμανση είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη των πολφών που ωρίμασαν για 16 ώρες.



**Διάγραμμα 5.2:** Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς του μπεντονίτη Zenith με αύξηση της θερμοκρασίας.

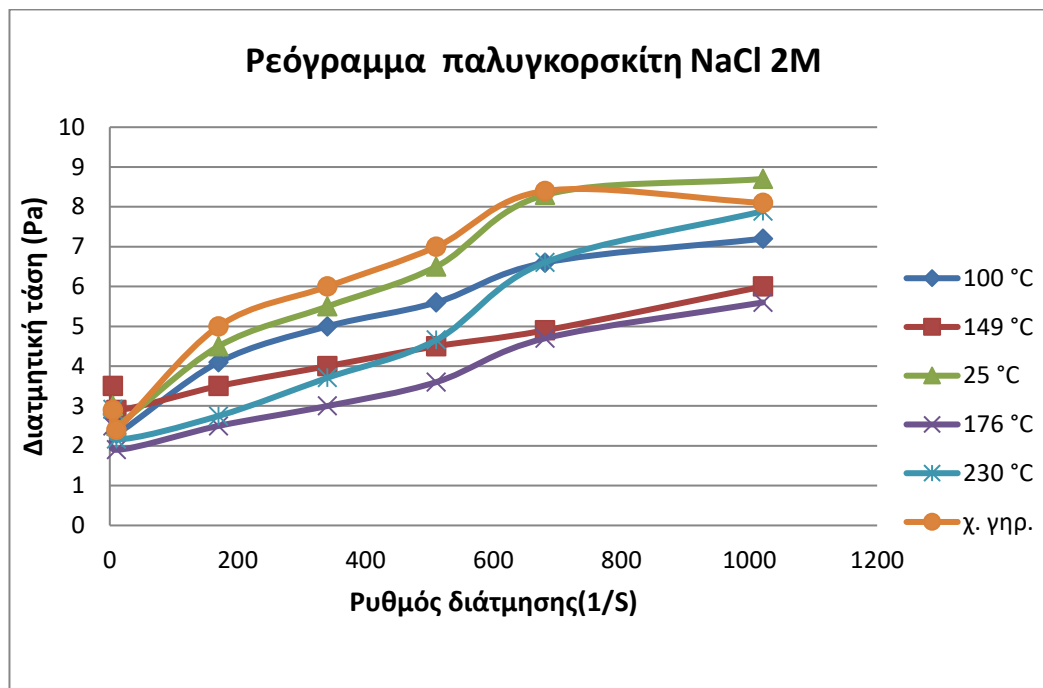
Τα ρεογράμματα του μπεντονίτη Zenith εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά από τα αντίστοιχα του παλυγορσκήτη. Η διατμητική τάση αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 149°C για να μειωθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η έλλειψη γήρανσης στους 25 °C δεν επηρεάζει τη ρεολογική συμπεριφορά των πολφών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το ρεόγραμμα των 230 °C το οποίο εμφανίζει μέγιστο στα 680 1/s και έπειτα φθίνει.



**Διάγραμμα 5.3:** Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς του νοντρονίτη με αύξηση της θερμοκρασίας.

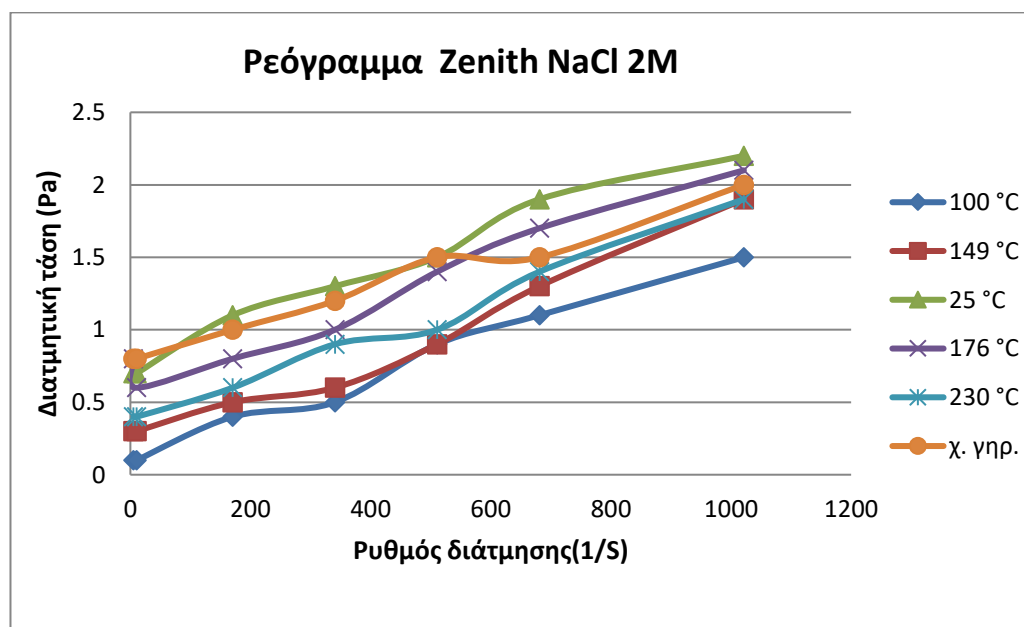
Ο νοντρονίτης παρουσιάζει μέγιστη διατμητική τάση επομένως και ιξώδες στις χαμηλές θερμοκρασίες και ιδιαίτερα στους 25 °C. Στα υπόλοιπα ρεογράμματα υπάρχει μία σχετική διαβάθμιση στις τιμές της διατμητικής τάσης, ενώ οι καμπύλες 149 °C και 176 °C έχουν τη μικρότερη διατμητική τάση.





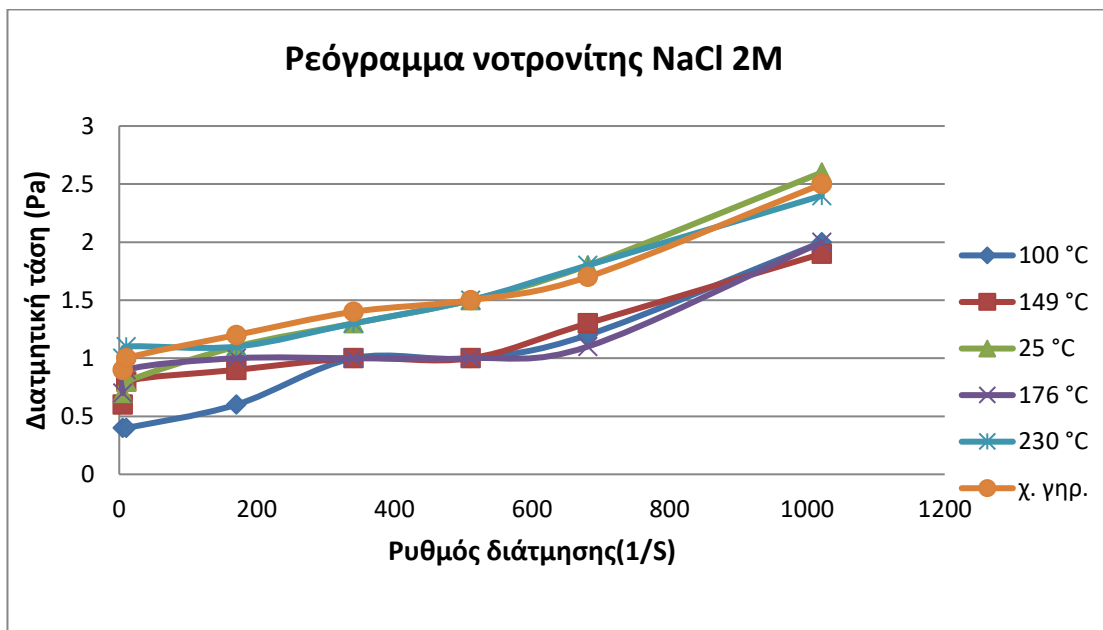
**Διάγραμμα 5.4:** Ρεολογική συμπεριφορά παλυγορσκήτη με προσθήκη 2M NaCl με αύξηση της θερμοκρασίας

Οι πολφοί στους οποίους είχε προστεθεί 2M NaCl εμφανίζουν μειωμένες τιμές διατμητικής τάσης κι αυτό είναι λογικό αφού τα φυλλάρια των αργίλων κροκιδώνονται παρουσία του ηλεκτρολύτη. Στο διάγραμμα 5.4 τα ρεογράμματα χαμηλότερων θερμοκρασιών εμφανίζουν μεγαλύτερη διατμητική τάση και ιξώδες. Σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η διατμητική τάση. Παρόλα αυτά, το ρεόγραμμα των 230 °C χαρακτηρίζεται από αύξηση της διατμητικής τάσης. Στο συγκεκριμένο δείγμα για την εν λόγω θερμοκρασία παρατηρήθηκε διαρροή πολφού.



**Διάγραμμα 5.5:** Ρεολογική συμπεριφορά μπεντονίτη Zenith με προσθήκη 2M NaCl με αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι ρεολογικές καμπύλες του μπεντονίτη Zenith συμπίπτουν οπότε είναι δύσκολη η ομαδοποίησή τους. Είναι προφανές ότι οι πολφοί του εν λόγω δείγματος καταρρέουν με την προσθήκη του NaCl και για το λόγο αυτό είναι πολύ χαμηλές οι τιμές της διατμητικής τάσης.



**Διάγραμμα 5.6:** Ρεολογική συμπεριφορά του νοττρονίτη με προσθήκη 2M NaCl με αύξηση της θερμοκρασίας.

Όπως και στο προηγούμενο διάγραμμα έτσι και εδώ παρατηρούνται πολύ χαμηλές διατμητικές τάσεις. Το ρεόγραμμα των 230 °C σχεδόν ταυτίζεται με το ρεόγραμμα των 25 °C και το ρεόγραμμα του νοττρονίτη χωρίς γήρανση. Τα ρεογράμματα των πολφών σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες παρουσιάζουν ελάχιστα μικρότερες τιμές διάτμησης από τις υπόλοιπες.

### 5.1.2 Σφάλματα ρεογραμμάτων αρχικών και επαναληπτικών τιμών

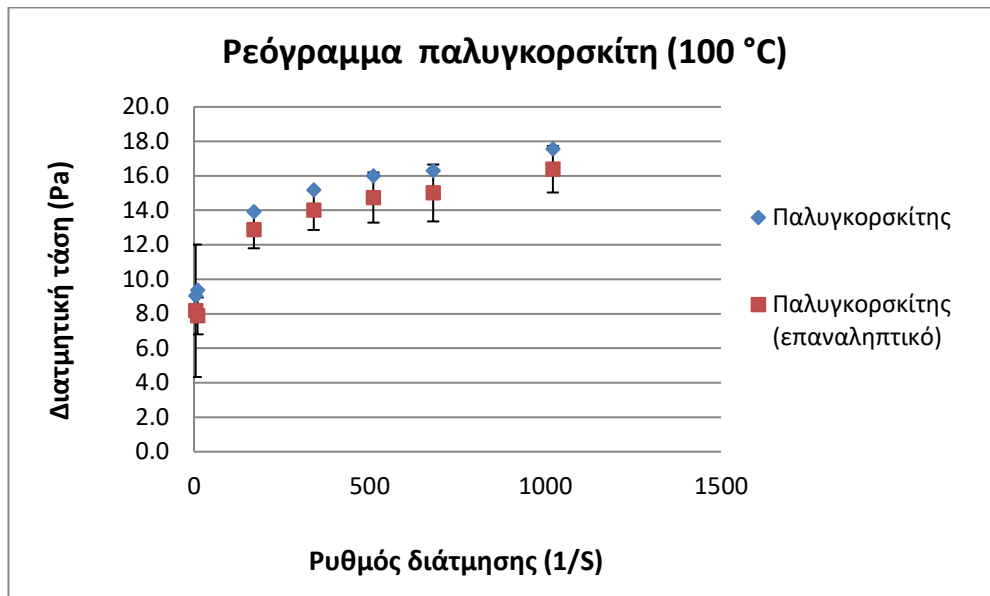
Στην παρακάτω ενότητα θα συγκρίνουμε επαναληπτικά δείγματα με τα αρχικά τους ώστε να προσδιοριστεί το εύρος του σφάλματος. Στα δείγματα του παλυγορσκήτη και του νοττρονίτη πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές μετρήσεις στις θερμοκρασίες 100 και 176 °C για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα τους. Λόγω έλλειψης επαρκούς ποσότητας του μπεντονίτη Zenith δεν έγιναν επαναληπτικές δοκιμές σε αυτό το δείγμα. Για να εντοπισθεί το εύρος αβεβαιότητας έπρεπε να προστεθούν δύο σφάλματα Udial, Urep. Το πρώτο αναφέρεται στη διακριτική ικανότητα του ιξωδόμετρου η οποία είναι ( $5 \text{ dyn/cm}^2 = 0.5 \text{ Pa}$ ) και το δεύτερο στην επαναληψιμότητα των έξι μετρήσεων της διατμητικής τάσης που πάρθηκαν από το ιξωδόμετρο τη στιγμή της δοκιμής. Το σφάλμα του οργάνου είναι ίδιο σε όλα τα δείγματα και εισάγεται ως έχει στην τελική εξίσωση. Αντίθετα μεταβάλλεται το σφάλμα της επαναληψιμότητας το οποίο θα υπολογιστεί μέσω στατιστικής προσέγγισης. Αρχικά υπολογίζεται ο μέσος όρος των έξι μετρήσεων της κάθε διατμητικής τάσης για την εκάστοτε τιμή διάτμησης και στη συνέχεια υπολογίζεται η τυπική απόκλιση σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Τέλος χρησιμοποιούμε την κανονική κατανομή για ποσοστό εμπιστοσύνης 68% με τη μέθοδο t-student βρίσκουμε τη παράμετρο t και την πολλαπλασιάζουμε με την τυπική απόκλιση βρίσκοντας το Urep. Έτσι για το συνολικό σφάλμα χρησιμοποιούμε την παρακάτω εξίσωση.

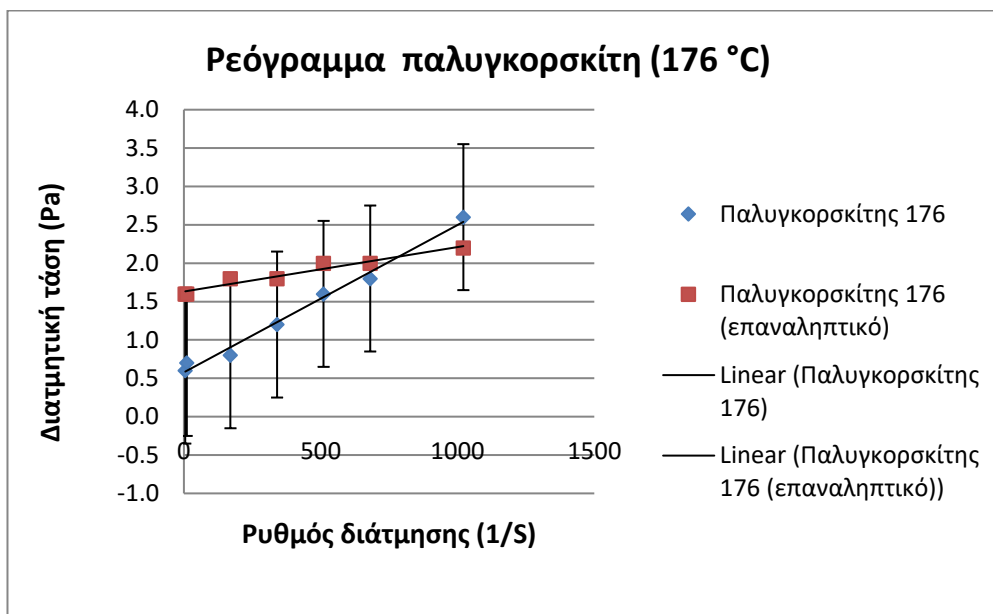
$$U_{total} = \sqrt{U_{dial}^2 + U_{rep}^2}$$

Τα αποτελέσματα των τελικών σφαλμάτων εισήχθησαν με μορφή “error bars” στα διαγράμματα για κάθε ζεύγος διατμητικής τάσης.



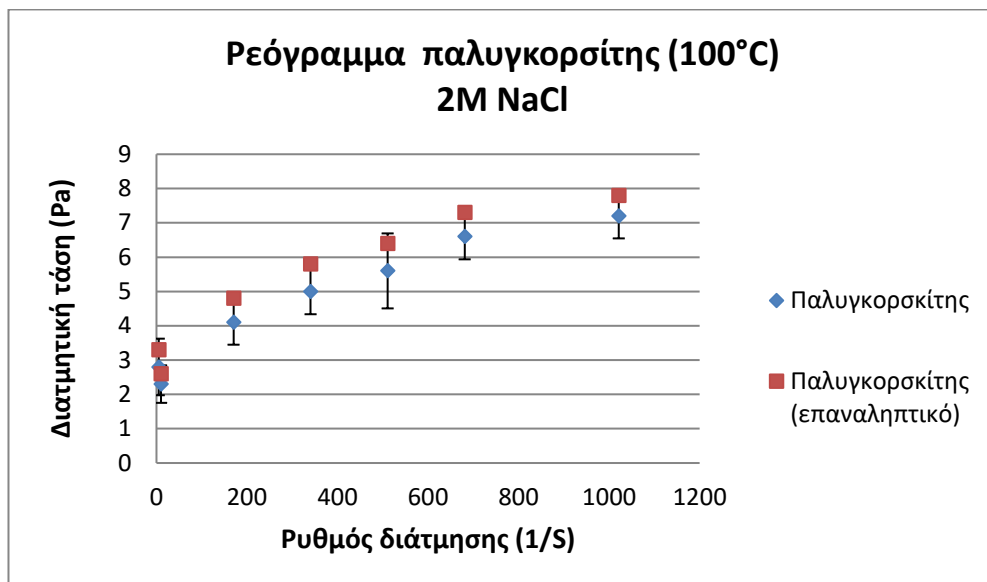
**Διάγραμμα 5.7:** Ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού παλυγορσκίτη και του επαναληπτικού στους 100 °C

Στο διάγραμμα 5.7 οι τιμές της διατμητικής τάσης δεν παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη απόκλιση ενώ καμία τιμή δεν ξεπερνάει το εύρος αβεβαιότητας που υπολογίστηκε. Έτσι εφόσον βρίσκονται εντός του εύρους αβεβαιότητας οι συγκεκριμένες μετρήσεις έχουν αποδεκτή επαναληψιμότητα.



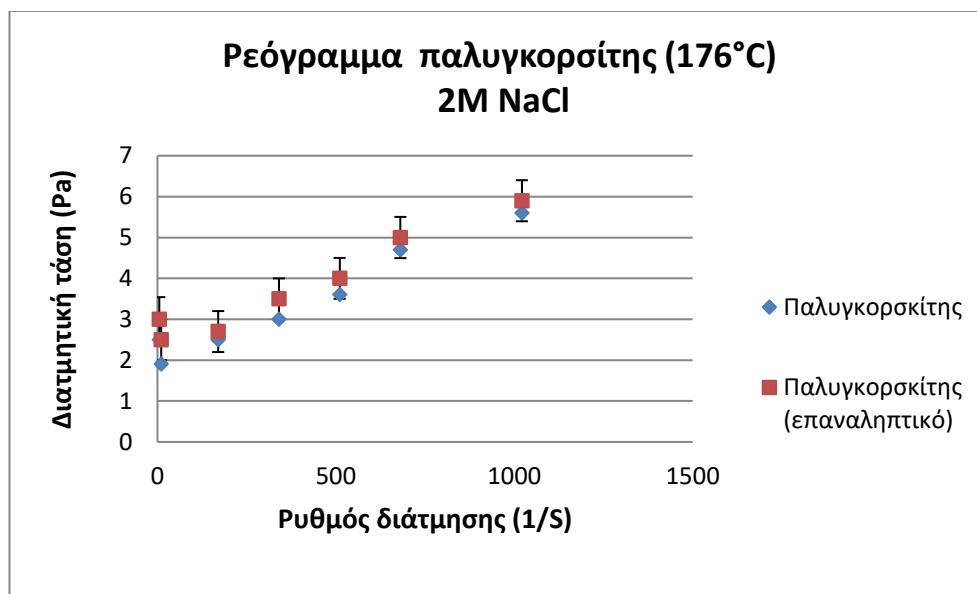
**Διάγραμμα 5.8:** Ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού παλυγορσκίτη και του επαναληπτικού στους 176°C

Στο παραπάνω διάγραμμα έχουμε μεγάλη διακύμανση στις τρεις πρώτες τιμές της διατμητικής τάσης και στο εύρος αβεβαιότητας. Για αυτό το λόγο τοποθετήθηκαν στο διάγραμμα ευθείες ελαχίστων τετραγώνων και παρατηρήθηκε ότι οι κλίσεις των ευθειών είναι αρκετά διαφορετικές. Οπότε κρίθηκε απαραίτητο να μην ληφθεί υπόψη το επαναληπτικό δείγμα διότι αποκλίνει αρκετά από το αρχικό. Παρόλα αυτά για σύγκριση των υπόλοιπων αποτελεσμάτων θα τοποθετηθούν στους πίνακες.



