

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΙΚΗ ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ**

ΒΛΑΧΟΚΥΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ-ΑΡΗΣ



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΓΙΩΤΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ
ΜΑΡΙΝΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΧΑΝΙΑ
ΟΚΤΩΒΡΗΣ
2021**

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πρόλογος

Η πειραματική έρευνα που παρουσιάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας, Πετρολογίας Ρευστομηχανικής και Τεχνικής Γεωτρήσεων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό δειγμάτων μπεντονίτη καθώς και τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων των πολφών μπεντονίτη μετά από τη γήρανσή τους σε θερμοκρασίες έως και 230 °C.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον κ. Χρηστίδη για την καθοδήγηση, τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία μας.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Μαρινάκη για την βοήθεια τόσο στο εργαστηριακό αλλά και στο θεωρητικό επίπεδο καθώς και τον κ. Γίωτη για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κα. Ροτόντο και τον κ. Στρατάκη, για την βοήθεια τους στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στην οικογένεια μου, στην μητέρα μου Μαρία και στον πατέρα μου Γιώργο.

Περίληψη

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε ρευστά γεώτρησης διότι σχηματίζει θερμοκρασιακά σταθερούς και παχύρρευστους πολφούς. Μελετώντας την δομή του μπεντονίτη είναι εφικτό να ερμηνευτεί η ρεολογική συμπεριφορά που παρουσιάζουν ο πολφός σε υψηλές θερμοκρασίες. Η εκμετάλλευση υδροθερμικών ταμειευτήρων και ταμειυτήρων υδρογονανθράκων σε μεγάλα βάθη χαρακτηρίζεται απαραίτητη τον 21ο αιώνα με ολοένα και μεγαλύτερη αύξηση. Η ρεολογική συμπεριφορά του μπεντονίτη είναι περίπλοκη, μη νευτώνεια και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και οι αλλαγές που παρουσιάζει με αύξηση της θερμοκρασίας δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις μπεντονίτες από τη Μήλο. Εφαρμόστηκαν αναλυτικές τεχνικές χαρακτηρισμού των μπεντονιτών όπως XRD και XRF με στόχο τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων και της χημικής σύστασης των δειγμάτων. Πριν την μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων οι μπεντονίτες ενεργοποιήθηκαν με ανθρακικό νάτριο με δύο τρόπους: α) ξηρή ενεργοποίηση με προσθήκη ανθρακικού νατρίου και ~40% νερού κ.β. και ωρίμανση για 4 ημέρες και β) ενεργοποίηση κατά την ενυδάτωση του πολφού. Για την εξέταση των ρεολογικών ιδιοτήτων, πολφοί με 5% περιεκτικότητα σε στερεά υπέστησαν δυναμική γήρανση σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 25°C έως 230°C. Υπολογίστηκε το ιξώδες τους σε ιξωδόμετρο τύπου Couette καθώς μετρήθηκαν και προσδιορίστηκαν οι διηθητικές ικανότητες τους σε απλή φιλτράτρεσσα. Οι ρεολογικές παράμετροι, όπως το πλαστικό και φαινόμενο ιξώδες, η τάση διολίσθησης και η απώλεια διήθησης υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (A.P.I. 13A). Τέλος, έγινε ποιοτικός προσδιορισμός για τη βέλτιστη διαδικασία αλκαλικής ενεργοποίησης δειγμάτων μπεντονίτη. Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν ότι το ιξώδες των αιωρημάτων καθώς και η απώλεια διήθησης τους, αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τα ρεολογικά δεδομένα, αποδοτικότερη μέθοδος αλκαλικής ενεργοποίησης είναι αυτή κατά την ενυδάτωση του πολφού. Περαιτέρω μελέτη θα βοηθήσει στην πλήρη ερμηνεία των μεταβολών των ρεολογικών παραμέτρων με αύξηση της θερμοκρασίας.

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η κατανόηση της μεταβολής των ρεολογικών και διηθητικών ιδιοτήτων πολφών μπεντονίτη υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών. Με την συνεχώς αυξανόμενη εκμετάλλευση κοιτασμάτων σε μεγαλύτερα βάθη οι πολφοί εκθέτονται σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό, απαιτείται καλύτερη γνώση των παραμέτρων που επηρεάζονται σε αυτές τις συνθήκες. Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν συνδέονται με την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων. Τέλος απαντάται το ερώτημα περί καταλληλότητας των συγκεκριμένων δειγμάτων προς βιομηχανική χρήση. Στο *πρώτο κεφάλαιο* περιγράφονται και αναλύονται βασικά χαρακτηριστικά των μπεντονιτών και των σμεκτιτών. Στο *δεύτερο κεφάλαιο* γίνεται μια εισαγωγή στη ρεολογία και στη ρευστομηχανική, κυρίως σε φαινόμενα που παρατηρούνται στα ρευστά γεωτρήσεων. Το *τρίτο κεφάλαιο* περιγράφει τα φαινόμενα και τις ιδιότητες των πολφών γεωτρήσεων και τα συνδέει με την επίδραση της θερμοκρασίας. Στο *τέταρτο κεφάλαιο* αναλύονται οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Στο *πέμπτο κεφάλαιο* αναλύεται η ορυκτολογική και χημική σύσταση των δειγμάτων. Στο *έκτο κεφάλαιο* παραθέτονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από τα ρεολογικά και διηθητικά πειράματα. Τέλος στο *έβδομο κεφάλαιο* γίνεται ανάλυση των αποτελεσμάτων και παρατίθενται προτάσεις που θα μπορούσαν να εξελίξουν το αντικείμενο που μελετήθηκε.