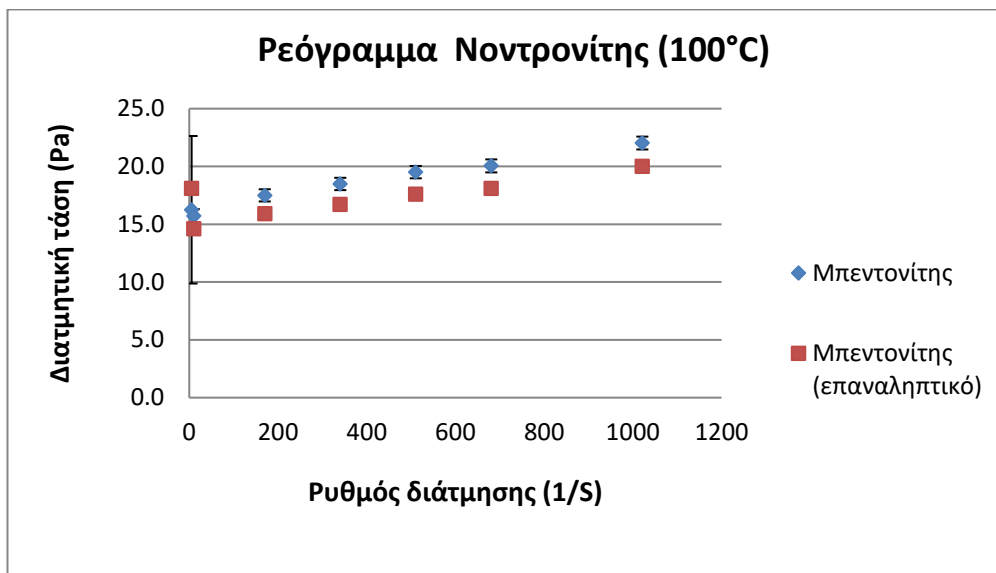
**Διάγραμμα 5.9:** Ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού παλυγορσκίτη με NaCl και του επαναληπτικού στους 100 °C

Οι μετρήσεις του διαγράμματος 5.9 βρίσκονται εντός του εύρους αβεβαιότητας οπότε οι συγκεκριμένες μετρήσεις έχουν καλή επαναληψιμότητα. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι είναι εξίσου καλές με εκείνες του παλυγορσκίτη χωρίς προσθήκη NaCl.

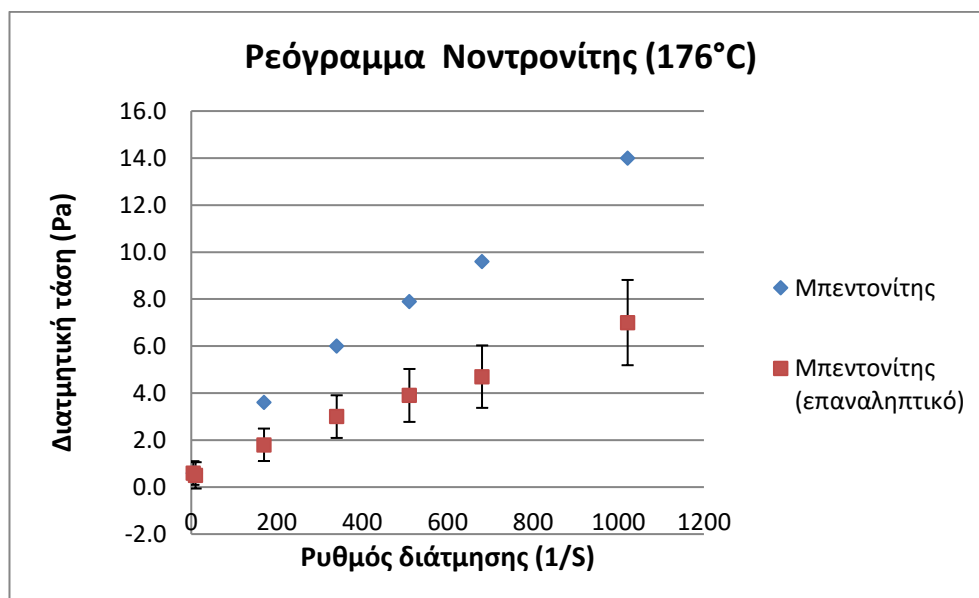


**Διάγραμμα 5.10:** Ρεολογική συμπεριφοράς του αρχικού παλυγορσκίτη με NaCl και του επαναληπτικού στους 176 °C

Στο διάγραμμα 5.10 οι μετρήσεις είναι αποδεκτές αφού βρίσκονται εντός του εύρους αβεβαιότητας. Συνεπώς παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα.

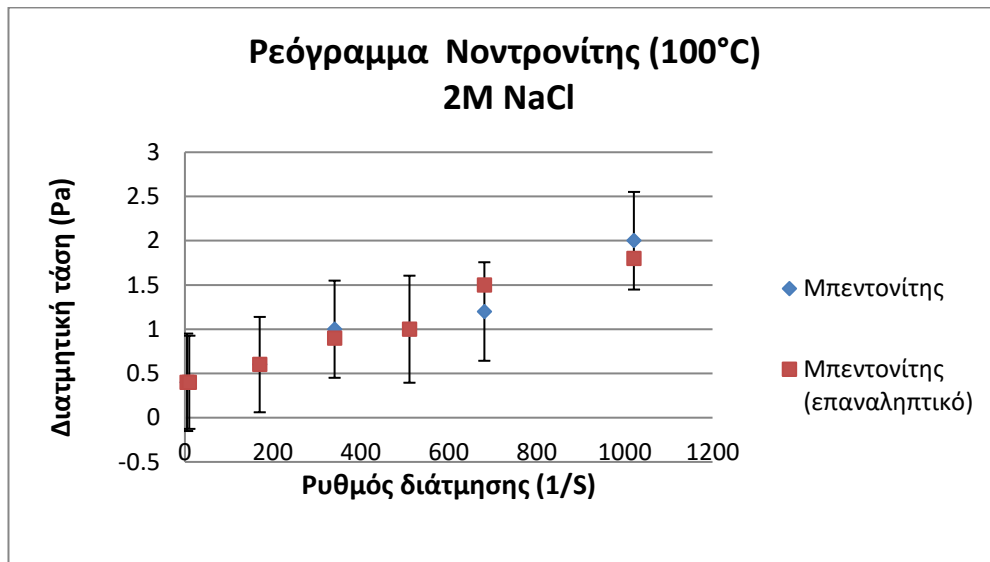


**Διάγραμμα 5.11:** Ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού νοντρονίτη και του επαναληπτικού στους 100 °C



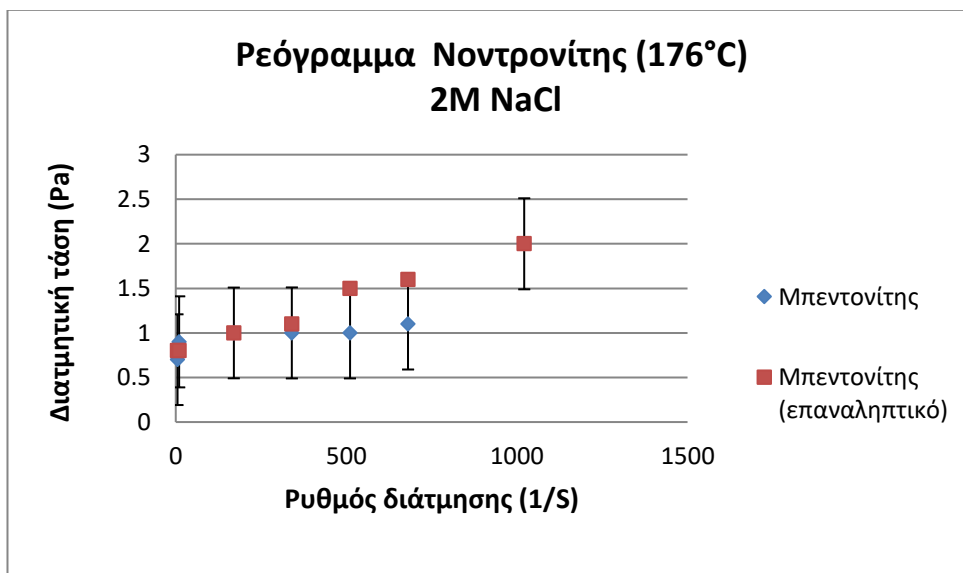
**Διάγραμμα 5.12:** Ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού νοντρονίτη και του επαναληπτικού στους 176 °C

Το εύρος αβεβαιότητας στα παραπάνω διαγράμματα του νοντρονίτη δεν περιλαμβάνει τις τιμές του επαναληπτικού δείγματος. Στη περίπτωση των 100 °C αν και τα σημεία βρίσκονται σχετικά κοντά το εύρος αβεβαιότητας υπολογίστηκε πάρα πολύ μικρό. Ως εκ τούτου τα σημεία του επαναληπτικού να μένουν εκτός από τα error bars και δεν έχουμε καλή επαναληψιμότητα. Στην ίδια κατάσταση βρίσκεται το διάγραμμα στους 176 °C. Οι τιμές αποκλίνουν πάρα πολύ επομένως δεν παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα.



**Διάγραμμα 5.13:** Ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού νοντρονίτη με NaCl και του επαναληπτικού στους 100 °C

Στο διάγραμμα 5.13 οι τιμές του αρχικού και επαναληπτικού δείγματος παρουσιάζουν πολύ καλή ακρίβεια. Οι πέντε πρώτες τιμές σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους. Έτσι έχουμε καλή επαναληψιμότητα στα δείγματά μας.



**Διάγραμμα 5.14:** Ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού νοντρονίτη με NaCl και του επαναληπτικού στους 176 °C

Στο διάγραμμα 5.14 οι τιμές παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα καθώς βρίσκονται εντός του εύρους αβεβαιότητας. Οι πέντε πρώτες τιμές σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους με καλή ακρίβεια.

### 5.2.1 Φαινομενικό και πλαστικό ιξώδες δειγμάτων.

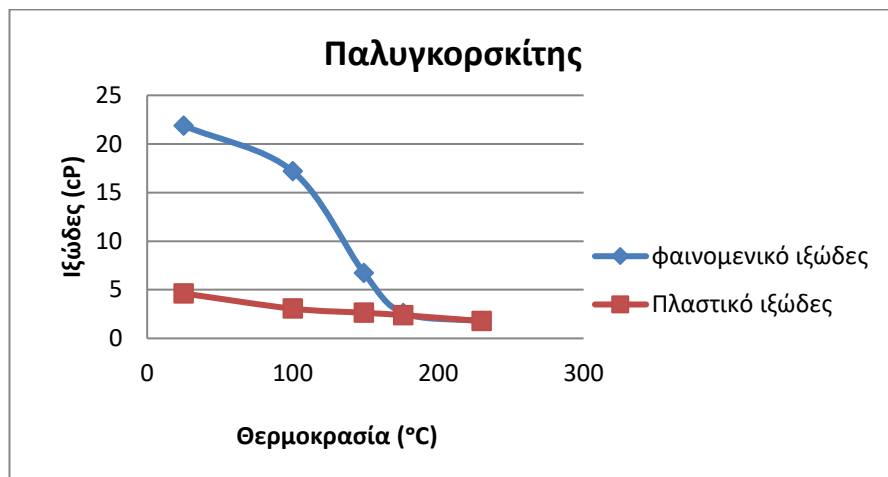
Σε αυτή την ενότητα, θα παρουσιαστούν σε πίνακα στην αντίστοιχη θερμοκρασία το φαινομενικό και πλαστικό ιξώδες για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Έπειτα θα παρατεθούν γραφήματα που αντιστοιχούν σε κάθε δείγμα.

Ιξώδες ρευστών							
ΔΕΙΓΜΑ	Ρεολογική παράμετρος	Χωρίς γήρανση	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκήτης	AV (cP)	19,75	21,88	17,19	6,73	2,62	1,87
	PV (cP)	3,04	4,62	3,06	2,64	2,39	1,78
Παλυγορσκήτης <sup>2η</sup>	AV (cP)	–	–	16,07	–	21,57	–
	PV (cP)	–	–	3,29	–	4,95	–
Zenith	AV (cP)	15,91	16,98	20,07	36,70	29,14	24,93
	PV (cP)	6,42	7,55	8,85	18,74	13,55	0,65
Νοντρονίτης	AV (cP)	10,90	24,36	21,57	8,75	13,68	11,79
	PV (cP)	–	–	4,95	8,70	11,82	5,42
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	AV (cP)	–	–	19,47	–	6,84	–
	PV (cP)	–	–	4,57	–	6,01	–

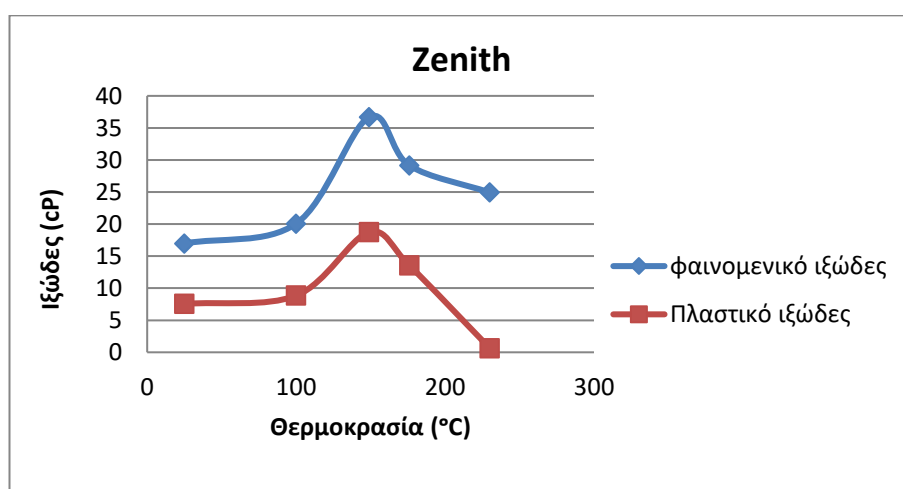
**Πίνακας 5.1:** Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.

Ιξώδες ρευστών 2M NaCl							
ΔΕΙΓΜΑ	Ρεολογική παράμετρος	Χωρίς γήρανση	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκήτης	AV (cP)	7,84	8,59	6,82	5,83	5,76	8,37
	PV (cP)	2,07	4,42	2,83	2,85	4,51	7,62
Παλυγορσκήτης <sup>2η</sup>	AV (cP)	–	–	7,72	–	5,95	–
	PV (cP)	–	–	2,74	–	4,18	–
Zenith	AV (cP)	1,97	2,10	1,45	1,78	2,03	1,82
	PV (cP)	1,04	1,24	1,11	1,90	1,36	1,69
Νοντρονίτης	AV (cP)	2,40	2,55	1,97	1,87	1,69	2,25
	PV (cP)	1,86	2,15	1,98	1,71	1,53	1,54
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	AV (cP)	–	–	1,75	–	1,99	–
	PV (cP)	–	–	1,49	–	1,12	–

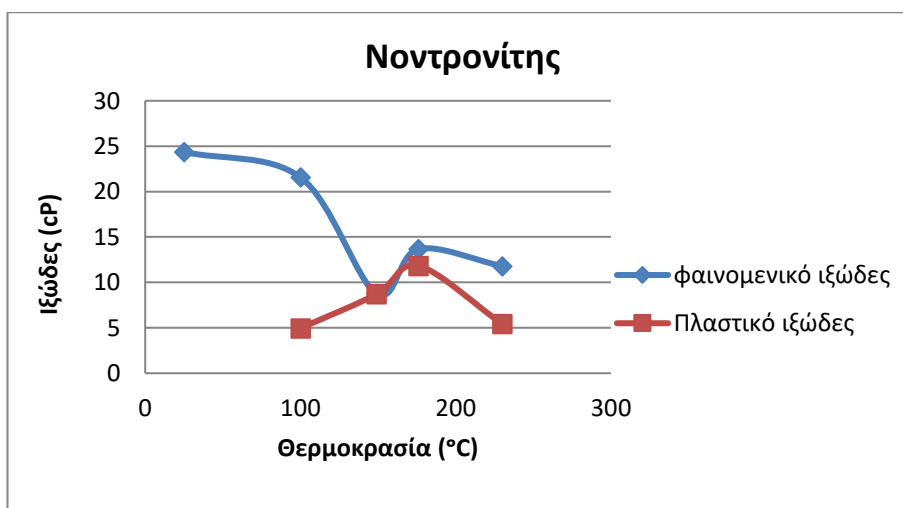
**Πίνακας 5.2:** Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους δειγμάτων με προσθήκη NaCl στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.



**Διάγραμμα 5.15:** Μεταβολή φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον παλυγορσκήτη.

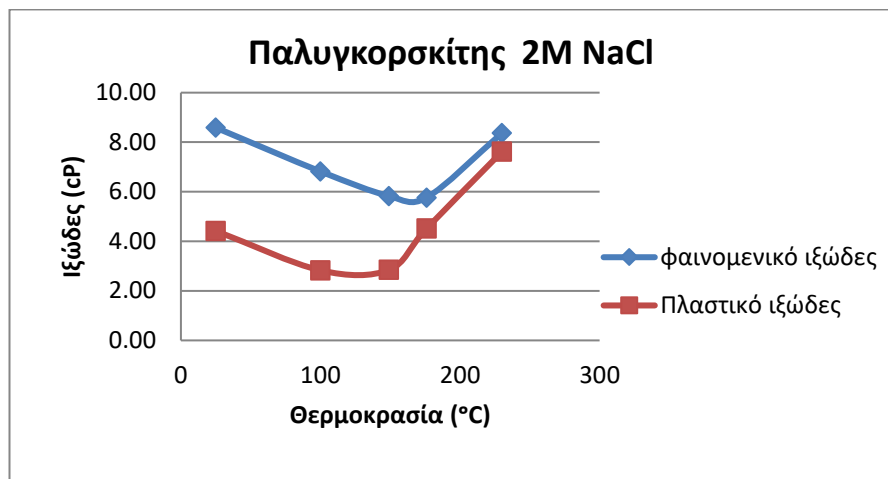


**Διάγραμμα 5.16:** Μεταβολή φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το Zenith.

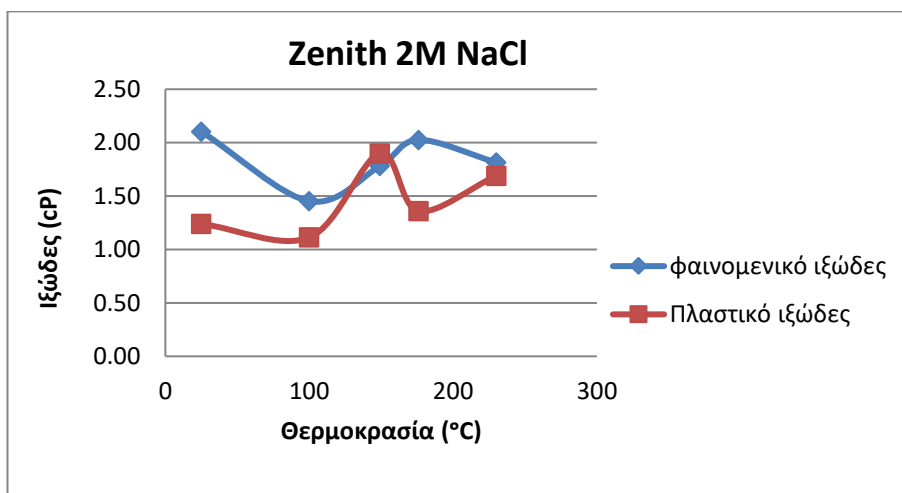


**Διάγραμμα 5.17:** Μεταβολή φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον νοντρονίτη.

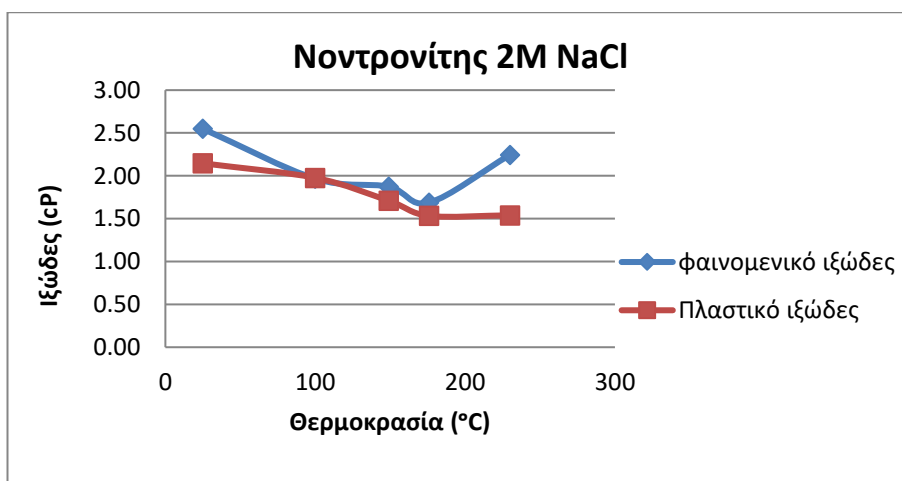




**Διάγραμμα 5.18:** Μεταβολή φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον παλυγορσκήτη με προσθήκη NaCl.



**Διάγραμμα 5.19:** Μεταβολή φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το Zenith με προσθήκη NaCl.



**Διάγραμμα 5.20:** Μεταβολή φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για τον νοντρονίτη με προσθήκη NaCl.

Τα ρεογράμματα του ιξώδους, ποικίλουν μεταξύ των δειγμάτων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το φαινομενικό ιξώδες του παλυγορσκήτη μειώνεται αλλά το πλαστικό ιξώδες μένει σχεδόν σταθερό. Στο Zenith παρατηρείται ομοιομορφία τόσο στο πλαστικό όσο και στο φαινομενικό ιξώδες που αυξάνουν μέχρι τους 149 °C. Ύστερα έχουμε κατάρρευση του ρευστού και υποβάθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων στη κρίσιμη θερμοκρασία των 149 °C. Η πτώση της διατμητικής τάσης υποδηλώνει έλλειψη πλήρους ενυδάτωσης στα σωματίδια του υλικού. Στον νοντρονίτη έχουμε μείωση του φαινομενικού ιξώδους μέχρι τους 149 °C και στη συνέχεια μικρή αύξηση ενώ το πλαστικό ιξώδες αυξάνεται μέχρι τους 176 °C ενώ στους 230 °C καταρρέει στην αρχική του τιμή. Τα δείγματα που ενυδατώθηκαν με προσθήκη 2M NaCl έχουν υποδεέστερες ρεολογικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή ιξώδους που παρουσιάζει ο μπεντονίτης Zenith παρουσία NaCl είναι 2.1 cP ενώ στα αρχικά δείγματα είχε μέγιστη τιμή τα 37 cP. Για όλους τους πολφούς γεώτρησης και περισσότερο για τους πολφούς με βάση το πετρέλαιο, με την αύξηση της θερμοκρασίας γίνονται περισσότερο λεπτόρρευστοι. Αυτό σημαίνει ότι το ιξώδες τους μειώνεται με το βάθος. Επίσης μία ακόμη σημαντική παράμετρος η οποία δεν μετρήθηκε στην εργασία μας είναι η πυκνότητα. Για ρευστά υψηλής πυκνότητας η τιμή του πλαστικού ιξώδους αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αλλά σε ρευστό χαμηλής πυκνότητα η τιμή του πλαστικού ιξώδους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Raed H. Allawi). Όμως σε ρευστά υψηλής πυκνότητας πρέπει να προστίθεται κάποιο πρόσθετο χημικό υλικό για να βελτιωθεί ο πολφός σε υψηλές θερμοκρασίες. Η διαδικασία της μέτρησης της πυκνότητας δεν είναι εύκολη υπόθεση διότι για να είναι ακριβής πρέπει να βρίσκεται ο πολφός σε κίνηση όπως συμβαίνει στη πραγματικότητα. Τέλος, η αύξηση της ισοδύναμης κυκλοφοριακής πυκνότητας του πολφού αυξάνει και το ιξώδες όπως επίσης και την εσωτερική πίεση του σωλήνα. ([www.drillingformulas.com](http://www.drillingformulas.com)).

## 5.2.2 Τάση διολίσθησης και ρεολογικά μοντέλα

Στη συγκεκριμένη ενότητα θα προσδιοριστεί η τάση διολίσθησης των πολφών και ο λόγος  $\frac{YP}{PV}$ . Ο προσδιορισμός αυτός έχει νόημα μόνο για γραφικές παραστάσεις που προσομοιάζονται με μοντέλα όπως Herschell & Buckley και Bingham.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Τάση Διολίσθησης (lb/100 ft <sup>2</sup> )	$\frac{YP}{PV}$	Ρεολογικό μοντέλο
Παλυγορσκήτης	25	34,52	7,47	(H&B)
Παλυγορσκήτης	176	0,46	0,19	(bingham)
Παλυγορσκήτης	230	0,18	0,10	(bingham)
Παλυγορσκήτης	176 Επαναληπτικό	33,22	6,71	(bingham)
Zenith	25	18,85	2,50	(bingham)
Zenith	176	31,19	2,30	(bingham)
Νοντρονίτης	100	33,22	6,71	(bingham)
Νοντρονίτης	149	0,11	0,01	(bingham)
Νοντρονίτης	176	3,72	0,32	(bingham)
Νοντρονίτης	230	12,73	2,35	(bingham)
Νοντρονίτης	100 Επαναληπτικό	29,79	6,51	(bingham)
Νοντρονίτης	176 Επαναληπτικό	1,65	0,27	(bingham)

**Πίνακας 5.3:** Τάσης διολίσθησης και λόγος ορίου διαρροής προς στο πλαστικό ιξώδες.

Τάση διολίσθησης είναι το μέγεθος που μας δείχνει για ένα γεωτρητικό ρευστό την ικανότητα του να εγκλωβίσει και να μεταφέρει τα θραύσματα από τον πυθμένα στην επιφάνεια. Έτσι μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι όσο μεγαλύτερη τιμή λαμβάνει αυτός ο παράγοντας τόσο μεγαλύτερη καθαριστική ικανότητα του φρεατίου έχει το ρευστό. Ο λόγος  $\frac{YP}{PV} \left( \frac{\text{τάση διολίσθησης}}{\text{πλαστικό ιξώδες}} \right)$ , ονομάζεται αναλογία του ορίου διαρροής στο πλαστικό ιξώδες. Ο λόγος αποτελεί μέτρο της ψευδοπλαστικότητας του ρευστού με αποτέλεσμα να ενισχύεται η ψευδοπλαστική συμπεριφορά του αιωρήματος όσο αυξάνεται η τιμή του (Caenen, 2011).

2M NaCl				
Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Τάση Διολίσθησης (lb/100 ft <sup>2</sup> )	$\frac{YP}{PV}$	Ρεολογικό μοντέλο
Παλυγορσκήτης	25 χωρίς γήρανση	11,55	5,59	(H&B)
Παλυγορσκήτης	25	8,33	1,89	(bingham)
Παλυγορσκήτης	149	5,96	2,09	(bingham)
Παλυγορσκήτης	176	2,50	0,55	(bingham)
Παλυγορσκήτης	230	1,50	0,20	(bingham)
Παλυγορσκήτης	176 Επαναληπτικό	3,55	0,85	(bingham)
Zenith	25	1,73	1,39	(bingham)
Zenith	100	0,68	0,61	(bingham)
Zenith	176	1,33	0,98	(bingham)
Zenith	230	0,25	0,15	(bingham)
Νοντρονίτης	25 χωρίς γήρανση	1,08	0,58	(bingham)
Νοντρονίτης	25	0,81	0,38	(bingham)
Νοντρονίτης	149	0,33	0,19	(bingham)
Νοντρονίτης	176	0,31	0,20	(bingham)
Νοντρονίτης	230	1,41	0,92	(bingham)
Νοντρονίτης	100 Επαναληπτικό	0,52	0,35	(bingham)
Νοντρονίτης	176 Επαναληπτικό	1,74	1,55	(bingham)

**Πίνακας 5.4:** Τάση διολίσθησης και λόγος ορίου διαρροής προς στο πλαστικό ιξώδες σε ρευστά με NaCl συγκέντρωσης 2M.

Στη συνέχεια παραθέτονται πίνακες με ρεολογικά μοντέλα τα οποία προσεγγίστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος “best fitting” της “matlab”

Ρεολογικά μοντέλα ρευστών						
ΔΕΙΓΜΑ	Χωρίς γήρανση	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκίτης	Powerlaw	H&B	Powerlaw	Powerlaw	Bingham	Bingham
Παλυγορσκίτης <sup>2η</sup>	–		Powerlaw	–	Bingham	–
Zenith	Powerlaw	Bingham	Powerlaw	Powerlaw	Bingham	Powerlaw
Νοντρονίτης	Powerlaw	Powerlaw	Bingham	Bingham	Bingham	Bingham
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	–		Bingham	–	Bingham	–

**Πίνακας 5.5:** Αποτελέσματα ρεολογικών μοντέλων για κάθε δείγμα.

Ρεολογικά μοντέλα ρευστών 2M NaCl						
ΔΕΙΓΜΑ	Χωρίς γήρανση	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκίτης	H&B	Bingham	Powerlaw	Bingham	Bingham	Bingham
Παλυγορσκίτης <sup>2η</sup>	–		Powerlaw	–	Bingham	–
Zenith	Powerlaw	Bingham	Bingham	Bingham	Bingham	Bingham
Νοντρονίτης	Bingham	Bingham	Bingham	Bingham	Bingham	Bingham
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	–		Bingham	–	Bingham	–

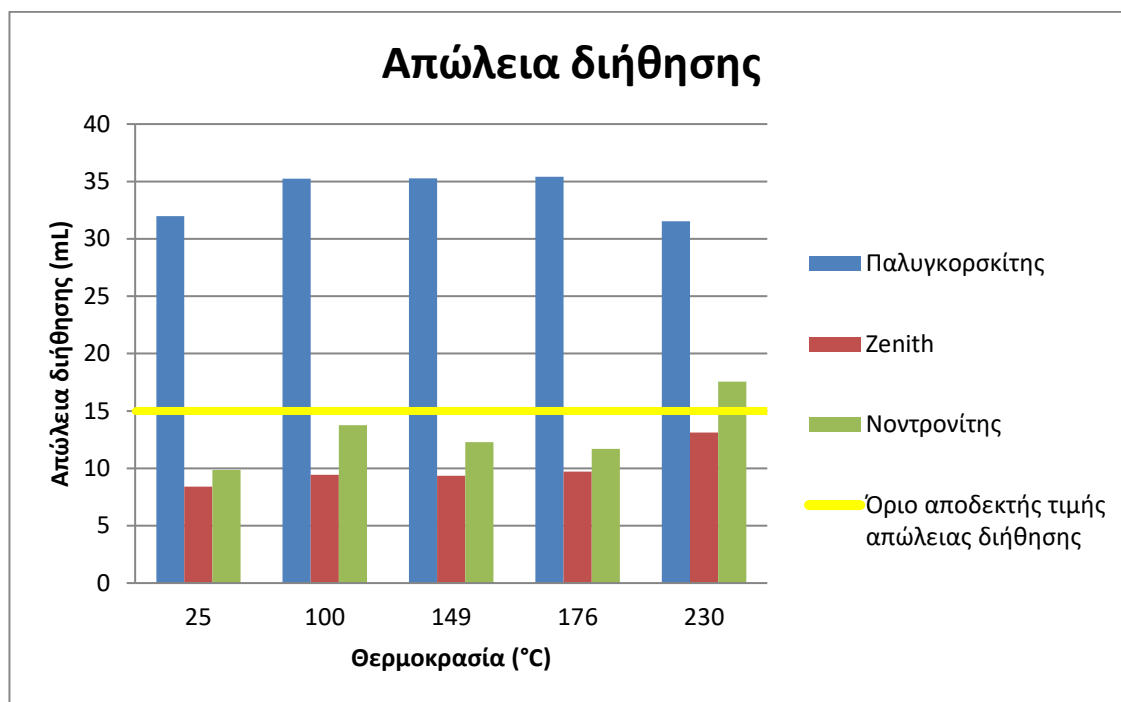
**Πίνακας 5.6:** Αποτελέσματα ρεολογικών μοντέλων για τα δείγματα με αλατότητα.

Παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα προσομοιάζεται καλύτερα η συμπεριφορά τους με το μοντέλο του πλαστικού Bingham και κατά δεύτερον με Powerlaw. Στο παράρτημα Α παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των ρεολογικών μοντέλων.

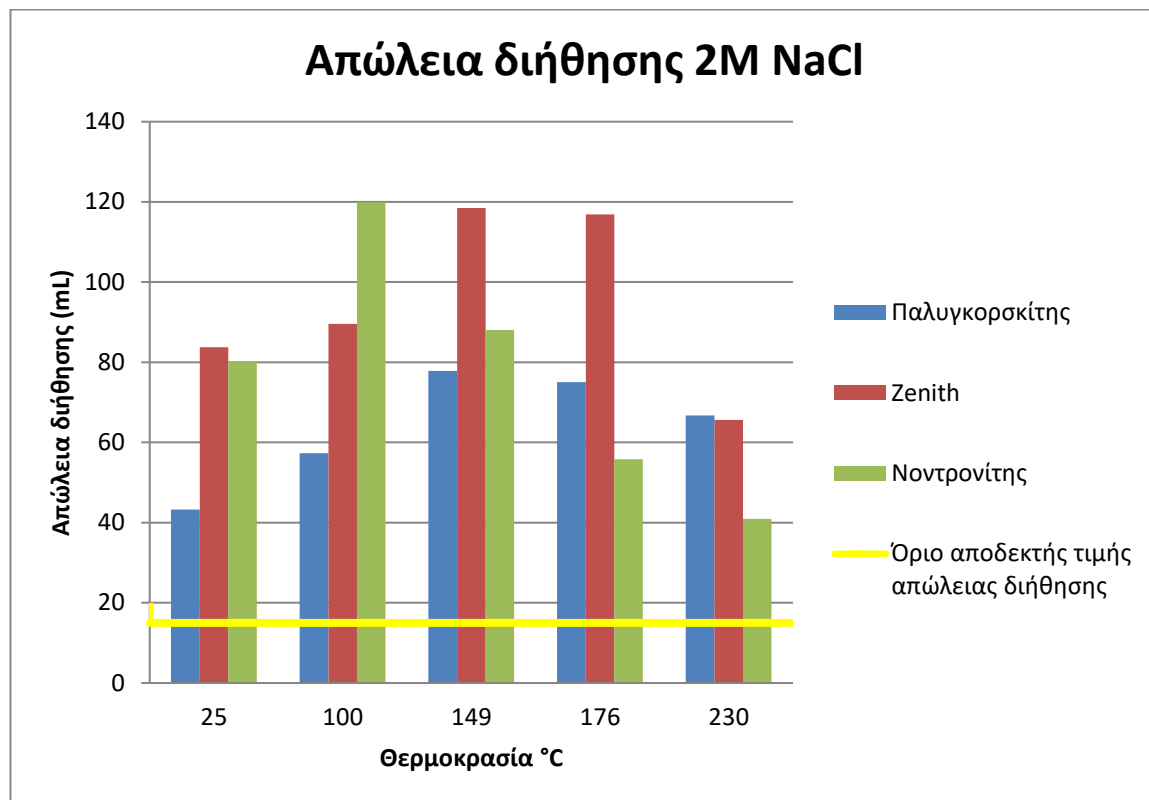
### 5.3.1 Αποτελέσματα πειραμάτων διήθησης

Αρχικά μετρήθηκε ο όγκος για κάθε διήθημα που προέκυψε από τον αντίστοιχο πολφό, όπως επίσης και το πάχος του υμενίου (filtercake) που παρέμεινε στο διηθητικό χαρτί μετά τη δοκιμή της φιλτρόπρεσσας. Παρακάτω παρουσιάζονται ραβδογραφήματα με μετρήσεις του όγκου διηθήματος στις θερμοκρασίες ωρίμανσης.

Διαπιστώνεται όμως πως τα περισσότερα εξ αυτών βρίσκονται πάνω από το μέγιστο των 15 mL του απολεσθέντος υγρού που επιβάλλουν οι κανονισμοί του API και επομένως οι πολφοί θεωρούνται ακατάλληλοι για χρήση σε γεωτρήσεις πετρελαίου. Τέλος, στο Παράρτημα Β, παρατίθενται τα διαγράμματα της απώλειας διήθησης συναρτήσει του χρόνου. Με βάση την εξίσωση της καμπύλης του εκάστοτε δείγματος, υπολογίστηκε για το χρόνο των 7.5 λεπτών ο όγκος του διηθήματος, ο οποίος αφαιρέθηκε από τον συνολικό όγκο, καθότι δε πραγματοποιήθηκε μέτρηση τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

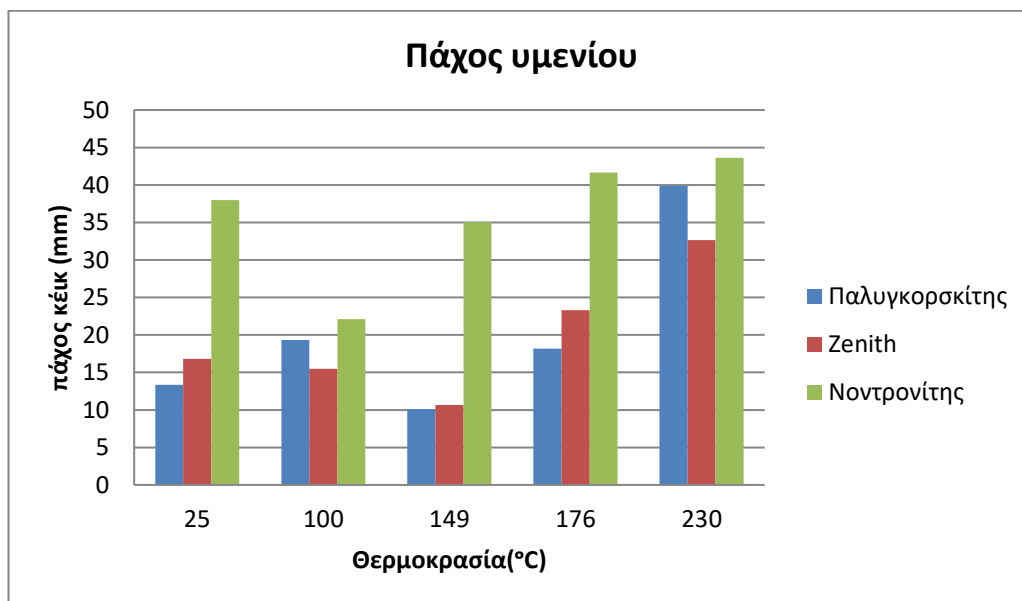


**Ραβδογράφημα 5.1:** Απώλεια διήθησης για κάθε αιώρημα

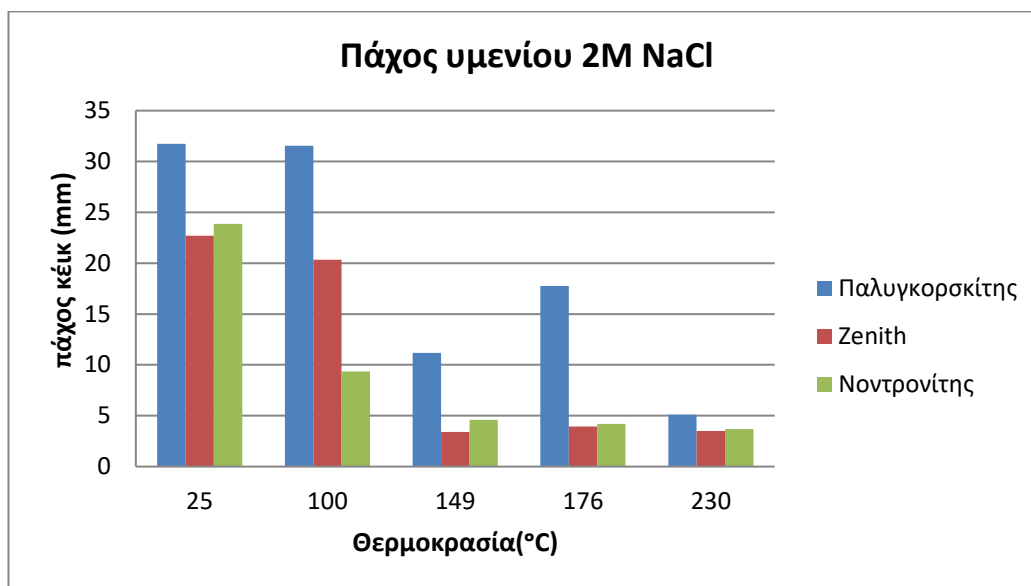


**Ραβδογράφημα 5.2:** Απώλεια διήθησης για κάθε αιώρημα προσθήκης NaCl

Όπως φαίνεται, από το ραβδογράφημα 5.1 το Zenith είναι το μοναδικό που βρίσκεται κάτω από την οριακή τιμή σε όλες τις θερμοκρασίες και μάλιστα αυξάνει. Ο νοντρονίτης βρίσκεται περισσότερο οριακά στις θερμοκρασίες 100, 230 °C παρόλα αυτά παρουσιάζει εξίσου κατάλληλες ιδιότητες χρήσης στην βιομηχανία πετρελαίου, αφού το ιξώδες του στις χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκεται σε αποδεκτές τιμές. Ο παλυγορσκήτης αποβάλλει αρκετό από το υγρό του στοιχείο, επομένως θεωρείται ακατάλληλος. Η προσθήκη NaCl αυξάνει κατά πολύ την απώλεια διήθησης των υλικών χάνοντας μέχρι και τη μισή ποσότητα νερού στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Τέλος παρατηρείται ότι ο παλυγορσκήτης είναι λιγότερο ευμετάβλητος στο NaCl σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα τα οποία έχασαν μέχρι και 10 φορές την αρχική ποσότητα νερού.



**Ραβδογράφημα 5.3:** Πάχος υμενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας



**Ραβδογράφημα 5.4:** Πάχος υμενίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για δείγματα με αλατότητα

Ο νοντρονίτης παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές σε πάχος υμενίου ξεπερνώντας και τα 40 mm στη θερμοκρασία 230 °C, αφού είχε αρχικά μεγάλο όγκο και έχασε μικρό μέρος αυτού. Το πάχος υμενίου του παλυγορσκήτη και του Zenith είναι περίπου το ίδιο παρότι ο παλυγορσκήτης είχε μεγαλύτερη απώλεια διήθησης. Αντίστοιχα τα δείγματα με προσθήκη NaCl παρουσιάζουν μικρότερα πάχη υμενίου αφού έχασαν μεγαλύτερο όγκο νερού.