Πίνακας περιεχομένων

Κεφάλαιο 1° Εισαγωγή στους σμεκτίτες και τους μπεντονίτες.....	1
1.1 Αργιλικά ορυκτά.....	1
1.2 Σμεκτίτης.....	1
1.2.1 Η δομή του σμεκτίτη.....	2
1.2.2 Ιδιότητες σμεκτιτών.....	3
1.3 Μπεντονίτης.....	5
1.3.1 Γένεση κοιτασμάτων μπεντονίτη.....	5
1.3.2 Ταξινόμηση μπεντονιτών.....	7
1.3.3 Κοιτάσματα μπεντονίτη.....	7
1.3.4 Αξιολόγηση μπεντονίτη.....	7
1.3.5 Ιδιότητες και χρήσεις του μπεντονίτη.....	8
Κεφάλαιο 2° Εισαγωγή στη ρεολογία και τη ρευστομηχανική.....	10
2.1 Αντικείμενο της ρευστομηχανικής.....	10
2.2 Είδη ροής.....	10
2.3 Ρεολογικές ιδιότητες ρευστών.....	11
2.3.1 Νευτώνεια ρευστά.....	11
2.3.2 Μη Νευτώνεια Ρευστά.....	12
Κεφάλαιο 3° Εισαγωγή στο γεωτρητικούς πολφούς μπεντονίτη.....	16
3.1. Πολφοί Γεωτρήσεων.....	16
3.2 Πολφοί μπεντονίτη με βάση το νερό.....	17
3.3 Ιδιότητες διατρητικών ρευστών.....	18
3.3.1 Γενικά στοιχεία.....	18
3.3.2 Πυκνότητα πολφού.....	18
3.3.3 Ιξώδες πολφού.....	18
3.3.4 Ιξώδες συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας.....	19
3.3.5 Δημιουργία γέλης (gel) στους πολφούς γεωτρήσεων.....	19
3.4 Διηθητικές ικανότητες πολφών.....	21
3.4.1 Στατική διήθηση.....	21
3.4.2 Δυναμική διήθηση.....	22
Κεφάλαιο 4° Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών.....	23
4.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	23
4.2 Πειράματα χαρακτηρισμού δειγμάτων.....	23
4.2.1 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (XRD).....	23
4.2.2 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF).....	23
4.3 Αλκαλική ενεργοποίηση μπεντονίτη.....	24
4.3.1. Βιομηχανική ενεργοποίηση δειγμάτων.....	24
4.3.2 Ενεργοποίηση κατά την ενυδάτωση των δειγμάτων.....	25
4.4 Πειραματική μεθοδολογία προσδιορισμού ρεολογικών παραμέτρων δειγμάτων.....	25
4.4.1 Παρασκευή πολφών.....	25
4.4.2 Ωρίμανση πολφών.....	25
4.4.3 Υπολογισμός ιξώδους με ιξωδόμετρο Grace 3500a.....	26
4.4.4. Υπολογισμός διηθητικής ικανότητας ρευστού.....	27
4.5 Προσδιορισμός ρεολογικού μοντέλου πολφού.....	28
Κεφάλαιο 5° Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των μπεντονιτών.....	29
5.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD).....	29
5.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF).....	30
Κεφάλαιο 6° Ρεολογική μελέτη πολφών.....	32
6.1 Ρεογράμματα και ρεολογική ερμηνεία των αιωρημάτων.....	32
6.1.1 Παρουσίαση ρεογραμμάτων των πολφών, σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης.....	33
6.2 Ρεολογικές παράμετροι πολφών.....	36
6.2.1 Φαινόμενο και πλαστικά ιξώδες.....	36
6.2.2 Υπολογισμός της τάσης διολίσθησης.....	39
6.3 Αποτελέσματα διηθητικών ικανοτήτων.....	40

6.3.1 Μετρήσεις απώλειας διήθησης.....	40
6.4 Μέτρηση αποδοτικότητας μεθόδων ενεργοποίησης.....	42
Κεφάλαιο 7° Συμπεράσματα- Προτάσεις βελτίωσης χαρακτηρισμού.....	45
7.1 Συμπεράσματα.....	45
Προτάσεις.....	46
Βιβλιογραφία.....	47
Παράρτημα Α.....	51
Δείγμα CaBen στους 25 OC.....	51
Δείγμα 201 στους 100 OC.....	51
Δείγμα 368 στους 100OC.....	52
Δείγμα CaBen στους 100 OC.....	52
Δείγμα A2 στους 176 OC.....	53
Δείγμα 201 στους 176 OC.....	53
Δείγμα 368 στους 176 OC.....	54
Δείγμα CaBen στους 176 OC.....	54
Δείγμα 201 στους 230 OC.....	55
Δείγμα 368 στους 230OC.....	55
Δείγμα CaBen στους 230OC.....	56
Παράρτημα Β.....	57