### 5.3.2 Χημική ανάλυση σε ιόντα και μετρήσεις pH

Τέλος παρουσιάζονται σε συγκεντρωτικούς πίνακες τα κατιόντα του  $\text{Na}^+$  και  $\text{Mg}^{+2}$  σε ppm καθώς επίσης και το pH κάθε δείγματος στις θερμοκρασίες ωρίμανσης. Η μέτρηση του νατρίου στους πολφούς με αλατότητα δεν πραγματοποιήθηκε. Για την αναγωγή της τιμής σε (ppm) στην ατομική απορρόφηση χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση.

$$\text{Ppm στοιχείου} = \frac{(\text{αραιώση}) \cdot (\text{συγκέντρωση στοιχείου})}{\text{βάρους ξηρού δείγματος}}$$

Συγκέντρωση $[\text{Na}]^+$ (ppm)					
ΔΕΙΓΜΑ	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκήτης	10,2	23,7	10,0	9,2	7,7
Παλυγορσκήτης <sup>2η</sup>	–	22,77	–	11,8	–
Zenith	13,0	15,0	16,1	9,6	12,8
Νοντρονίτης	26,9	17,3	16,7	15,8	14,4
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	–	15,5	–	16,2	–

**Πίνακας 5.6:** Συγκέντρωση κατιόντων Na (ppm) στους πολφούς στις διάφορες θερμοκρασίες.

Συγκέντρωση [Mg] <sup>+2</sup> (ppm)					
ΔΕΙΓΜΑ	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκήτης	43,9	13,3	4,3	2,8	2,9
Παλυγορσκήτης <sup>2η</sup>	–	21,4	–	6,0	–
Zenith	5,9	1,9	3,4	1,6	2,7
Νοντρονίτης	19,5	4,7	4,0	5,8	10,9
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	–	3,8	–	2,8	–

Πίνακας 5.7: Συγκέντρωση κατιόντων Mg (ppm) στους πολφούς στις διάφορες θερμοκρασίες.

Συγκέντρωση [Mg] <sup>+2</sup> (ppm) 2M NaCl					
ΔΕΙΓΜΑ	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκήτης	217,2	257,9	209,2	451,9	504,5
Παλυγορσκήτης <sup>2η</sup>	–	384,6	–	627,8	–
Zenith	342,5	190,9	83,9	65,9	21,8
Νοντρονίτης	370,6	57,6	72,2	7,0	6,1
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	–	57,5	–	10,0	–

Πίνακας 5.8: Συγκέντρωση κατιόντων Mg (ppm) στους πολφούς με NaCl στις διάφορες θερμοκρασίες.

ΔΕΙΓΜΑ	fresh	25°C	100°C	149°C	176°C	230°C
Παλυγορσκήτης	6,4	6,5	8,7	8,6	8,6	8,6
Παλυγορσκήτης <sup>2η</sup>	-	-	8,2	-	8,4	-
Zenith	6,3	6,4	8,9	8,7	8,6	8,5
Νοντρονίτης	11,7	11,2	10,6	11,4	10,6	9,8
Νοντρονίτης <sup>2η</sup>	-	-	10,9	-	10,0	-

Πίνακας 5.9: Μετρήσεις pH των πολφών συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης



<b>ΔΕΙΓΜΑ (2M NaCl)</b>	<b>fresh</b>	<b>25°C</b>	<b>100°C</b>	<b>149°C</b>	<b>176°C</b>	<b>230°C</b>
<b>Παλυγορσκίτης</b>	10,7	8,7	8,3	7,1	6,9	6,72
<b>Παλυγορσκίτης<sup>2η</sup></b>	-	-	8,5	-	6,6	-
<b>Zenith</b>	8,8	8,0	8,5	7,3	7,2	7,2
<b>Νοντρονίτης</b>	10,7	9,1	8,6	8,2	8,2	8,1
<b>Νοντρονίτης<sup>2η</sup></b>	-	-	8,7	-	8,1	-

**Πίνακας 5.10:** Μετρήσεις pH των πολφών με NaCl συγκέντρωσης 2M συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης

## Κεφάλαιο 6° : Γενικά συμπεράσματα – συζήτηση

### 6.1 Γενικά συμπεράσματα

Στόχος της εργασίας ήταν η δημιουργία ενός ρεολογικού προφίλ υπό την επίδραση διάφορων θερμοκρασιών (25°C-230°C) για τρία αργίλικα δείγματα. Ο χαρακτηρισμός που πραγματοποιήθηκε στις αργίλους ήταν εκτενής και ως στόχο είχε τον προσδιορισμό ορυκτολογικών και χημικών χαρακτηριστικών που πιθανώς επηρεάζουν την ρεολογική συμπεριφορά. Τα δείγματα των πολφών κατασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες, στους πολφούς με καθαρό αποιονισμένο νερό και στους πολφούς με προσθήκη άλατος. Ύστερα υποβλήθηκαν σε δυναμική γήρανση και στη συνέχεια μελετήθηκε σε ιξωδόμετρο η ρεολογική τους συμπεριφορά σε ρυθμούς διάτμησης 1021, 680, 510, 340, 170, 10, 5 σε μονάδες  $\text{sec}^{-1}$ .

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην φιλτρόπρεσσα στο πείραμα της απώλειας διήθησης όπου τα περισσότερα έχασαν μεγάλο μέρος του υγρού τους στοιχείου. Στους πολφούς χωρίς αλατότητα ο νοντρονίτης και το Zenith παρουσίασαν επιτρεπτή απώλεια διήθησης ενώ ο παλυγορσκήτης έχασε κατά το μέγιστο 35 mL. Οι πολφοί με προσθήκη άλατος ξεπέρασαν σε απώλεια ακόμη και τα 100 mL με τον νοντρονίτη και το Zenith να αποβάλουν μέχρι και δεκαπλάσια ποσότητα από τα αρχικά δείγματα. Οι όγκοι αυτοί ξεπερνούν κατά πολύ το μέγιστο των 15 mL που επιβάλλουν οι κανονισμοί του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου. Έτσι το συμπέρασμα μας είναι ότι οι πολφοί με αλατότητα καθώς και ο παλυγορσκήτης χωρίς NaCl θεωρούνται ακατάλληλοι για χρήση σε γεωτρήσεις πετρελαίου. Τέλος ο νοντρονίτης παρουσίασε επιτρεπτές τιμές πέραν εκείνης των 230 °C ενώ ο μπεντονίτης Zenith είχε τη μικρότερη απώλεια διήθησης.

Στα υπό εξέταση δείγματά μας προσομοιώθηκαν τρία ρεολογικά μοντέλα για την βέλτιστη ταξινόμησή τους με βάση τη ρεολογική τους συμπεριφορά. Εμφανίστηκαν και τα τρία μοντέλα σε όλες τις θερμοκρασίες στα δείγματα μας (Herschel-Buckley, Powerlaw και Bingham). Τα περισσότερα δείγματα ανταποκρίθηκαν καλύτερα κατά κύριο λόγο στο μοντέλο Bingham και κατά δεύτερο λόγο στο μοντέλο Powerlaw. Τα ρεολογικά μοντέλα Powerlaw και Bingham είναι από τα βασικότερα και πιο συνηθισμένα ρεολογικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου και αντιστοιχούν σε ψευδοπλαστική και πλαστική συμπεριφορά αντίστοιχα. Επομένως ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα δείγματά μας.

Ο ρυθμός διείδυσης καθώς και η αποδοτικότητα μιας γεώτρησης επηρεάζεται άμεσα από το πλαστικό ιξώδες. Η παχύρρευστη λάσπη θα έχει μεγαλύτερη συγκράτηση των θραυσμάτων από τη λεπτότερη λάσπη επομένως θα είναι πιο αποδοτική. Επίσης παρατηρείται ότι ένας σημαντικός παράγοντας όπως είναι η τάσης διολίσθησης μειώνεται αρκετά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά με την υπερβολική αύξηση του ιξώδους το αιώρημα σχηματίζει γέλη με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια στην αντλία για τη κίνηση του ρευστού και των προϊόντων διάτμησης. Επίσης το αυξημένο ιξώδες δημιουργεί προβλήματα στη λίπανση και την ψύξη του στελέχους του γεωτρήσανου με αποτέλεσμα την πιθανή καταστροφή του κοπτικού άκρου ([www.drillingformulas.com](http://www.drillingformulas.com)). Παρατηρείται ότι οι πολφοί δεν παρουσιάζουν το κατάλληλο ιξώδες για χρήση σε γεωτρήσεις πετρελαίου, με εξαίρεση τον νοντρονίτη ιδίως στις χαμηλές θερμοκρασίες, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται απότομα το ιξώδες. Ο νοντρονίτης παρουσιάζει αποδεκτή απώλεια διήθησης. Ακόμη, ο μπεντονίτης Zenith πέραν των χαμηλών τιμών απώλειας διήθησης παρουσιάζει επιτρεπτά όρια ιξώδους (>15 cpoise κατά A.P.I) το οποίο μάλιστα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 149 °C κι ύστερα μειώνεται. Ο παλυγορσκήτης παρουσιάζει τη μικρότερη μεταβολή τόσο στην τιμή του ιξώδους όσο και στην απώλεια διήθησης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα μετά την προσθήκη NaCl, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα επηρεάζονται πολύ περισσότερο. Ο μπεντονίτης Zenith παρουσιάζει τη καλύτερη ρεολογική συμπεριφορά σε σύγκριση με τα υπόλοιπα

στους πολφούς με καθαρό απιονισμένο νερό. Η τάση διολίσθησης του συγκεκριμένου δείγματος ήταν μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα δείγματα λόγω του αυξημένου ιξώδους. Ο συγκεκριμένος μπεντονίτης σχημάτιζε γρήγορα γέλη.

Οι πολφοί γεωτρήσεων παρουσιάζουν διακύμανση του pH μεταξύ 9 και 12. Παρατηρήθηκε μείωση του pH με αύξηση της θερμοκρασίας όπως αναμενόταν. Στα κοιτάσματα που απαιτείται διάτρηση αλατούχων σχηματισμών, η ρεολογική συμπεριφορά των πολφών υποβιβάζεται. Ο συνδυασμός της προσθήκης NaCl με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το pH. Στον παλυγορσκίτη όπως και στον μπεντονίτη Zenith είχαμε αύξηση του pH. Στον πρώτο παρατηρήθηκε υποβάθμιση της ρεολογικής συμπεριφοράς ενώ στον δεύτερο αυξήθηκε το ιξώδες μέχρι που ο πολφός κατάρρευσε. Ο νοντρονίτης παρουσίασε περισσότερο αλκαλικό pH έναντι των υπόλοιπων δειγμάτων, το οποίο μειώθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας με ταυτόχρονη υποβάθμιση των ρεολογικών του χαρακτηριστικών.

Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{Mg}^{+2}$  στα περισσότερα δείγματα. Εξάιρεση αποτελεί ο παλυγορσκίτης με προσθήκη NaCl στον οποίο αυξήθηκε η συγκέντρωση του μαγνησίου. Το νάτριο παρουσίασε μείωση στον νοντρονίτη ενώ στα υπόλοιπα δείγματα ύστερα από αυξομείωση κατέληξε η τελική του τιμή να είναι συγκρίσιμη με την αρχική. Τέλος θα μπορούσαμε να πούμε ότι η ιοντοεναλλαγή δεν έχει γίνει με επιτυχία στα δείγματα του παλυγορσκίτη και του νοντρονίτη ώστε να αυξηθεί το ιξώδες των δειγμάτων.

## 6.2 Προτάσεις

Για να γίνει εφικτή η χρήση των πολφών στη βιομηχανία απαιτείται μία σειρά από ρυθμίσεις. Στις περιπτώσεις σχηματισμού γέλης η προσθήκη χημικών ουσιών όπως διασπορείς και αντικροκιδωτικά είναι απαραίτητη για τη μείωση του ιξώδους. Στις περιπτώσεις πολύ χαμηλού ιξώδους όπως στα δείγματα με την αλατότητα απαιτείται η αύξηση της πυκνότητας με προσθήκη ορυκτών μεγάλου ειδικού βάρους και παχυντές όπως το θειικό βάριο (βαρίτης), ανθρακικό ασβέστιο (κιμωλία), αιματίτης, ξανθανική γόμμα ή και πολυμερών. Πέραν τούτου αναγκαία είναι και η παρασκευή πολφών με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στερεά ώστε να πραγματοποιηθούν ξανά οι δοκιμές και να συγκριθούν με παλαιότερες.

Επίσης μία σημαντική παράμετρος είναι η αλκαλική ενεργοποίηση με προσθήκη  $\text{NaHCO}_3$  για την βελτιστοποίηση των ρεολογικών συμπεριφορών στις αργίλους. Θα πρέπει να γίνονται πειραματικές δοκιμές ενεργοποίησης για να εξακριβωθεί η επιτυχία της. Όταν στα αιωρήματα έχει προστεθεί σόδα  $\text{NaHCO}_3$  λόγω των κατιόντων του  $[\text{Na}]^+$  οι ελκτικές δυνάμεις είναι πιο ασθενείς και έτσι επιτρέπουν μεγαλύτερη ποσότητα νερού να διεισδύει ανάμεσα στα φυλλάδια του σμεκτίτη και λειτουργεί ως διασπορέας των σωματιδίων (Ghassem et al. 2007). Στην εργασία προσθέσαμε 4% σόδα επί ξηρού στο δείγμα του νοντρονίτη όπου παρατηρήθηκε αύξηση του pH όχι όμως ιδιαίτερη βελτίωση των ρεολογικών του ιδιοτήτων κυρίως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Εν κατακλείδι οι πολφοί που δημιουργήθηκαν με εξάιρεση τον νοντρονίτη και ο μπεντονίτης Zenith χωρίς αλατότητα δεν είναι κατάλληλοι για βιομηχανική χρήση. Απαιτείται προσθήκη δαπανηρών χημικών πρόσθετων ούτως ώστε να βελτιωθούν οι ρεολογικές τους ιδιότητες με ασύμφορη αύξηση του τελικού κόστους. Παρόλα αυτά ο νοντρονίτης και περισσότερο ο Zenith με ελάχιστα και φθηνά πρόσθετα όπως είναι ο βαρίτης, η κιμωλία ή ακόμη και η ξήρανση τους με ταχύ ρυθμό στους  $400^\circ\text{C}$  θα μπορούσαν να αυξήσουν το ιξώδες τους και να λειτουργήσουν ικανοποιητικά στη βιομηχανία πετρελαίου. Ήδη πληρούν κάποια από τα κριτήρια του A.P.I. κι αν υποβληθούν σε επιπλέον δοκιμές θα δώσουν τα τελικά συμπεράσματα για την καταλληλότητά τους. Στις μελλοντικές εργασίες θα ήταν χρήσιμο για να υπάρξει καλύτερη προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών στον υπολογισμό των ρεολογικών παραμέτρων οι μετρήσεις του ιξώδους και της διηθητικής ικανότητας να γίνονται σε αυτόκλειστα (φιλτρόπρεσσα HTHP, κλειστό ιξωδόμετρο) σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις για ρεαλιστικότερες μετρήσεις. Ακόμη ο υπολογισμός του ιξώδους συναρτήσει διαφορετικής αλατότητας μπορεί να σχηματίσει προφίλ για την κατηγοριοποίηση των πολφών σε διαφορετικά περιβάλλοντα με βάση των ρεολογικών τους συμπεριφορών.

## Βιβλιογραφία

### Κατάλογος εικόνων:

<https://www.quora.com/What-are-some-of-the-most-common-examples-of-laminar-flow>

<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/reynolds-number>

### Διεθνής βιβλιογραφία:

- Ademuliyi, T., Joel, O. & Amuda, A. (2011). Viscosity and Fluid Loss Control of Water Based Drilling Mud, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Vol. 6, NO. 12, December, Trans.R.Soc. London, pp. 391-409, Volume A.311.2011.
- Alain Meunier – Clays (2005)
- Bergaya, F., Lagaly, G., and Vayer, M (2006). *Cation and Anion Exchange*. Handbook of Clay Science, 979-1001
- Bourgoyne A.T. Jr., Millheim K.K., Chenevert M.E., Young F.S., (1991). *Applied Drilling Engineering*. SPE Textbook Series, Richardson, TX.
- Caenn R., Darley H., Gray G., (2011). *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, sixth edition.
- Christidis G. E., Huff W. D., 2009. *Geological Aspects and Genesis of Bentonites*, Elements, Vol. 42, 1-7
- Daleel, 2015: Drilling and Completion Fluid, Daleel Oil and Gas Supply Drilling Technology and Cost
- Daniel C. Harris Τόμος Β', κεφ.21 « Ποσοτική χημική ανάλυση »
- Effect of Temperature on Drilling Mud - Raed H. Allawi, Mohammed A. Najem, Mohammed A. Sagger and Sajjad M.
- F. XIONG-Crystallochemistry of Fe-rich palygorskite from eastern China (2007)
- FATEMEH MALEKAHMADI -FACTORS AFFECTING THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE BENTONITE FLUIDS, AND IN-SITU FORMATION OF CEMENT MINERALS IN THESE FLUIDS
- 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.
- Haden linwood W . Jr & Schwine Ira A. (1967)
- N. Guven -Clay-Water Interface and its Rheological Implications 1992

- Odom, I.E (1984), «Smectite Clay Minerals: properties and uses», Phil.
- PDC Bit Hydraulic & Mud Rheological simulation to model pressure drop across Bit (2017) - Tamiru Alemu Lemma, Shazaib Ahsan
- Skúlason Kaldal Gunnar -Nonlinear Finite-Element Analysis of Casings in High-Temperature Geothermal Wells (2019)

#### Ιστοσελίδες:

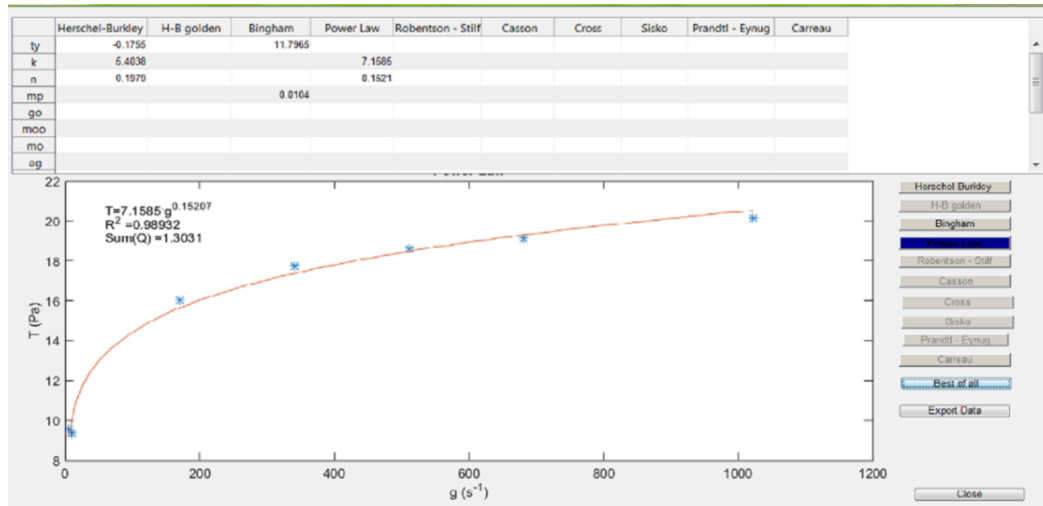
- <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/reynolds-number>
- <https://www.intechopen.com/books/effective-and-sustainable-hydraulic-fracturing/fracturing-fluids>
- <https://www.slideshare.net/LeahBrueggeman/phyllsilicate-clays>
- <https://www.reade.com/>
- <https://www.britannica.com/>
- <https://www.simscale.com/docs/content/simwiki/numerics/what-is-the-reynolds-number.html>
- <http://www.orykta.gr/>
- <https://petrowiki.org/>
- <https://en.wikipedia.org/>
- <http://geohellas.com/>
- <http://rishibabuadari.tripod.com/MudRheology/Rheology.htm>
- <http://www.drillingformulas.com/viscosity-of-drilling-mud/>

#### Ελληνική βιβλιογραφία:

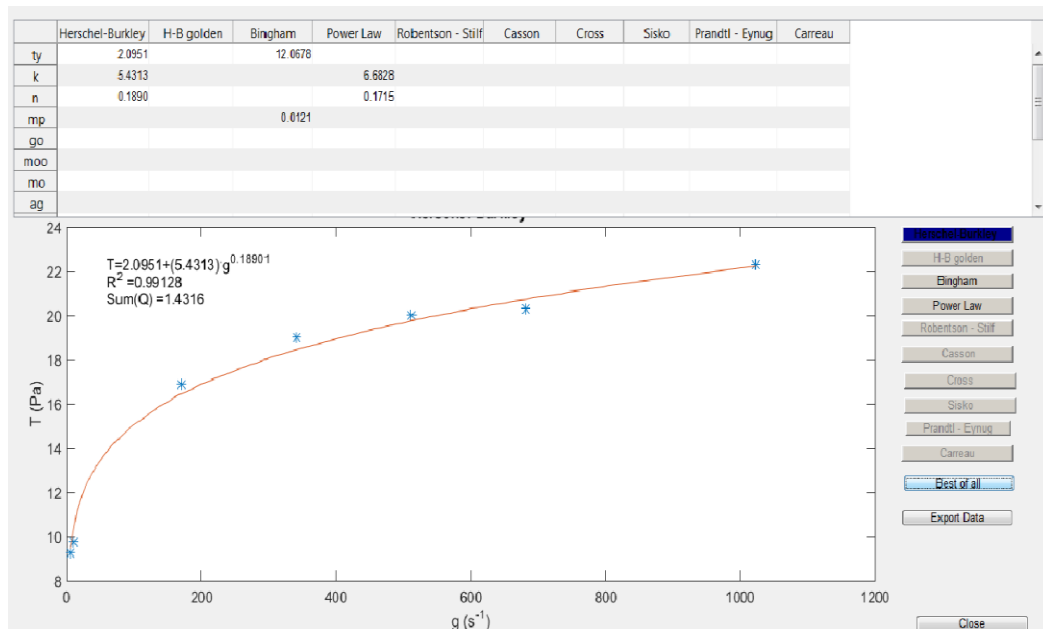
- Αλεξάκης Ε. (2010), «Δομικός χαρακτηρισμός παλαιογεωλογικών αργίλων με φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου», διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, σχολή εφαρμοσμένων μαθηματικών και φυσικών επιστημών.
- Ανανίας Ε. Τσιραμπίδης ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος εκδόσεις Γιαχούδη Θεσσαλονίκη 2005.
- Γεώργιος Χ. Μαλτέζος (2015)
- Κωστάκης, Γ. (1994), «Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών
- Κωστάκης, Γ. (2005). *Γενική Ορυκτολογία. Σημειώσεις Παραδόσεως*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Ορυκτών», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 24 & 112-126, Χανιά
- Χρηστίδης Γ., (2012). *ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ II, Σημειώσεις μαθήματος «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα».*

## Παράρτημα Α:

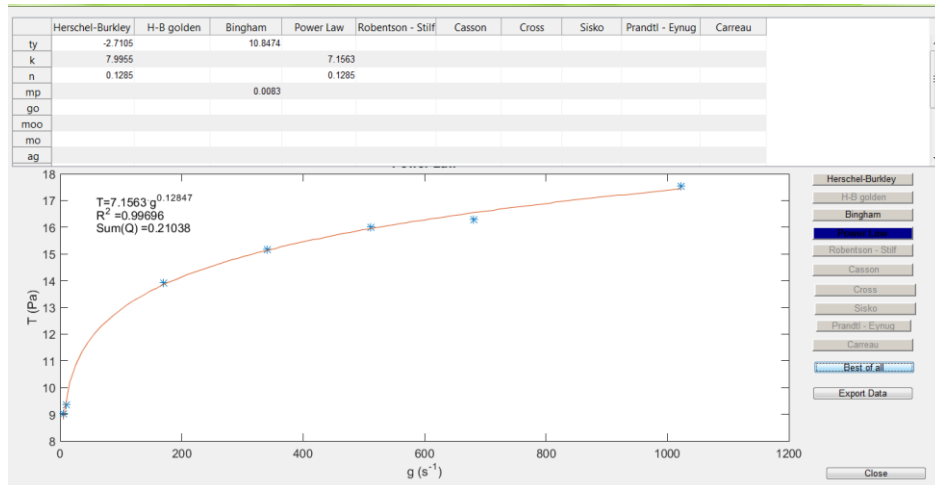
### Παλυγορσκήτης χωρίς γήρανση (powerlaw)



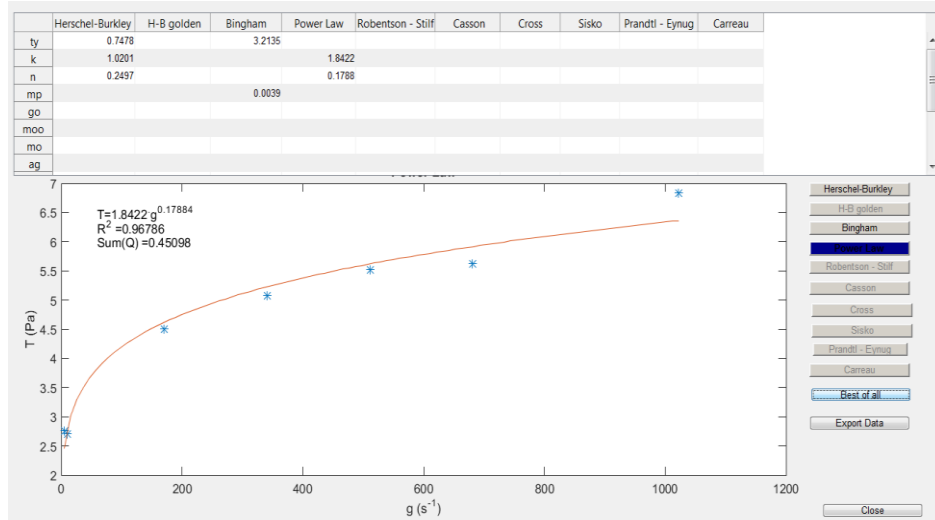
### Παλυγορσκήτης 25 °C (H&B)



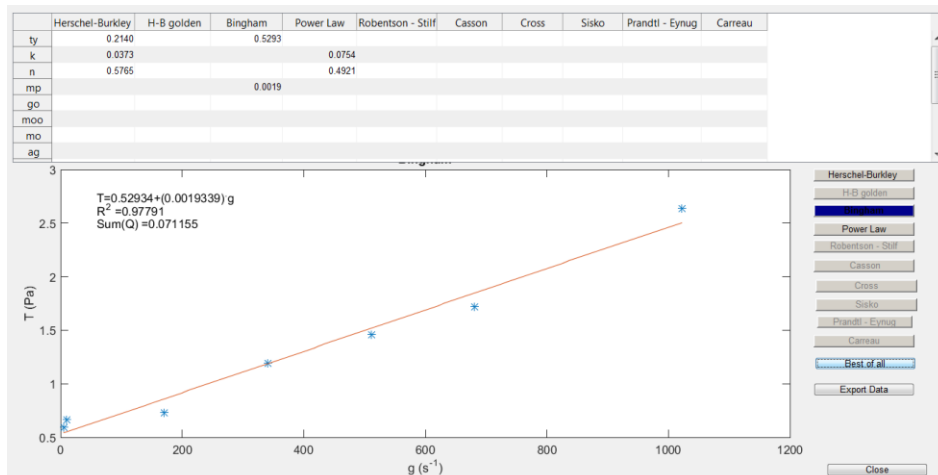
## Παλγοροσκίτης 100 °C (powerlaw)



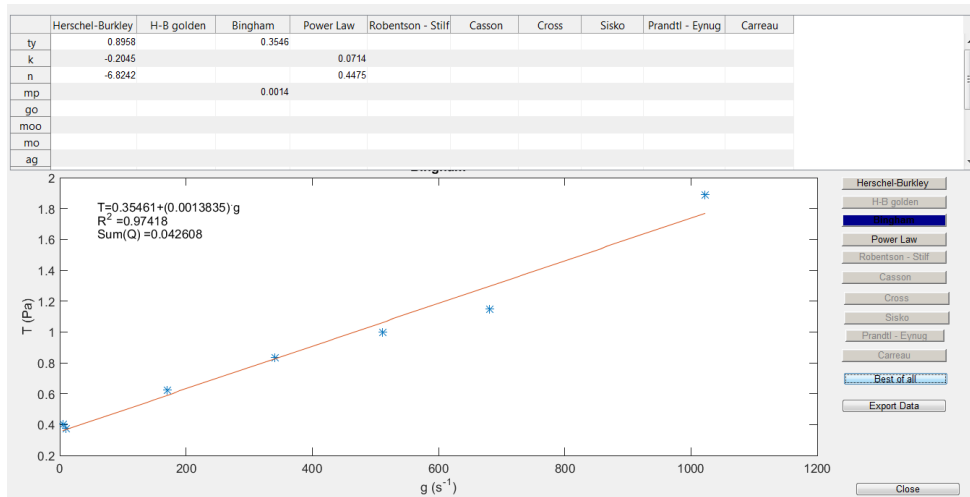
## Παλγοροσκίτης 149 °C (powerlaw)



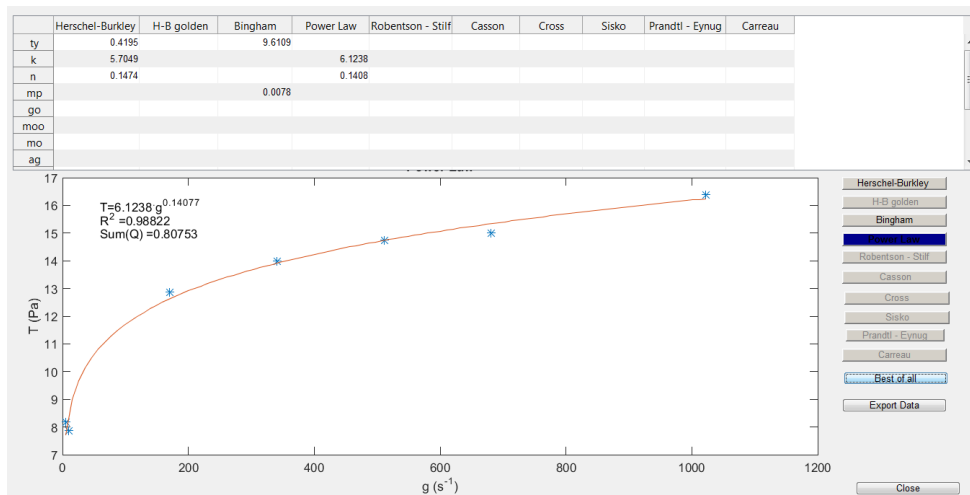
## Παλγοροσκίτης 176 °C (bingham)



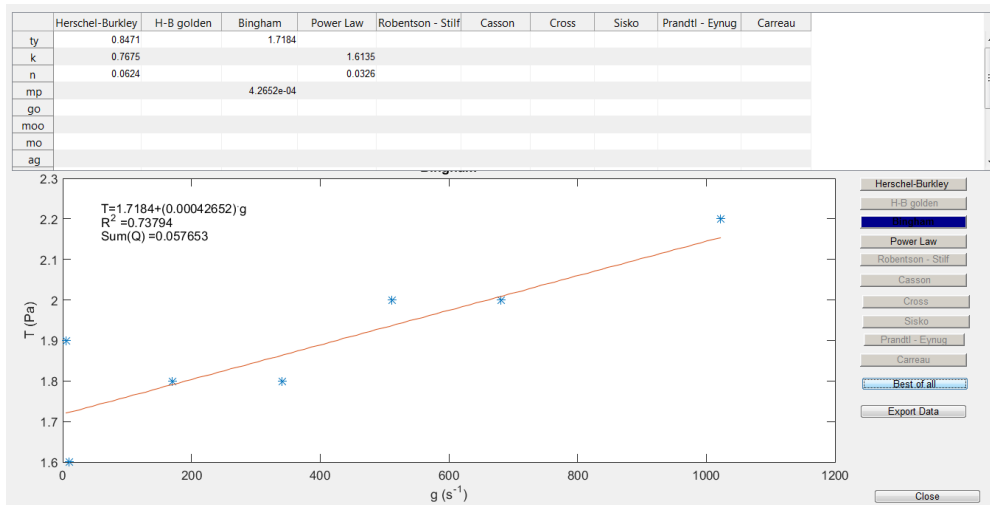
## Παλγοκορσκίτης 230°C(bingham)



## Παλγοκορσκίτης 100°C επαναληπτικό (powerlaw)

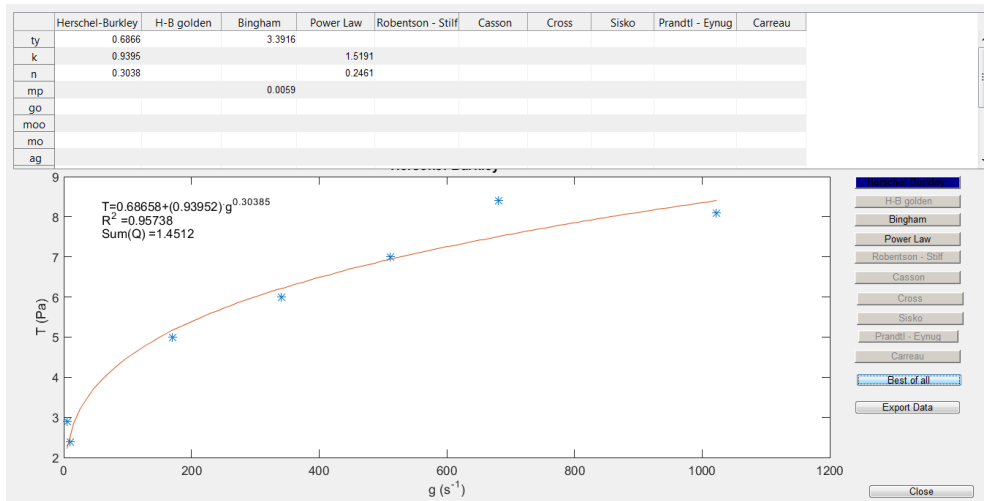


## Παλγοκορσκίτης 176°C επαναληπτικό (bingham)

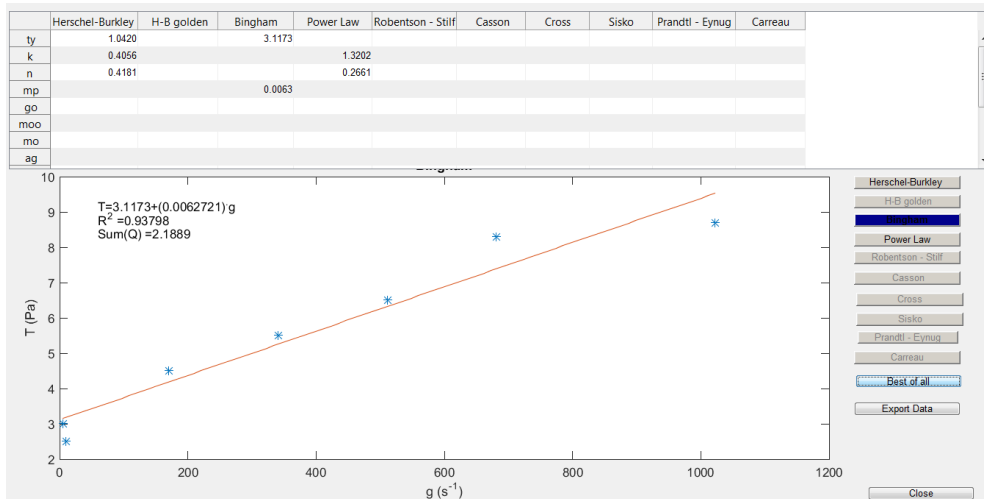




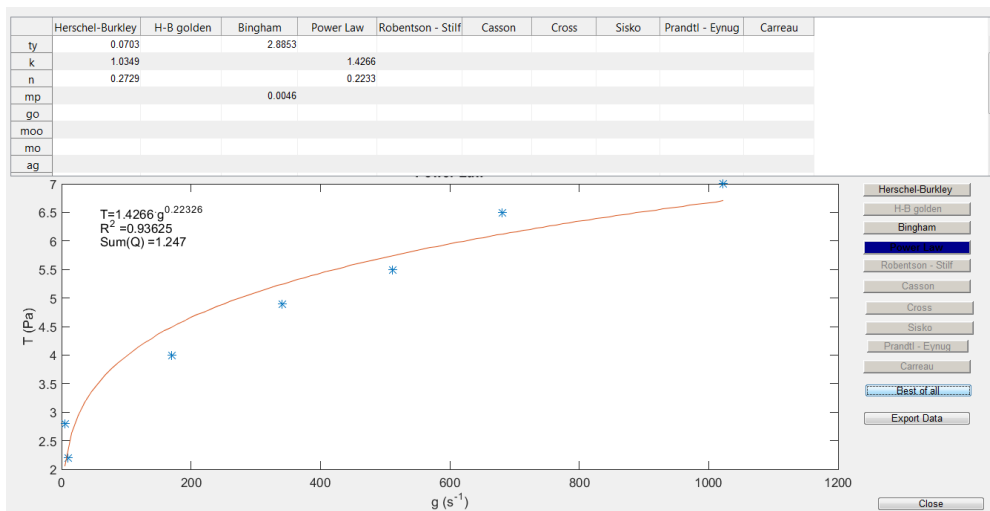
## Παλυγορσκήτης 25 °C χωρίς γήρανση 2M NaCl (H&B)



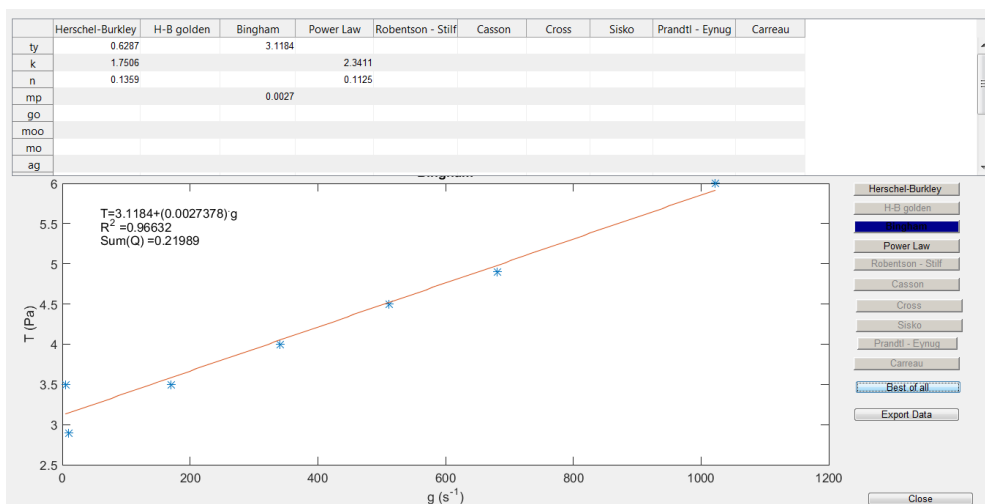
## Παλυγορσκήτης 25 °C 2M NaCl (bingham)



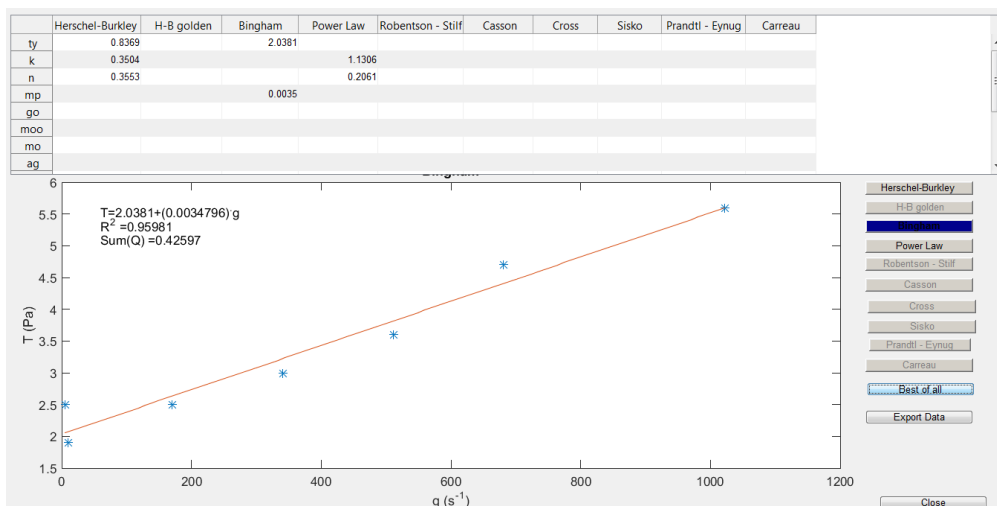
## Παλυγορσκήτης 100 °C 2M NaCl (power law)



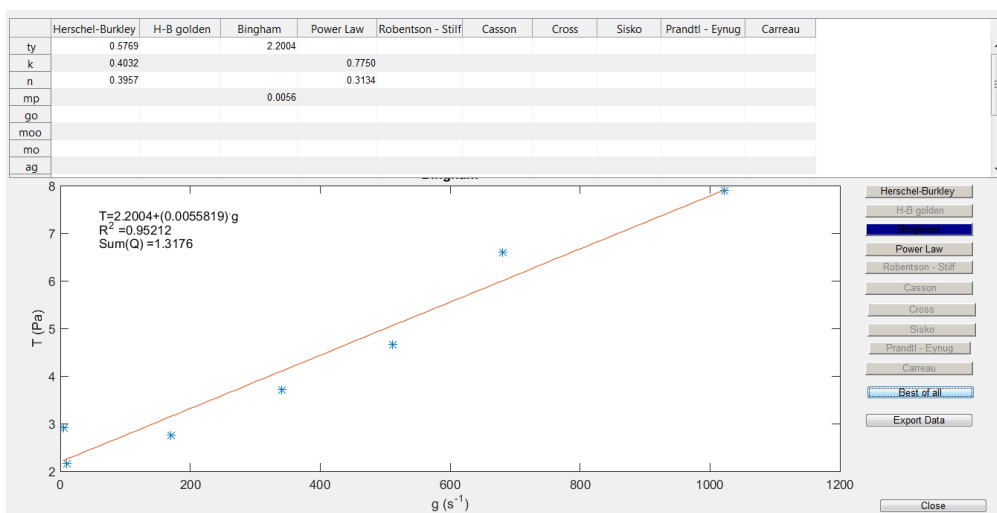
### Παλυγορσκήτης 149 °C 2M NaCl (bingham)



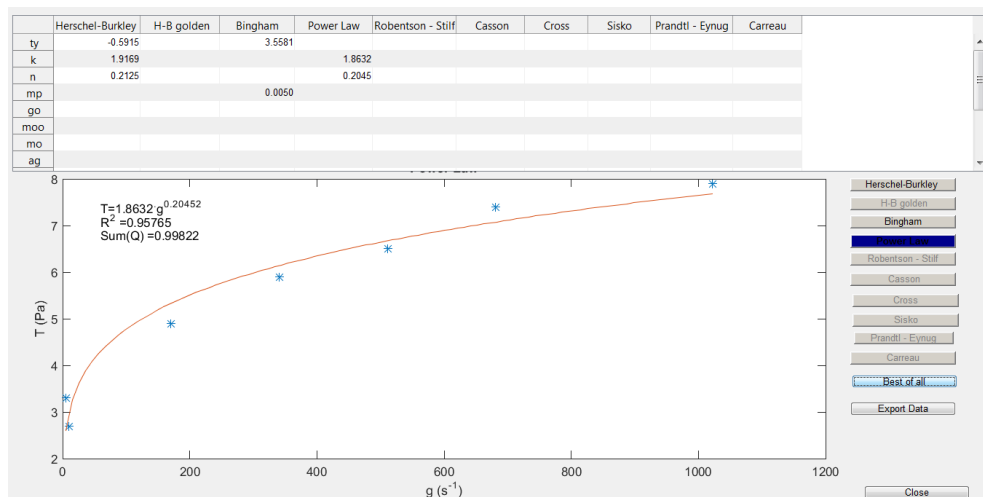
### Παλυγορσκήτης 176 °C 2M NaCl (bingham)