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Μοντμοριλλονίτης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).(πηγή: (Zhang et al., 2019).....	2
Εικόνα 1.2: Χημική σύσταση μοντμοριλλονίτη. Η δεξιά στήλη παραθέτει τα ανταλλάξιμα κατιόντα σε κάθε στιβάδα. (πηγή:(Odom, 1984)).....	3
Εικόνα 1.3: Διάκριση μηχανισμών διόγκωσης σμεκτιτών. (πηγή: Madsen&Muller,1989).....	4
Εικόνα 1.4: Κοίτασμα μπεντονίτη, σχηματισμένο από πυροκλαστική ροή. Μήλος Ελλάδα. (πηγή: Christidis & Huff, 2009).....	5
Εικόνα 1.5: Θέσεις εμφάνισης αργιλικών ορυκτών (2:1 και 1:1) κατά την υδροθερμική εξαλλοίωση υάλου.....	6
Εικόνα 1.6: Χρήσεις νατριούχου μπεντονίτη κατά Robertson (πηγή: Κωστάκης, 2003).....	9
Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση διαλύματος, κολλοειδούς συστήματος και αιωρήματος (πηγή: www.ck12.org).....	16
Εικόνα 3.2: Τύποι αντοχής γέλης στα διατρητικά ρευστά (πηγή: https://glossary.oilfield.slb.com).....	20
Εικόνα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση διήθησης, σε γεώτρηση. (πηγή: https://phys.org/).....	21
Εικόνα 3.4: Όγκος διηθήματος σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. (πηγή: Arjmand et al., 2017).....	22
Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση ιξωδόμετρου τύπου couette (πηγή: glossary.oilfield.slb.com).....	26
Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση απλής φιλτρόπρεσσας (πηγή: glossary.Oilfield.Slb. com).....	27

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 5.1: Ποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων δειγμάτων.....	29
Πίνακας 5.2: Ανάλυση δειγμάτων με τη τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ.....	30

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 6.1: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος 201 με αύξηση της θερμοκρασίας.....	33
Διάγραμμα 6.2: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος CaBen με αύξηση της θερμοκρασίας.....	34
Διάγραμμα 6.3: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος A2 με αύξηση της θερμοκρασίας.....	35

Διάγραμμα 6.4: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος 368 με αύξηση της θερμοκρασίας.....	36
Διάγραμμα 6.5: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το δείγμα CaBen.....	38
Διάγραμμα 6.6: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το δείγμα 368.....	39
Διάγραμμα 6.7: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το δείγμα 201.....	39
Διάγραμμα 6.8: Απώλεια διήθησης των πολφών των δειγμάτων στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.....	42
Διάγραμμα 6.9: Πάχος υμενίων στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.....	43

Κεφάλαιο 1° Εισαγωγή στους σμεκτίτες και τους μπεντονίτες

1.1 Αργιλικά ορυκτά

Στα αντικείμενα της μηχανικής ο όρος άργιλος περιγράφει κλαστικά ιζήματα με μέγεθος κόκκου μικρότερο από 2μm. Συχνά παρατηρείται σύγχυση του συγκεκριμένου όρου με τα αργιλικά ορυκτά. Μια άργιλος δύναται να μην έχει καμία παρουσία αργιλικών ορυκτών (Barnes, 2010).

Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν κατηγορία των δευτερογενών πυριτικών ορυκτών, με χαρακτηριστικά το μικρό μέγεθος κόκκου, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, την προσροφητική ικανότητα και τη φυλλοπυριτική δομή τους. Στη φύση αφθονούν σε αποσασθρωμένα πετρώματα και παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία στη χημική τους σύσταση. Τα αργιλικά ορυκτά δημιουργούνται από εξαλλοίωση πρωτογενών ορυκτών, συνήθως σε περιβάλλον με άφθονο νερό (Θεοδωρίκας, 2013).

Σύμφωνα με τον Gibbs (1977), οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την αργιλική σύσταση κλαστικών ιζημάτων είναι: (Θεοδωρίκας, 2013)

- Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των μητρικών πετρωμάτων.
- Το ιοντικό δυναμικό των κατιόντων (Z/r).
- Ο όξινος ή αλκαλικός χαρακτήρας και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (pH & Eh αντίστοιχα) του υδάτινου περιβάλλοντος απόθεσης και μεταφοράς .
- Οι συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και ο βαθμός διαγένεσης.
- Η ποσότητα νερού στο περιβάλλον.