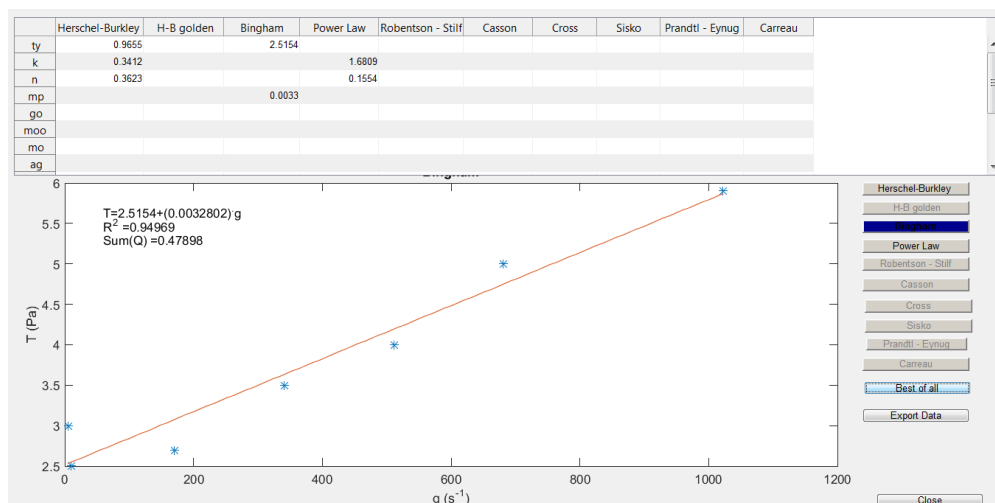
### Παλυγορσκήτης 230 °C 2M NaCl (bingham)



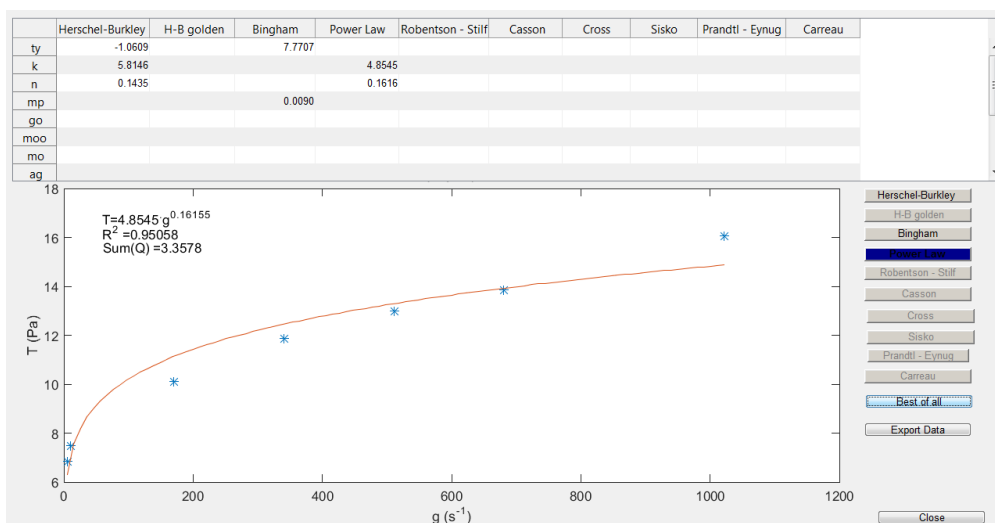
### Παλυγορσκήτης 100 °C επαναληπτικό 2M NaCl (powerlaw)



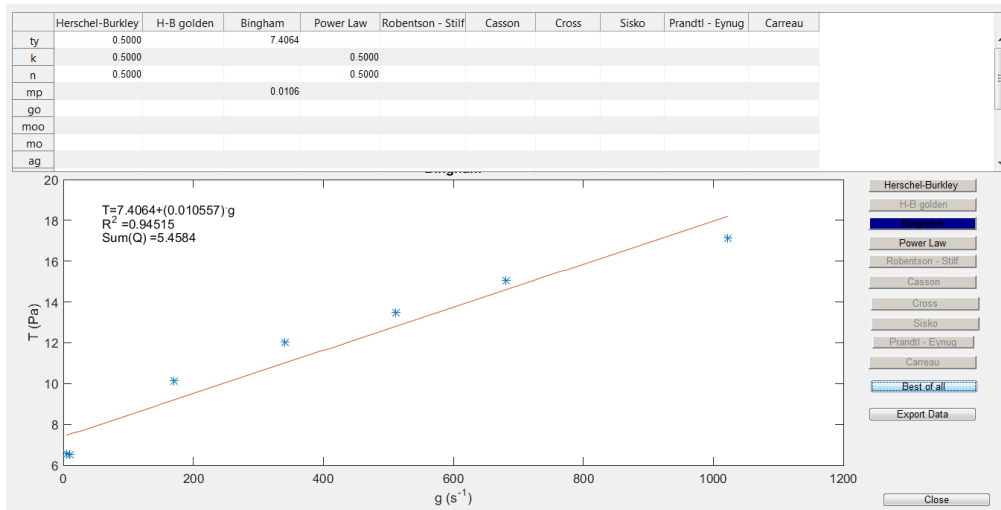
### Παλυγορσκήτης 176 °C επαναληπτικό 2M NaCl (bingham)



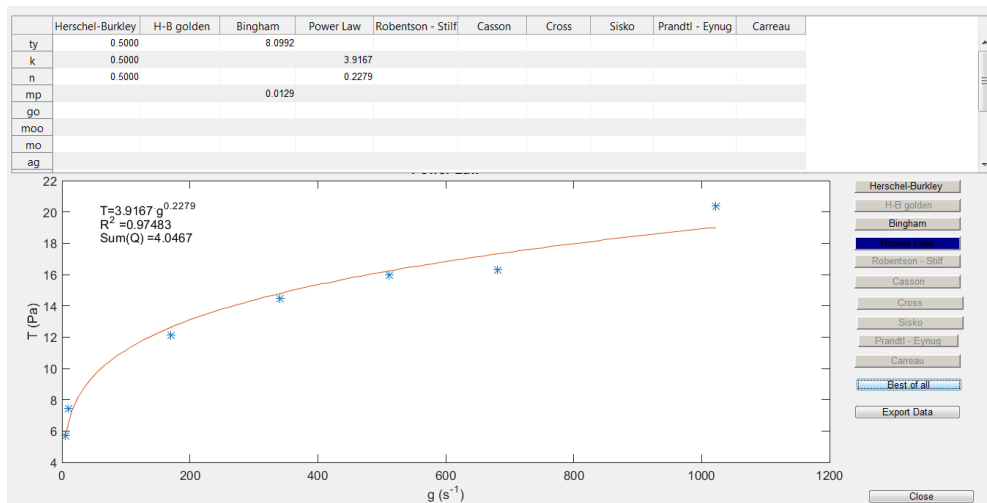
### Zenith χωρίς γήρανση (power law)



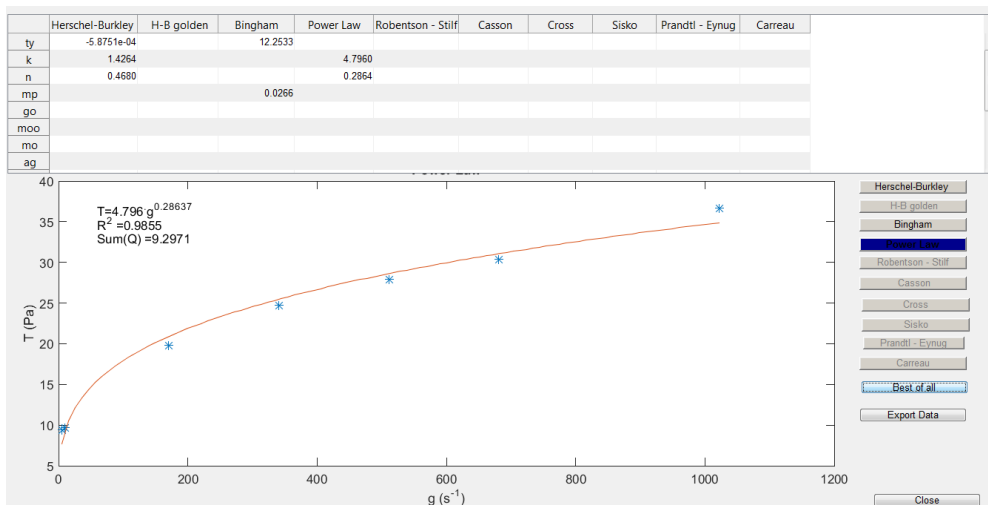
## Zenith 25 °C (bingham)



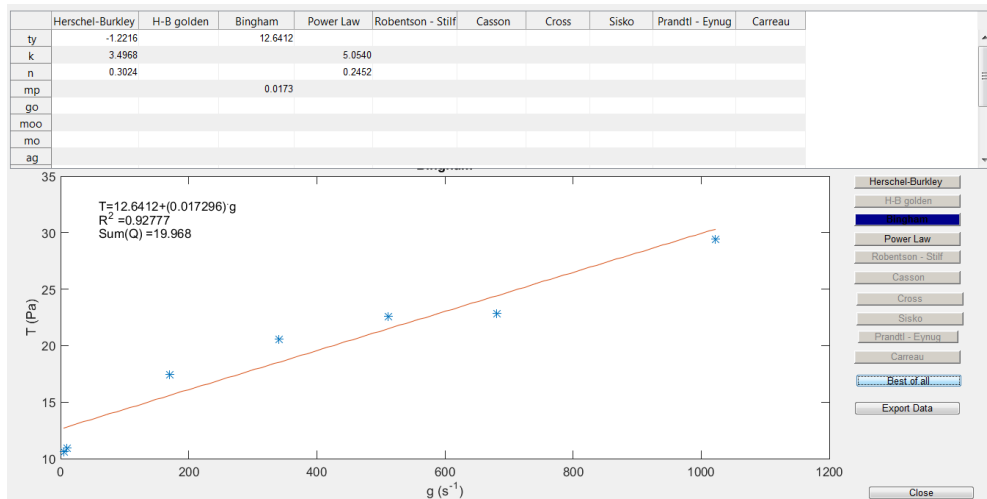
## Zenith 100 °C (power law)



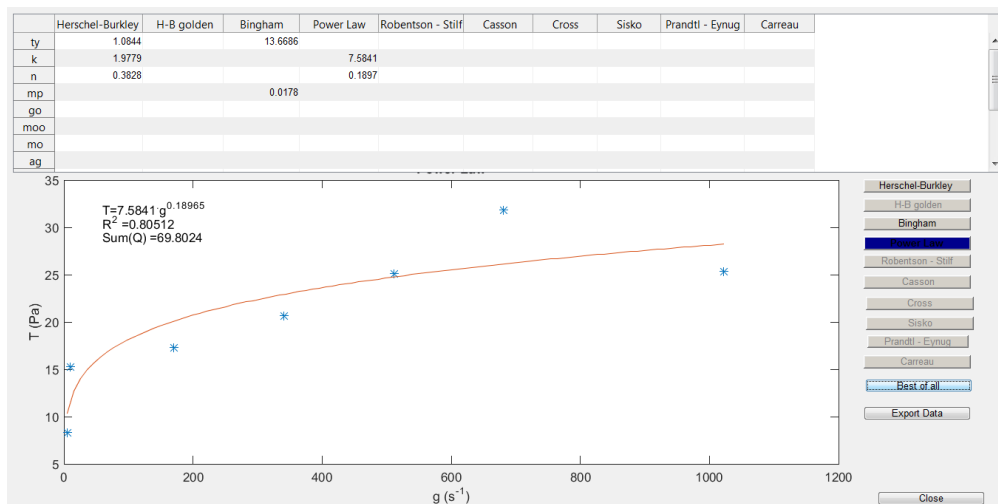
## Zenith 149 °C (power law)



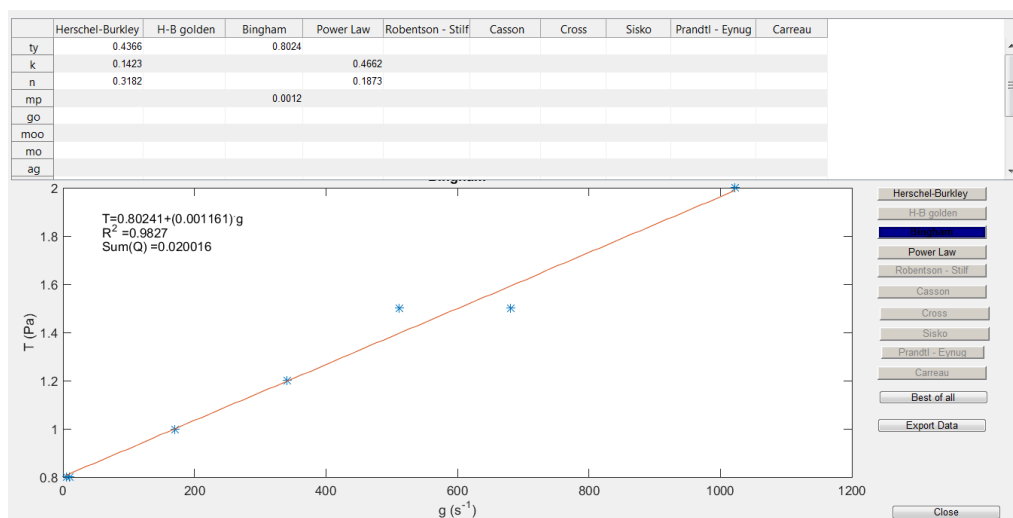
## Zenith 176 °C (bingham)



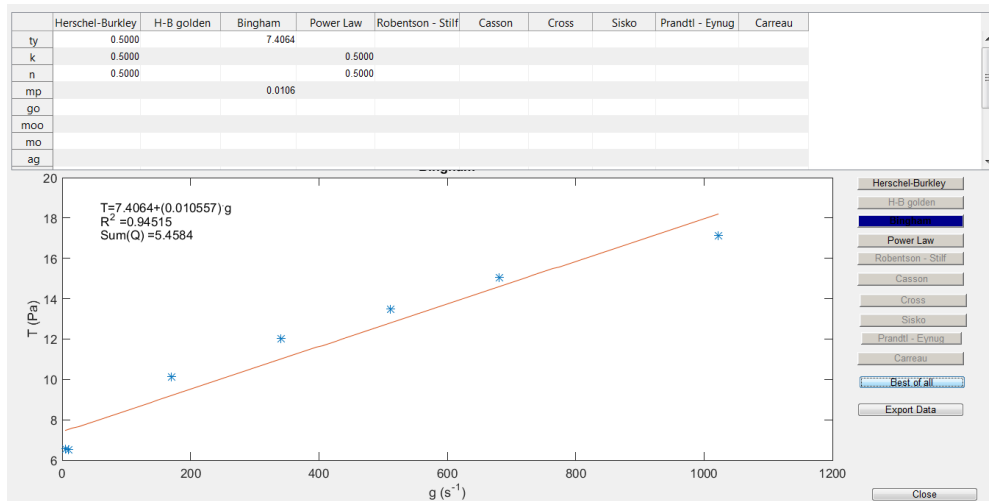
## Zenith 230 °C (power law)



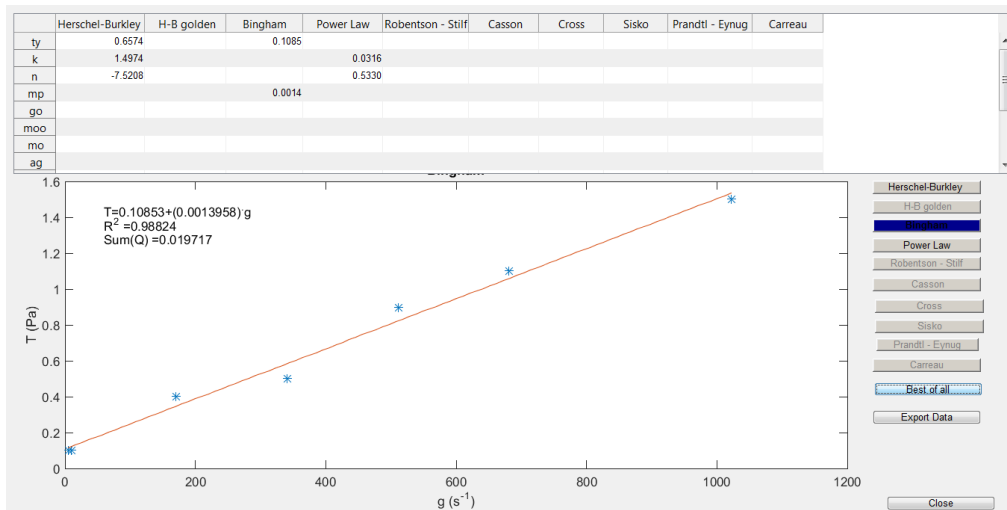
## Zenith χωρίς γήρανση 2M NaCl (power law)



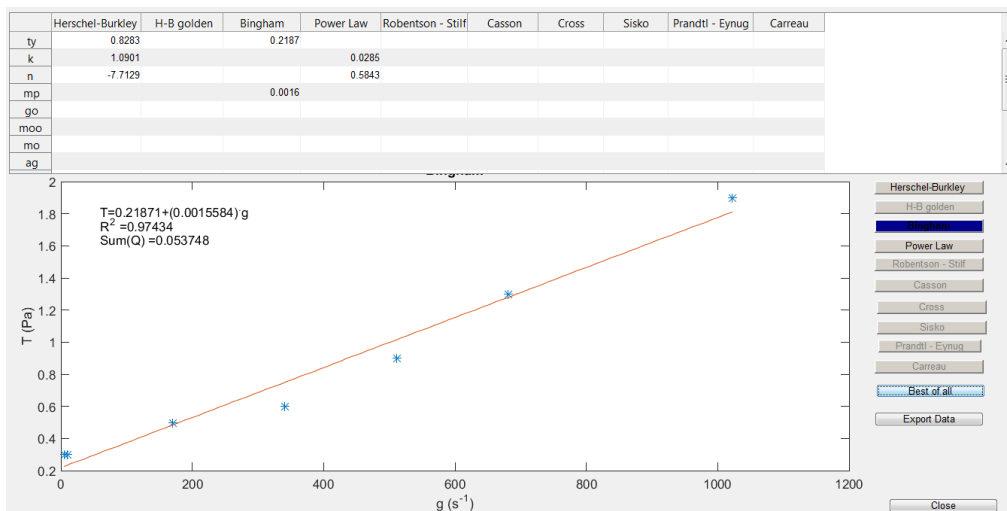
## Zenith 25 °C 2M NaCl (bingham)



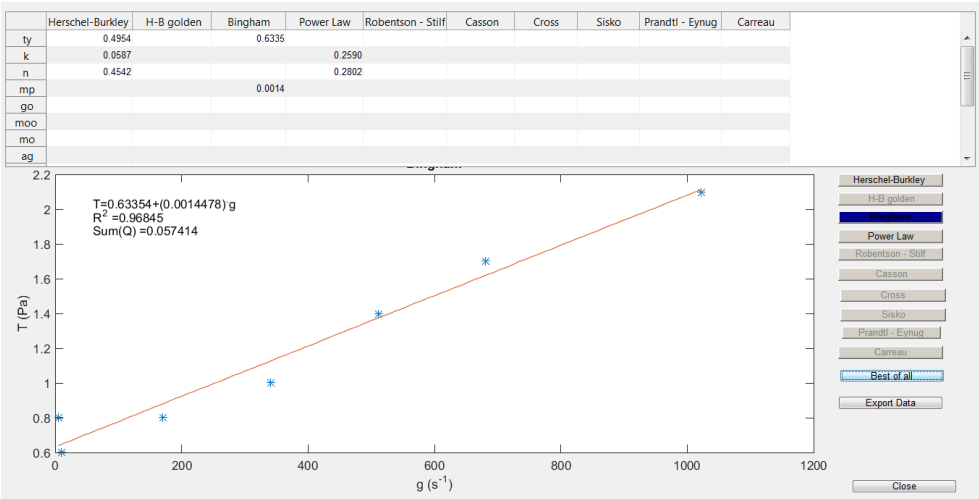
## Zenith 100 °C 2M NaCl (bingham)



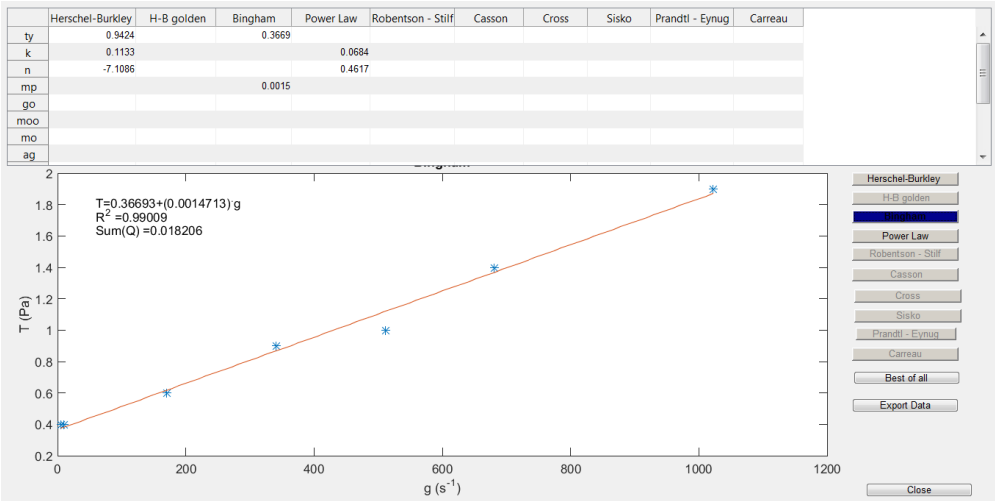
## Zenith 149 °C Zenith 2M NaCl (bingham)



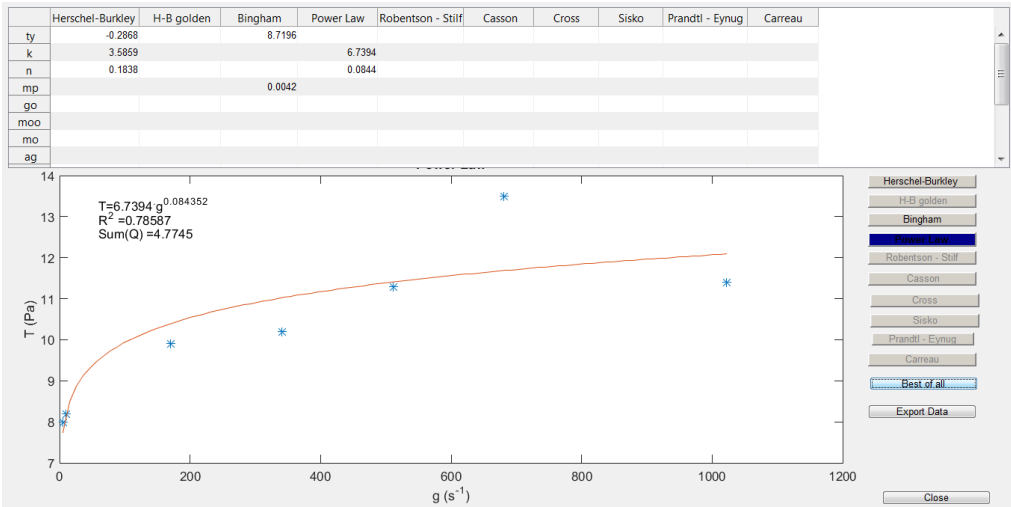
Zenith 176 °C Zenith 2M NaCl (bingham)



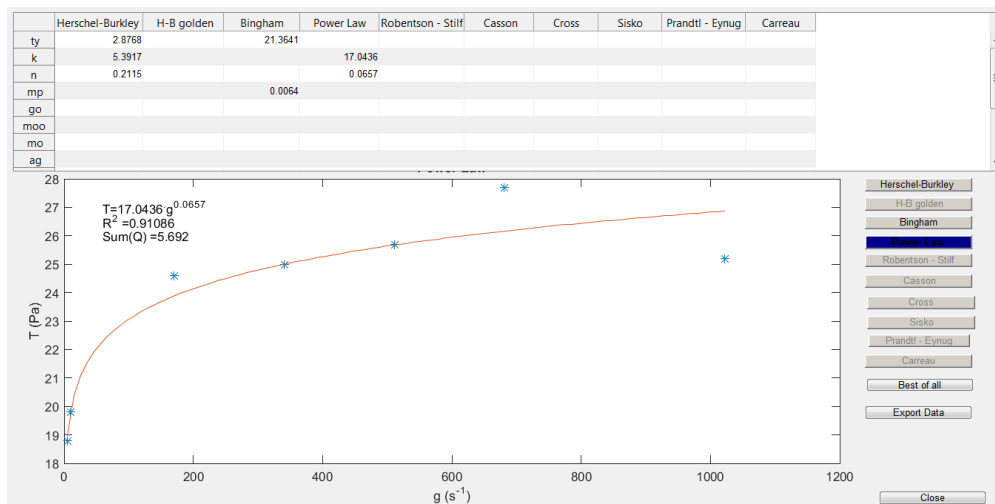
Zenith 230 °C 2M NaCl (bingham)



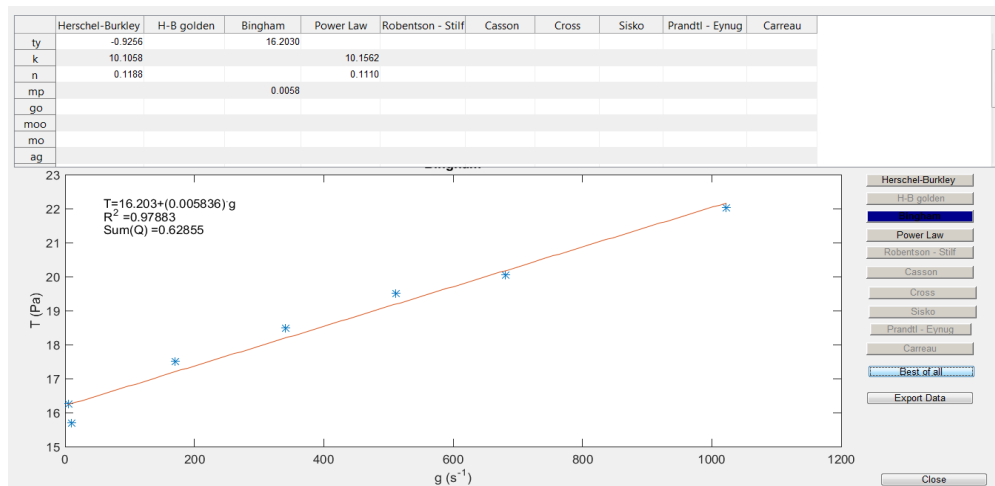
Νοντρινίτης χωρίς γήρανση (power law)



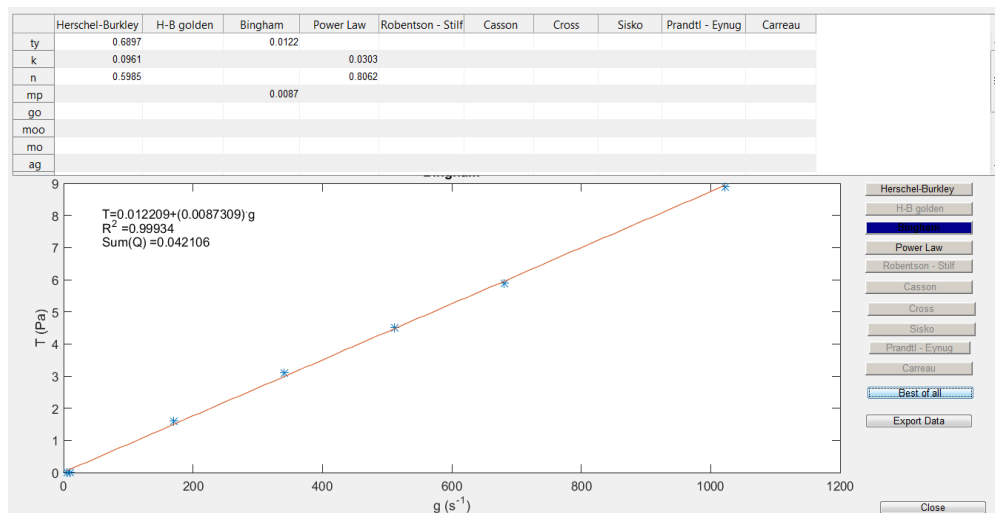
## Νοττρονίτης 25 °C (power law)



## Νοττρονίτης 100 °C (bingham)

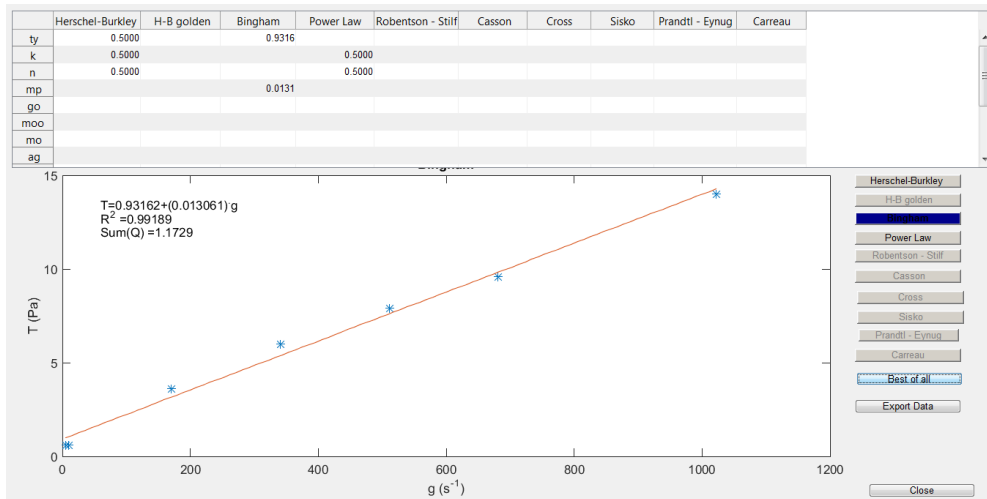


## Νοττρονίτης 149 °C (bingham)

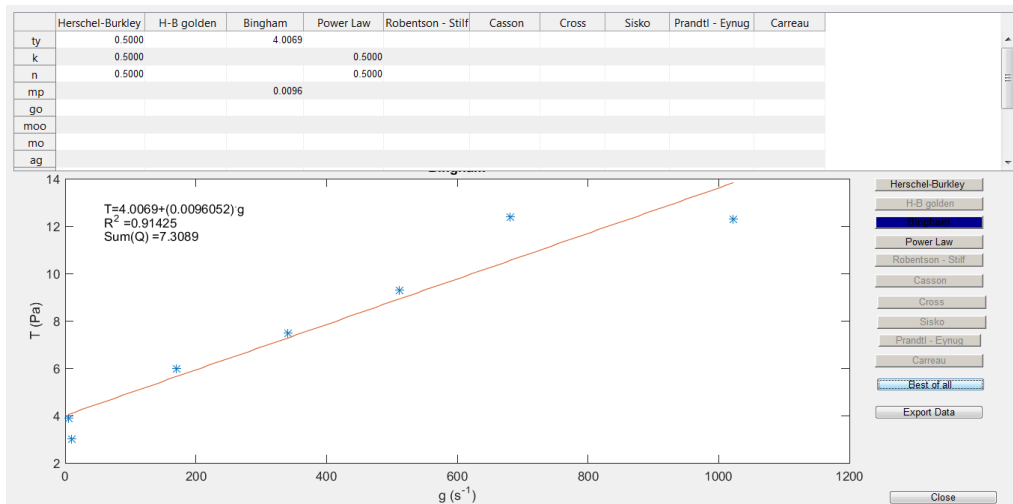




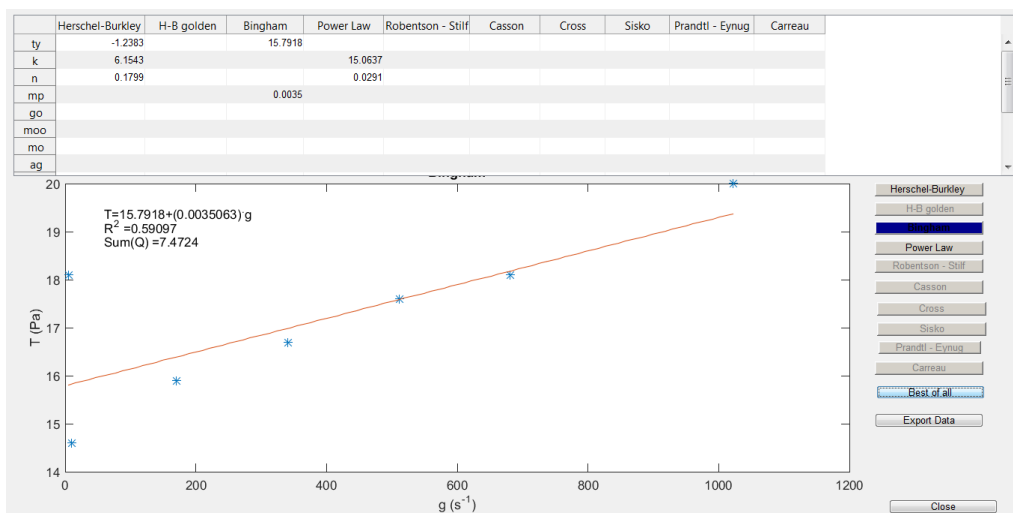
### Νοττρονίτης 176 °C (bingham)



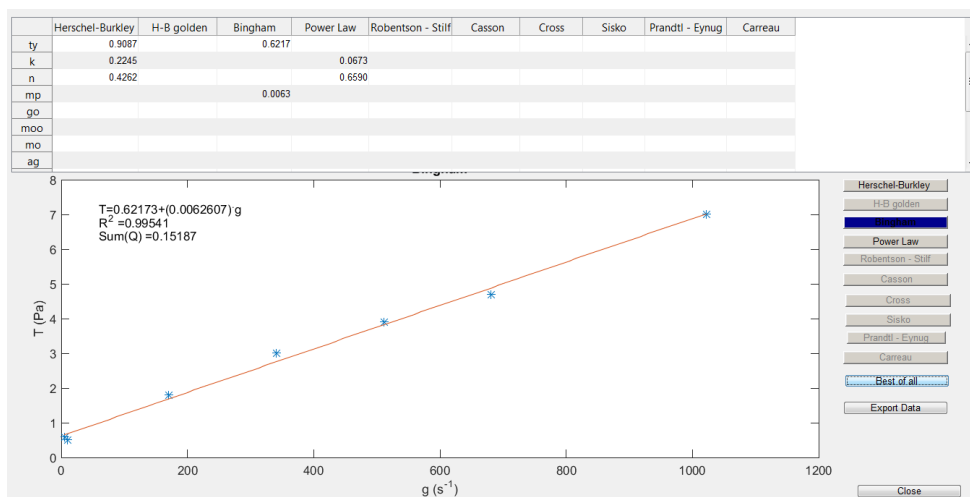
### Νοττρονίτης 230°C (bingham)



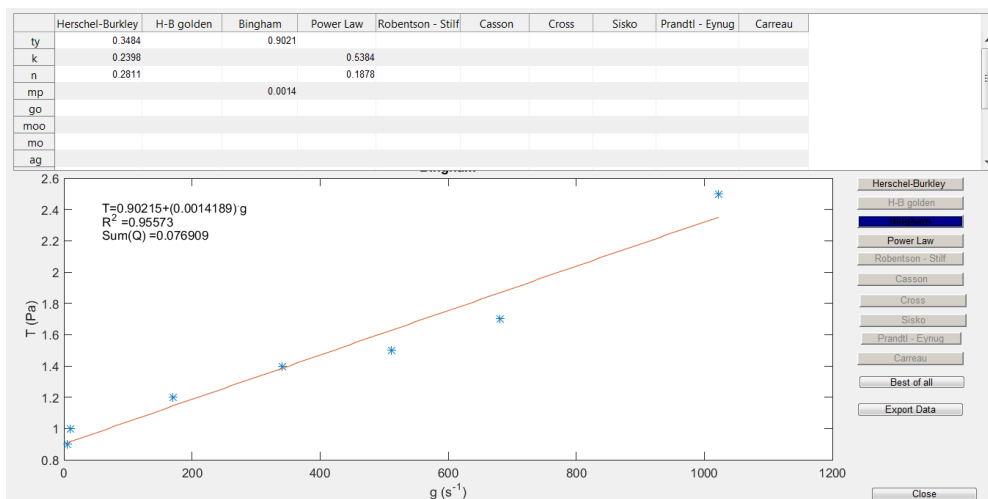
### Νοττρονίτης 100 °C επαναληπτικό (bingham)



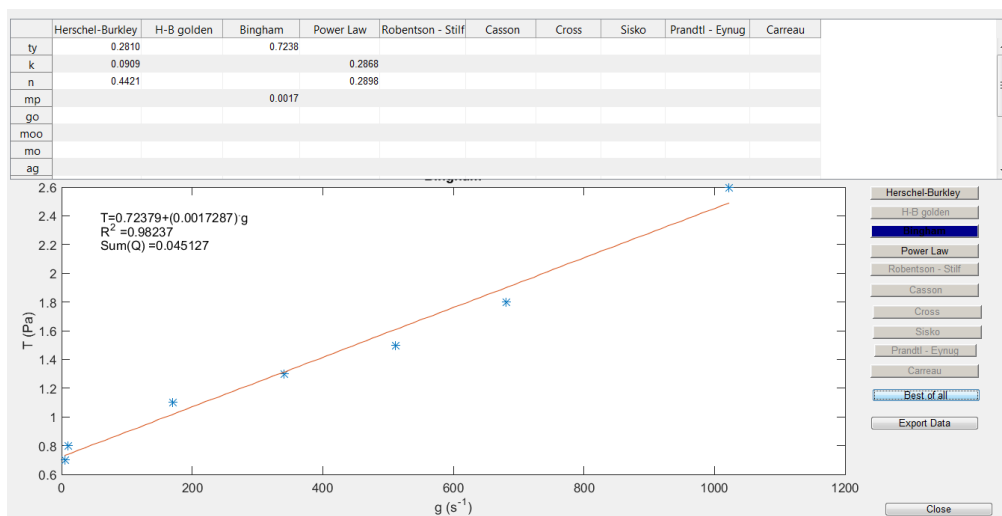
## Νοντρονίτης 176 °C επαναληπτικό (bingham)



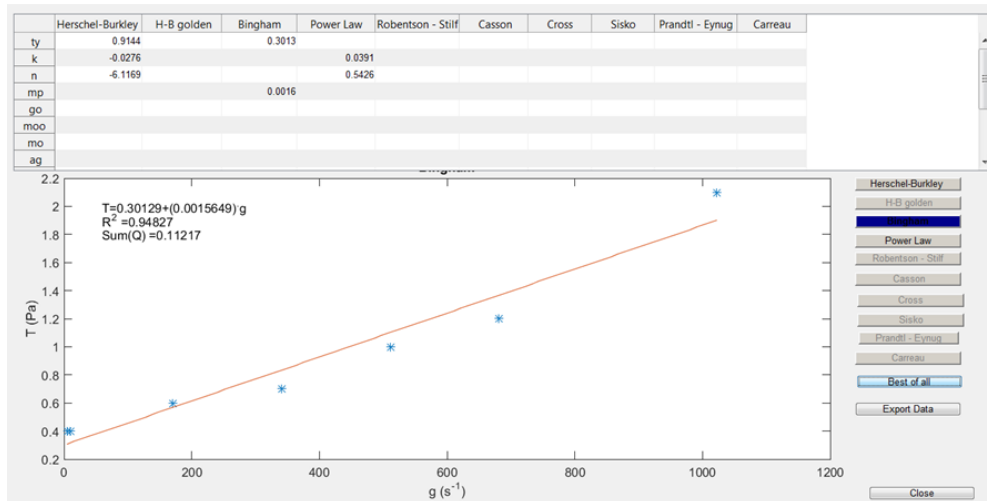
## Νοντρονίτης χωρίς γήρανση 2M NaCl (bingham)



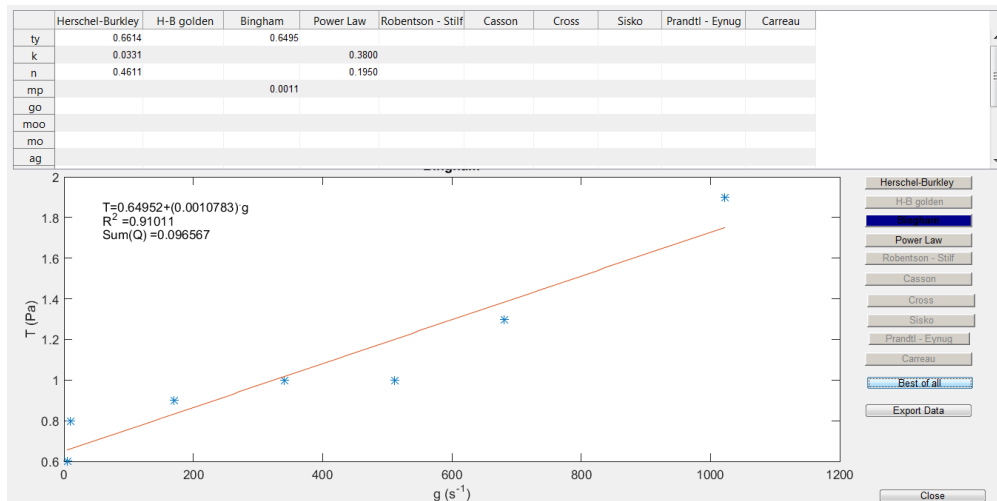
## Νοντρονίτης 25 °C 2M NaCl (bingham)