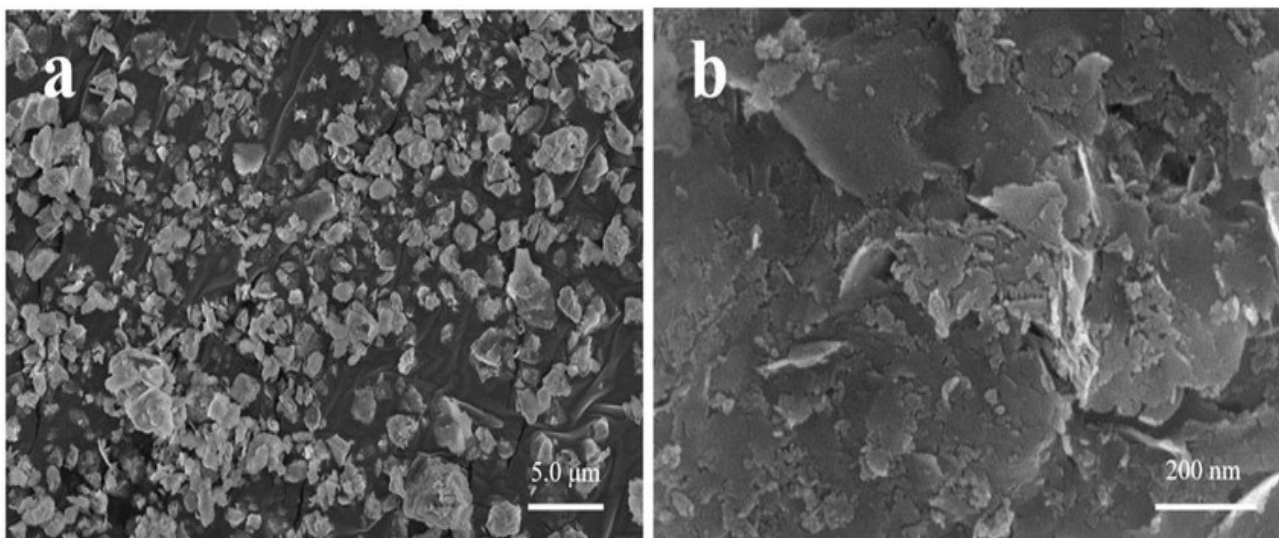
Η ταξινόμηση των αργιλικών ορυκτών γίνεται βάσει του χρωματός τους, την προέλευση τους και την ορυκτολογική τους σύσταση. Στην πετρογραφία χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες : τους μπεντονίτες, τους σεπτιόλιθους/παλυγορσίτη, το βερμικουλίτη, τους καολίνες και τις κοινές αργίλους. Τα ορυκτά από τα οποία αποτελούνται οι μπεντονίτες είναι αυτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κύριο ορυκτό τον μοντμοριλλονίτη.

1.2 Σμεκτίτης

Από τις πιο διαδεδομένες ομάδες αργιλικών ορυκτών είναι η ομάδα του σμεκτίτη. Η κρυστάλλωση των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη γίνεται στο μονοκλινές σύστημα. Αντιπροσωπευτικό ορυκτό της συγκεκριμένης ομάδας είναι ο μοντμοριλλονίτης. Οι μπεντονίτες σε μεγάλο ποσοστό είναι δομημένοι από σμεκτίτες (πάνω από 80%), από όπου και λαμβάνουν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Τα κυριότερα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη είναι: ο μοντμοριλλονίτης, ο βεΐδελλίτης, ο εκτορίτης, ο σαπωνίτης, ο στιβενσίτης και ο νοντρονίτης (Eby, 2012).

Ανάλογα με το ανταλλάξιμο κατιόν, κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

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



Εικόνα 1.1: Μοντμοριλλονίτης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). (πηγή: (Zhang et al., 2019))

1.2.1 Η δομή του σμεκτίτη

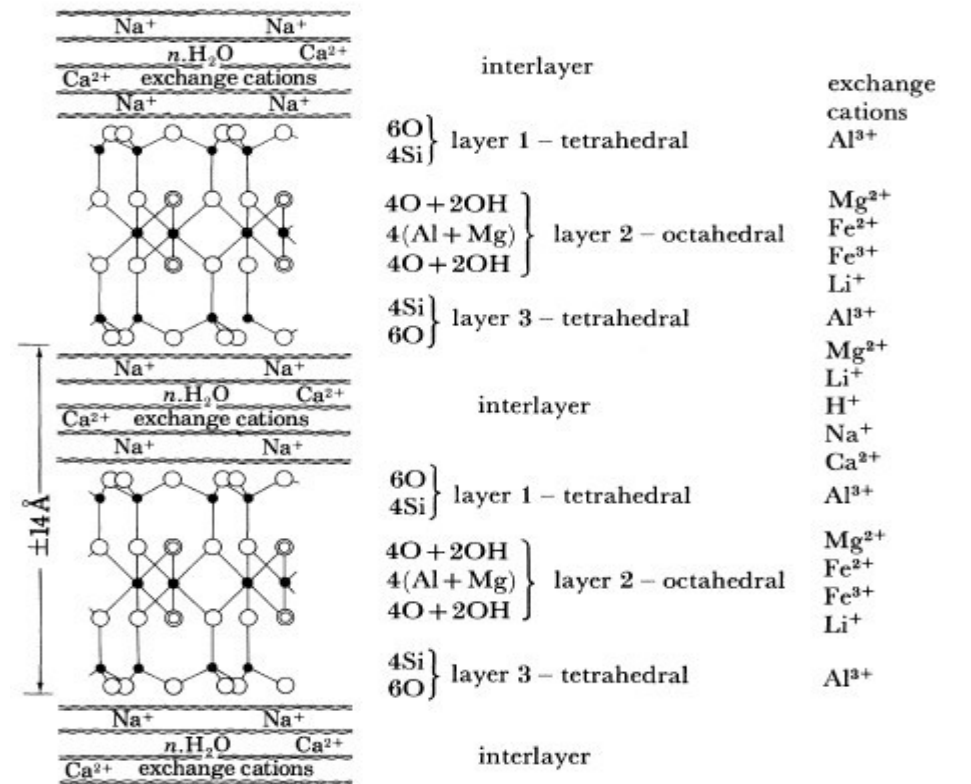
Οι σμεκτίτες ανήκουν στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Η κύρια δομική μονάδα τους είναι το τετράεδρο πυριτίου $[\text{SiO}_4]^-$. Τα ορυκτά αυτά εν γένει αποτελούνται από φύλλα, τα οποία έχουν μεγάλη επιφανειακή έκταση σε σχέση με το πάχος τους. Ανάλογα με το πλήθος των στρωμάτων και τη διάταξη τους σχηματίζονται διάφορα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. (Eby, 2012).

Οι στιβάδες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- A) Τετραεδρικές στιβάδες, αποτελούμενες από 4 οξυγόνα στις κορυφές και 1 άτομο πυριτίου στο κέντρο του τετραέδρου. Τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας στρώσεις.
- B) Οκταεδρικές στιβάδες, αποτελούμενες 4 άτομα οξυγόνου και 2 υδροξύλια σε οκταεδρική διάταξη. Στο κέντρο του οκταέδρου βρίσκεται 1 άτομο αργιλίου ή 1 άτομο μαγνησίου. Τα οκτάεδρα συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας στρώσεις.

Με την ένωση των τετραεδρικών και των οκταεδρικών στιβάδων σχηματίζονται δομές 2:1, τις δομές 2:1 μια οκταεδρική στιβάδα (Al ή Mg) μοιράζεται άτομα οξυγόνου με δύο τετραεδρικές στιβάδες (Si), μια σε κάθε πλευρά. Η οκταεδρική στιβάδα βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικές στιβάδες. Εκτός από τους σμεκτίτες, η δομή 2:1 χαρακτηρίζει τον ιλλίτη, τον σεπιόλιθο και τον παλυγορσκήτη.

Ανάλογα με το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στιβάδας, σμεκτίτες διακρίνονται σε δι-οκταεδρικούς (μοντμοριλλονίτης, βειδέλιτης, νοντρονίτης) και σε τρι-οκταεδρικούς (σαπωνίτης, εκτορίτης) (Eby, 2012).



Εικόνα 1.2: Χημική σύσταση μοντοριλλονίτη. Η δεξιά στήλη παραθέτει τα ανταλλάξιμα κατιόντα σε κάθε στιβάδα. (πηγή: (Odom, 1984))

1.2.2 Ιδιότητες σμεκτιτών

Οι ιδιότητες των σμεκτιτών συνδέονται άμεσα με τα χαρακτηριστικά που επιδεικνύουν οι μπεντονίτες στις βιομηχανικές τους εφαρμογές.