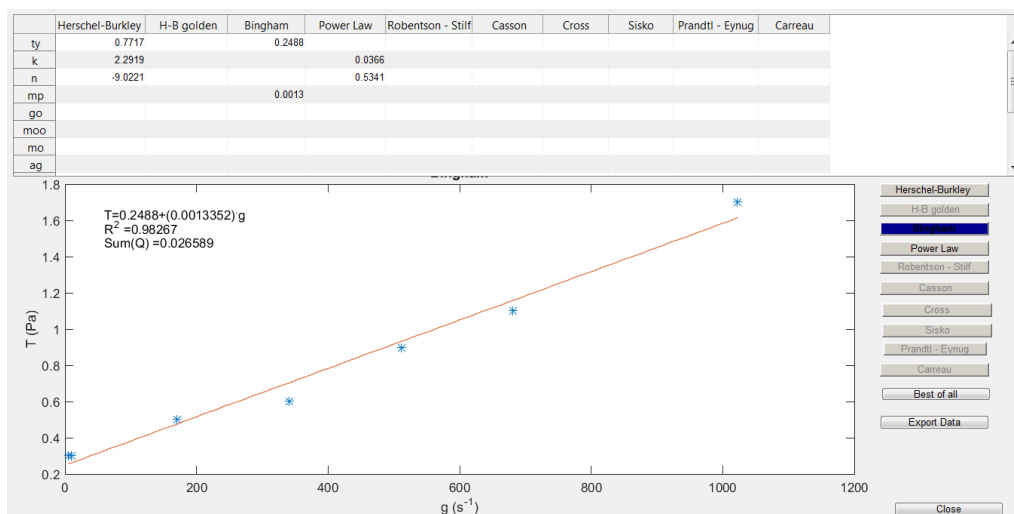
### Νοντρονίτης 100 °C 2M NaCl (bingham)



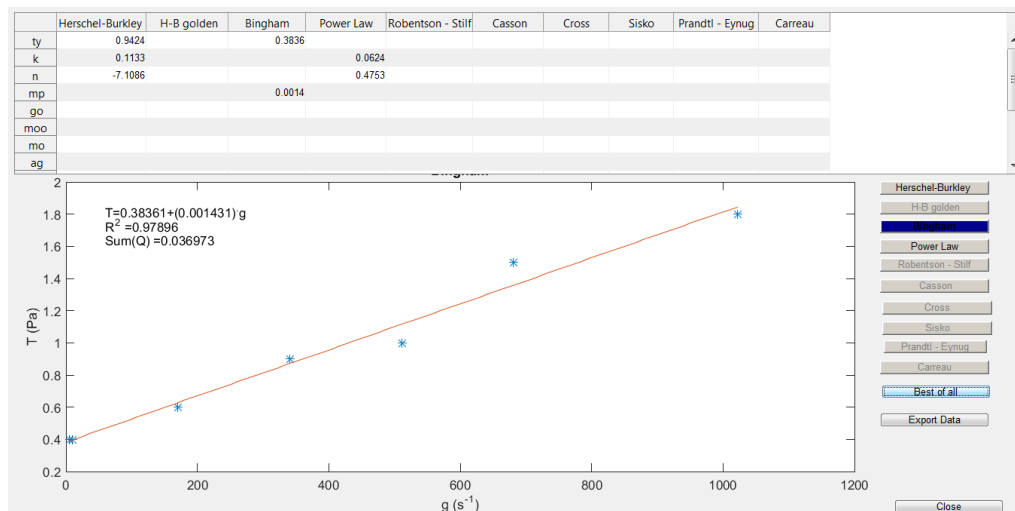
### Νοντρονίτης 149 °C 2M NaCl (bingham)



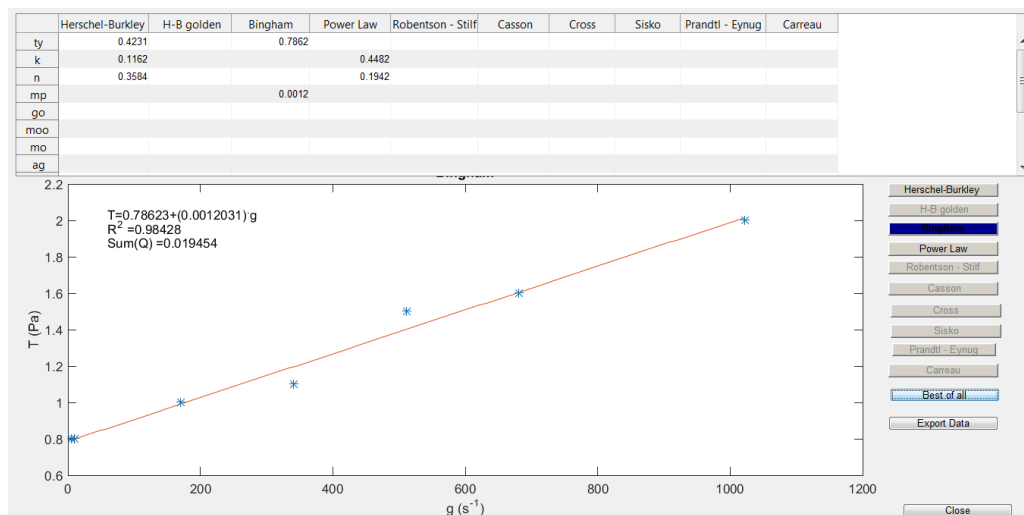
### Νοντρονίτης 176 °C 2M NaCl (bingham)



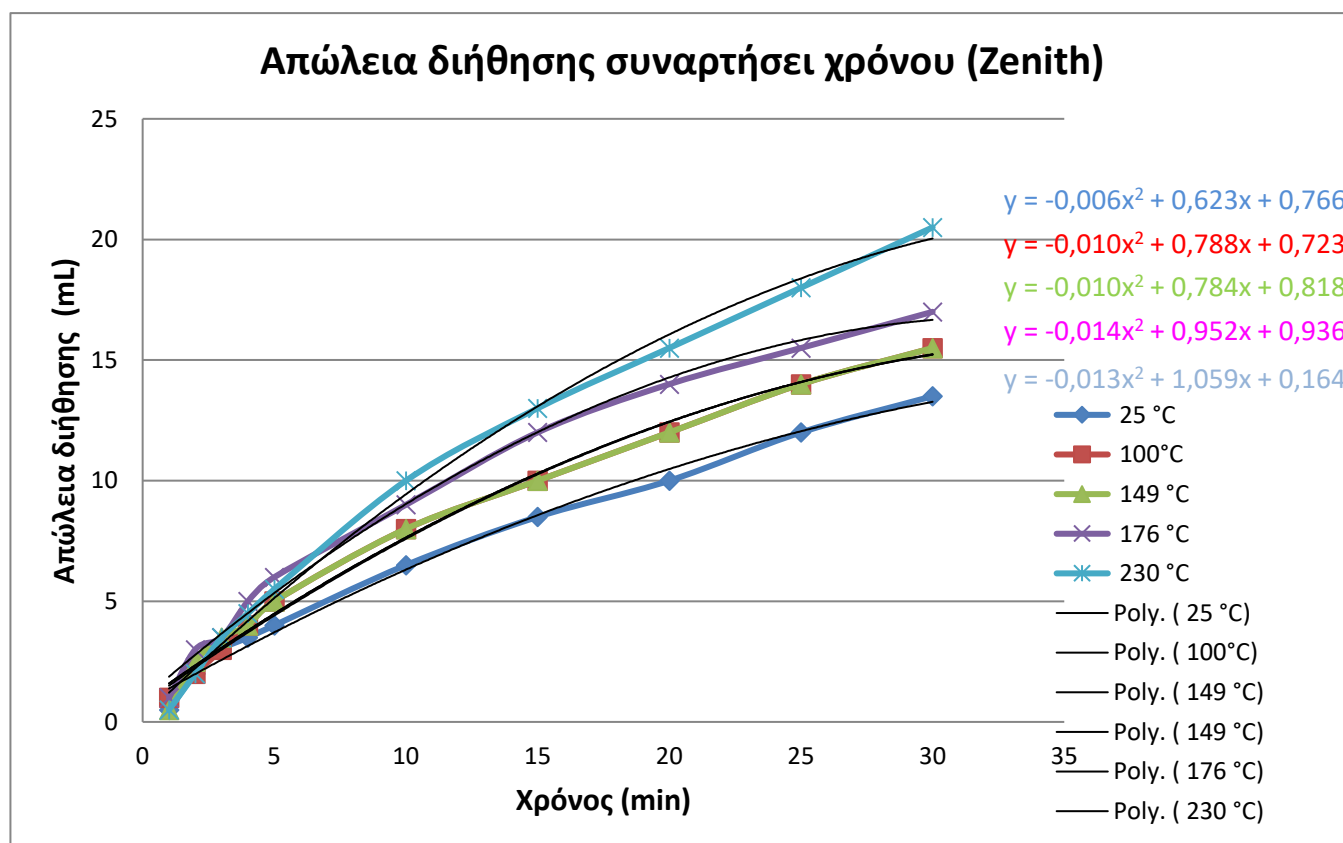
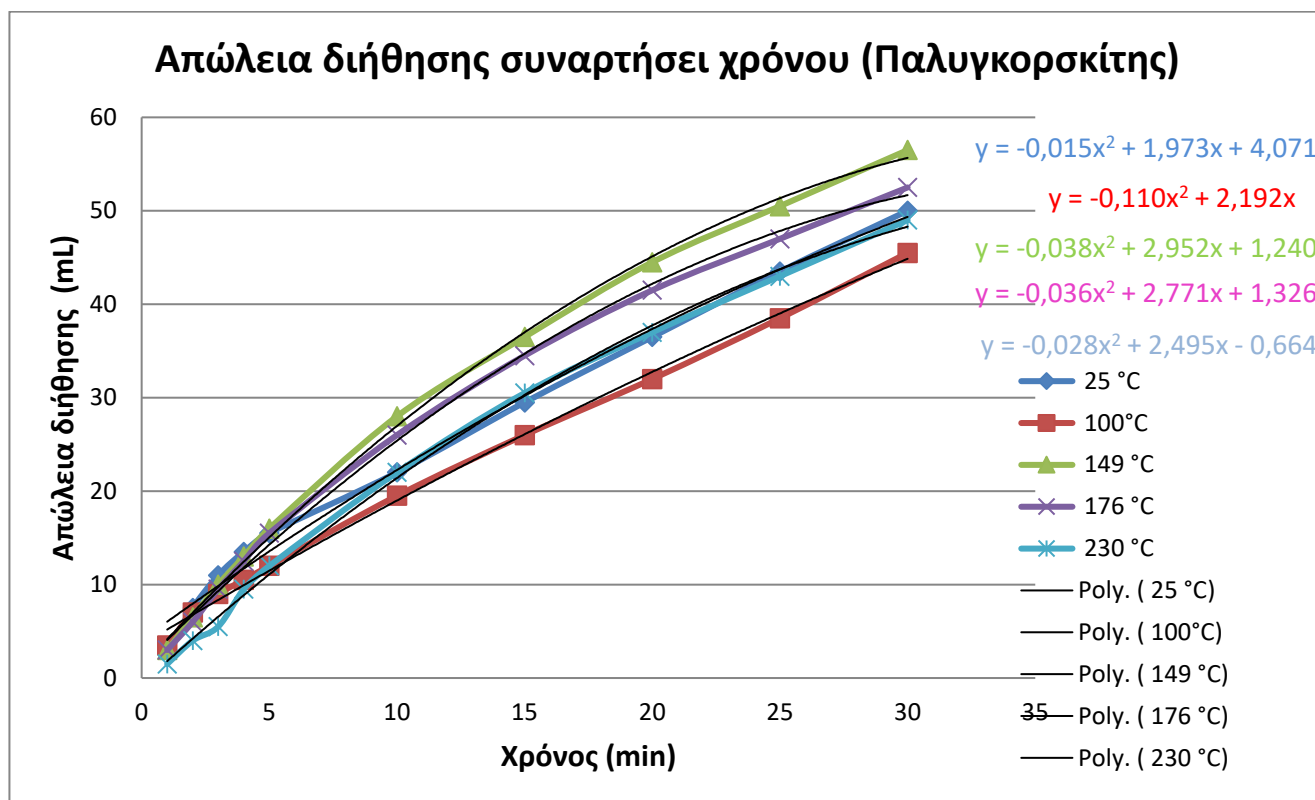
## Νοντρονίτης 100 °C επαναληπτικό 2M NaCl (bingham)



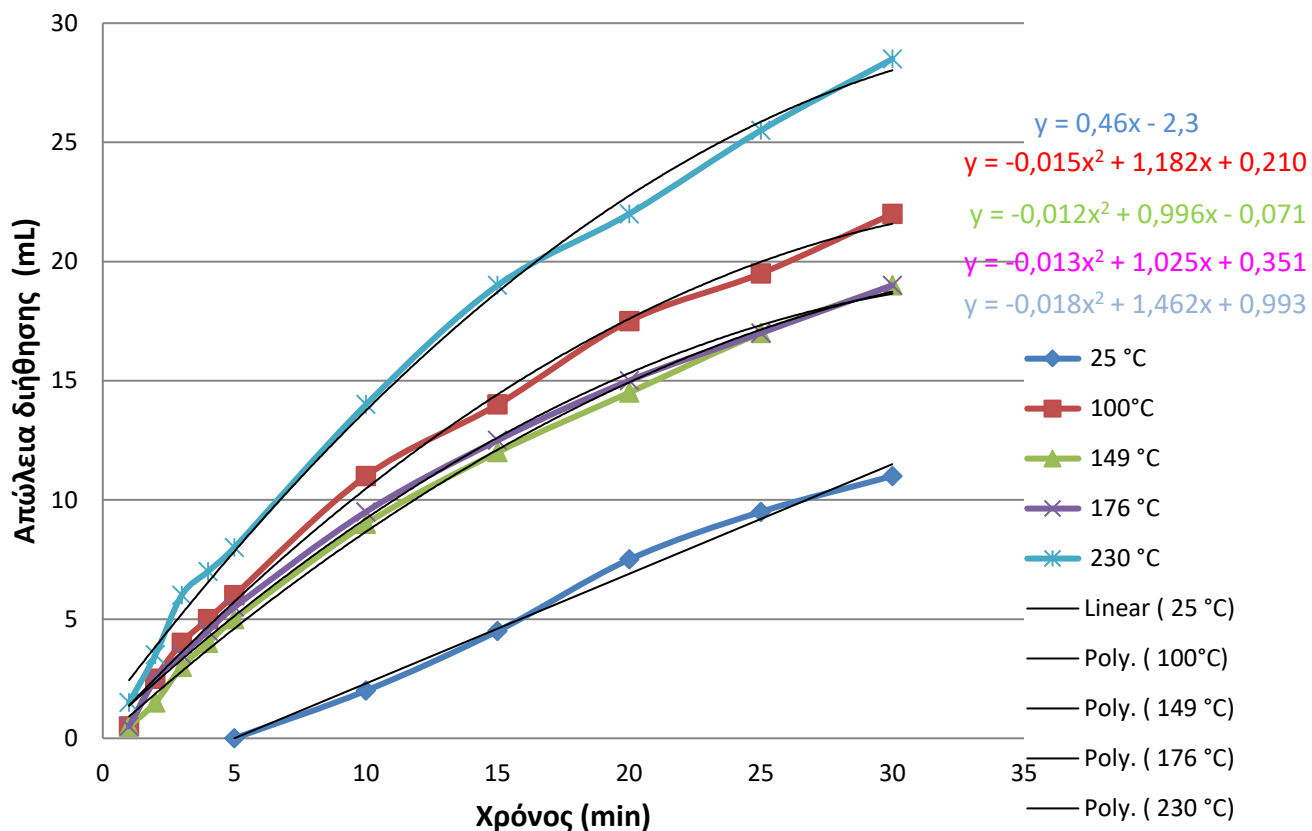
## Νοντρονίτης 176 °C επαναληπτικό 2M NaCl (bingham)



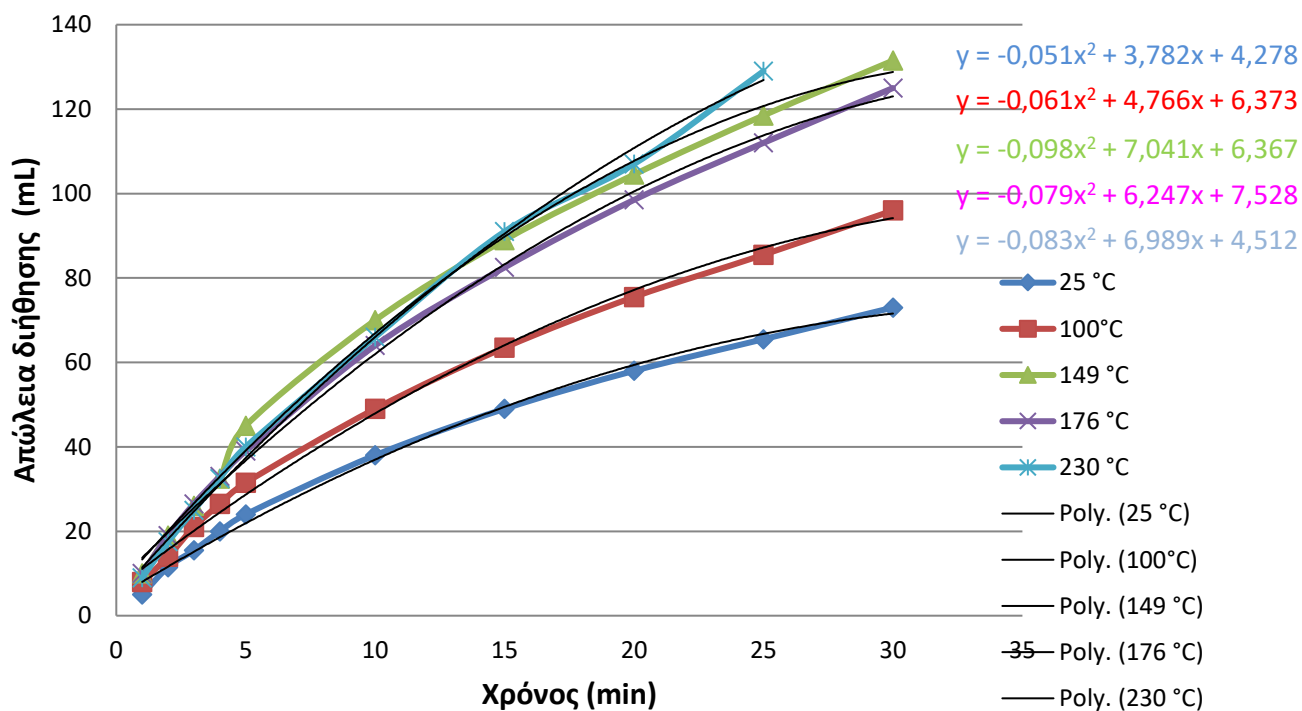
## Παράρτημα Β:



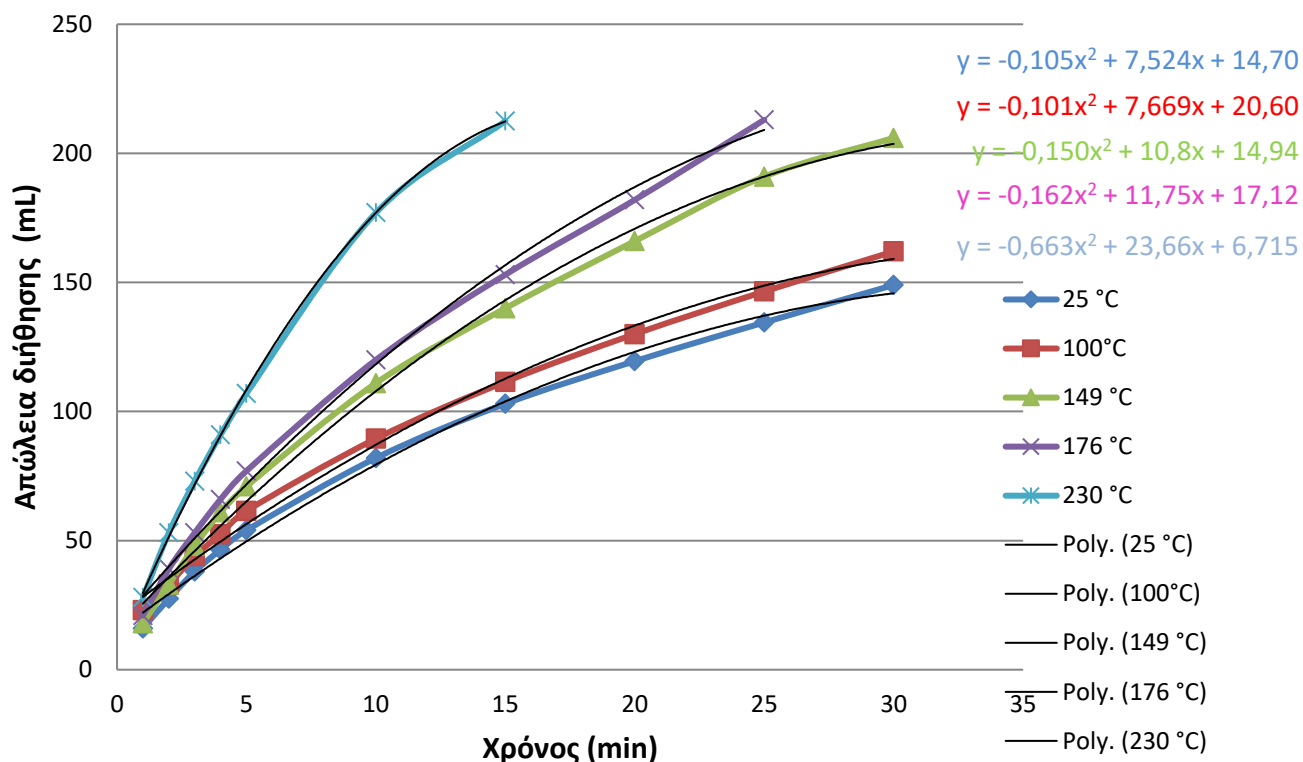
### Απώλεια διήθησης συναρτήσει χρόνου (Νοντρονίτης)



### Απώλεια διήθησης συναρτήσει χρόνου (Παλυγορσκήτης 2M NaCl)



### Απώλεια διήθησης συναρτήσει χρόνου (Zenith 2M NaCl)



### Απώλεια διήθησης συναρτήσει χρόνου (Νοντρονίτης 2M NaCl)