➤ Ιοντοανταλλακτική ικανότητα

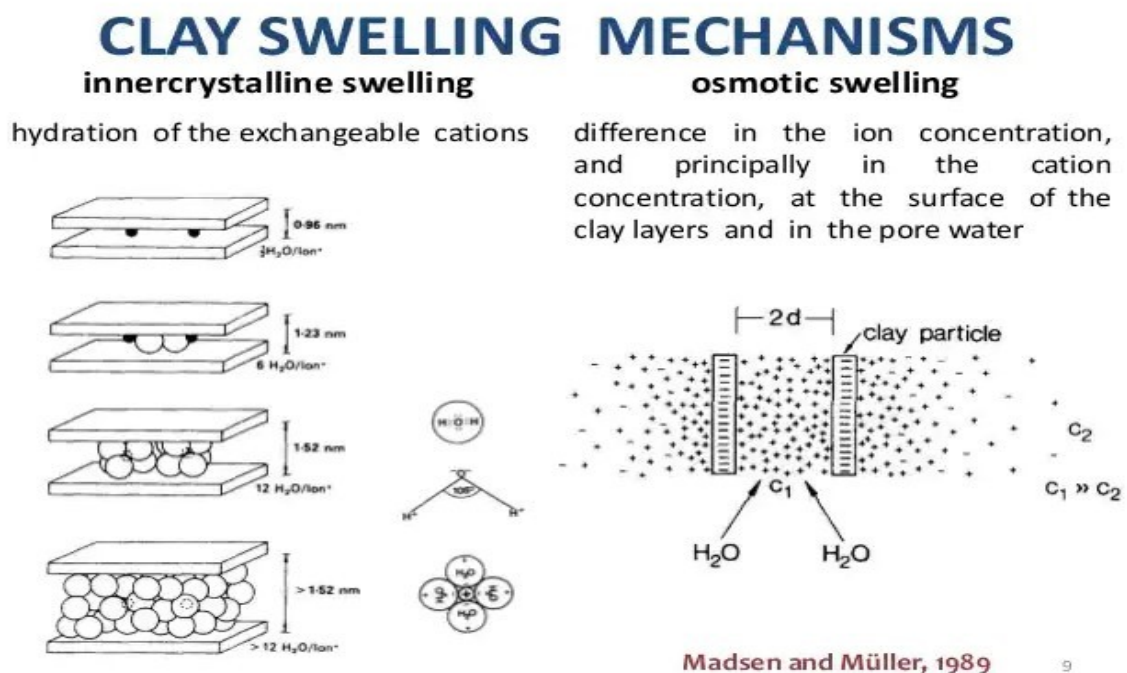
Τα αργιλικά ορυκτά έχουν τη δυνατότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα με υδατικά διαλύματα. Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής ορίζεται ως η ποσότητα κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε συγκεκριμένο pH. Η συνηθέστερη μονάδα μέτρησης είναι τα χιλιοστοίσοδύναμα (meq)/100g ξηρής αργίλου (Bergaya and Vayer, 1995). Η συγκεκριμένη ικανότητα οφείλεται κυρίως στο φορτίο της κρυσταλλικής δομής της κυψελίδας του σμεκτίτη, λόγω αντικαταστάσεων στην οκταεδρική ή στην τετραεδρική στιβάδα. Δευτερογενώς οφείλεται στα δεσμευμένα κατιόντα στις άκρες των κρυστάλλων, που συνδέονται με την ύπαρξη θραυσμένων δεσμών, λόγω του μικρού μεγέθους των κρυστάλλων. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity CEC) προσδιορίζεται με την πρόσληψη και την απελευθέρωση ιόντων αμμωνίου $[NH_4^+]$, σε διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 M σε σταθερό pH=7. Η συγκεκριμένη ικανότητα εξαρτάται από το pH και την κοκκομετρία του υλικού. Με την ανταλλαγή κατιόντων ο κρύσταλλος αποκτά καλύτερες ιδιότητες σε συγκεκριμένες βιομηχανικές εφαρμογές. Αναλυτικότερα η ικανότητα διόγκωσης και οι ρεολογικές ιδιότητες των αργίλων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ιοντοανταλλαγή. Οι σμεκτίτες με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το νάτριο εμφανίζουν μέγιστη ικανότητα προσρόφησης νερού στο ενδοστρωματικό χώρο τους, σε αντίθεση με τους σμεκτίτες με ανταλλάξιμο κατιόν το ασβέστιο που εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης.

➤ **Ρεολογικές- κολλοειδείς ιδιότητες**

Συνήθως όταν οι σμεκτίτες βρίσκονται σε υδατικό περιβάλλον, ενυδατώνονται με αποτέλεσμα τον διασκορπισμό των κρυστάλλων τους στην ρευστή φάση. Η δημιουργία κολλοειδούς συστήματος είναι συχνή διότι, αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των κρυστάλλων με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους. Η βιομηχανία σε διάφορες εφαρμογές προσθέτει μπεντονίτη σε υδατική φάση για την τροποποίηση των ρεολογικών ιδιοτήτων του νερού. Ο πολφός που δημιουργείται παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή. Οι πολφοί νατριούχων μπεντονιτών παρουσιάζουν αυξημένες τιμές ιξώδους και για το λόγο αυτό η βιομηχανία των γεωτρήσεων ενεργοποιεί αλκαλικά ασβεστούχους μπεντονίτες, προς χρήση τους σε γεωτρήσεις.

➤ **Ικανότητες διόγκωσης**

Η διόγκωση των αργίλων επιτυγχάνεται όταν η άργιλος προσροφά νερό είτε στον ενδοστρωματικό της χώρο είτε στην επιφάνειά της. Με την προσρόφηση νερού η άργιλος ενυδατώνεται και ακολουθεί η διόγκωση της. Ο βαθμός ενυδάτωσης των σμεκτιτών εξαρτάται από: α) το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος, β) το φορτίο και το μέγεθος των κατιόντων, γ) την κατανομή του φορτίου της κρυσταλλικής δομής των πυριτικών φύλλων. Η ενυδάτωση του σμεκτίτη δύναται να είναι ή κρυσταλλική ή οσμωτική, ανάλογα με το



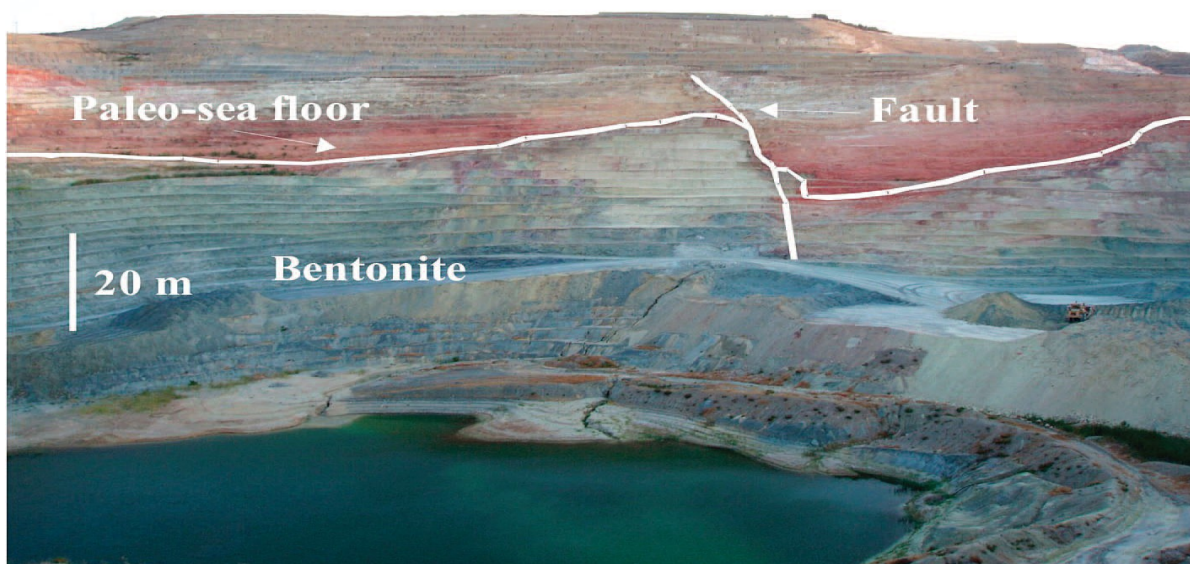
Εικόνα 1.3: Διάκριση μηχανισμών διόγκωσης σμεκτιτών. (πηγή: Madsen&Muller,1989)

ανταλλάξιμο κατιόν. Κατά τη κρυσταλλική διόγκωση προσροφάται μικρή ποσότητα μορίων νερού, ενδοστρωματικά σε μορφή επιπέδων στιβάδων. Κατά την οσμωτική διαδικασία, τα μόρια νερού προσροφώνται συνεχώς στον ενδοστρωματικό χώρο αποχωρίζοντας πλήρως τα φύλλα του σμεκτίτη (Karpiński and Szkodo, 2015). Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες δεν διογκώνονται, παρόλα αυτά με τη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης τα κατιόντα ασβεστίου ανταλλάσσονται με κατιόντα νατρίου. Με τον τρόπο αυτό οι ασβεστούχοι μπεντονίτες μετατρέπονται σε νατριούχους, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ιδιότητες διόγκωσής τους.

1.3 Μπεντονίτης

Στη διεθνή βιβλιογραφία ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται για πρώτη φορά το 1898 από το γεωλόγο Wilbur C. Knight, για την περιγραφή μιας αργίλου, η οποία βρέθηκε στην πολιτεία Wyoming των ΗΠΑ στην περιοχή Fort Benton. Η συγκεκριμένη άργιλος στο Wyoming είχε αποθεθεί σε ηφαιστειακές τέφρες του Άνω Κρητιδικού (Νικητάκη, 2004). Αργότερα γίνεται αποδεκτό ότι οι μπεντονίτες απαντώνται με τη μορφή στρωμάτων, εντός ιζηματογενών πετρωμάτων. Τα συγκεκριμένα πετρώματα προέρχονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακής υάλου κατά την περίοδο του Κρητιδικού και του Τριτογενούς (Αθανασάκης, 2019).

Εν συνεχεία ακολουθούν ορισμοί του συγκεκριμένου υλικού με βάση τον τρόπο γένεσής του, τις βιομηχανικές χρήσεις του καθώς και την ορυκτολογική του σύσταση (Αντωνάρης, 2015). Ο τελικός και πλήρης ορισμός του μπεντονίτη ως βιομηχανικό ορυκτό δίδεται από τον R. E. Grim κατά το Διεθνές Συνέδριο Αργίλων στη Μαδρίτη της Ισπανίας το 1972. Έτσι μέχρι και σήμερα ο όρος μπεντονίτης χαρακτηρίζει αργίλους, οι οποίες αποτελούνται από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον μοντμοριλλονίτη. Στον παραπάνω ορισμό δεν λαμβάνεται υπόψιν ο μηχανισμός γένεσης του πετρώματος. Το ποσοστό σε μοντμοριλλονίτη θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 80% ώστε το πέτρωμα να χαρακτηριστεί ως μπεντονίτης. Για περιεκτικότητες μοντμοριλλονίτη 60-80% το πέτρωμα χαρακτηρίζεται ως μπεντονιτική άργιλος.



Εικόνα 1.4: Κοίτασμα μπεντονίτη, σχηματισμένο από πυροκλαστική ροή. Μήλος Ελλάδα. (πηγή: Christidis & Huff, 2009)

1.3.1 Γένεση κοιτασμάτων μπεντονίτη

Ανάλογα με τον τρόπο γένεσης του μπεντονίτη, αναπτύσσονται διάφορα σύνδρομα ορυκτά. Τέτοια ορυκτά μπορεί να είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι, ο γύψος, ο ασβεστίτης, οξειδία του σιδήρου και ο οπάλιος CT (Αθανασάκης, 2019; Λύτρα, 2016; Νικητάκη, 2004). Τα σύνδρομα αυτά ορυκτά τροποποιούν τις ιδιότητες του μπεντονίτη, ως επί το πλείστον αρνητικά. Η γένεση του μπεντονίτη είναι ιδιόζουσα περίπτωση, διότι ο μπεντονίτης δεν σχηματίζεται σε συνθήκες χημικής ισορροπίας, αντιθέτως σε ισορροπία σχηματίζονται τα αργιλικά ορυκτά του τάληκ και του ιλλίτη (Velde and Meunier, 2008). Σύμφωνα με τους Christidis and Huff, 2009 η γένεση των μπεντονιτών γίνεται με τους ακόλουθους τρόπους

1. Διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής υάλου

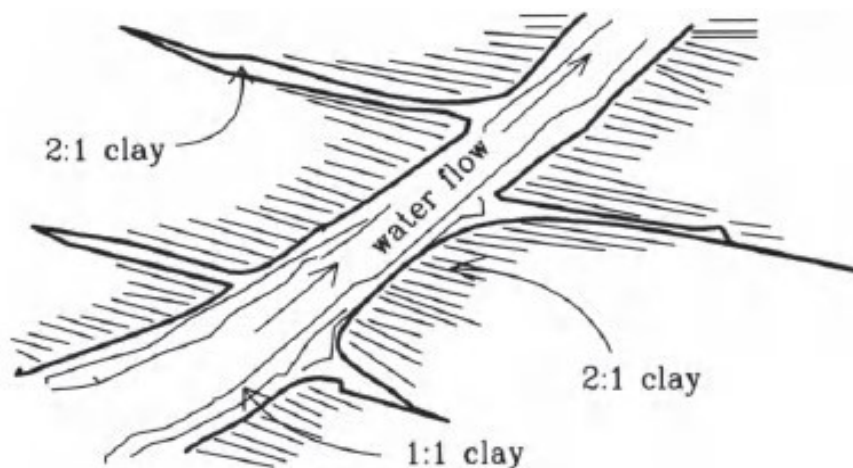
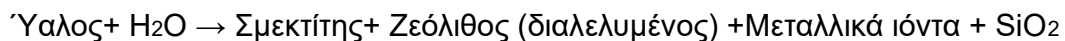
Είναι η συνηθέστερη περίπτωση γένεσης των μπεντονιτών. Κατά την ηφαιστειακή δραστηριότητα, το τηγμένο υλικό το οποίο δραπτεύει στην επιφάνεια της γης ψύχεται απότομα. Με την απότομη ψύξη το υλικό δεν κρυσταλλώνεται, αλλά δημιουργείται μια άμορφη υαλώδης φάση. Λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών τα ηφαιστειακά αυτά παράγωγα εξαλλοιώνονται, με αποτέλεσμα τη γένεση των μπεντονιτών. Στους μπεντονίτες που έχουν δημιουργηθεί με το συγκεκριμένο τρόπο, συχνά παρατηρούνται μορφές ηφαιστειακής τέφρας καθώς και τεμαχίδια γυαλιού και πυριγενή ορυκτά (μη αργιλικής σύστασης). Σε ορισμένες θέσεις, παρατηρείται μετάβαση του κοιτάσματος, σε γειτονικά στρώματα μη εξαλλοιωμένης τέφρας (Grim and Guven, 1978).

2. Υδροθερμική εξαλλοίωση υάλου

Διακρίνεται σε δύο περιπτώσεις, οι οποίες συνδέονται με τη μαγματική δραστηριότητα της περιοχής.

- I. Η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει την ύπαρξη πηγής θερμότητας σε βάθος. Συγκεκριμένα, η πηγή θερμότητας συνδέεται με μαγματικές διεισδύσεις, οι οποίες μεταφέρουν ποσό της θερμότητάς τους στο νερό που βρίσκεται στους πόρους των πετρωμάτων. Με την ροή υδροθερμικών ρευστών μέσω ρηγμάτων του πετρώματος προκαλείται η υδροθερμική εξαλλοίωση της υάλου.
- II. Στη δεύτερη περίπτωση το πυριγενές πέτρωμα αποτελεί την πηγή θερμότητας. Υπάρχει μεταφορά θερμότητας από το μητρικό πέτρωμα στα ρευστά των πόρων. Το υδροθερμικό σύστημα διατηρείται λόγω της ψύξης του μητρικού πετρώματος και με αυτό τον τρόπο τα υδροθερμικά ρευστά εξαλλοιώνουν την υάλου.

Ανεξάρτητα από το μηχανισμό παραγωγής θερμότητας, για τις συγκεκριμένες περιπτώσεις ισχύει η υδροθερμική αντίδραση (Θεοδωρίκας, 2013):



Εικόνα 1.5: Θέσεις εμφάνισης αργιλικών ορυκτών (2:1 και 1:1) κατά την υδροθερμική εξαλλοίωση υάλου.

3. Ιζηματογένεση πετρωμάτων πλούσια σε σμεκτίτη

Τρίτος μηχανισμός για τη δημιουργία μπεντονιτών είναι η διαδικασία της ιζηματογένεσης. Δεν συνδέεται με φαινόμενα μαγματισμού ή με την ύπαρξη πυριγενούς μητρικού πετρώματος. Η συγκεκριμένη διαδικασία απαιτεί περιοχές με ξηρό κλίμα (Λύτρα, 2016). Σε κοιτάσματα που έχουν δημιουργηθεί κατ' αυτόν τον τρόπο, παρατηρείται η παρουσία τριοκταεδρικών σμεκτιτών (σαπωνίτης, στιβενσίτης) σε χαμηλές περιεκτικότητες. Για το λόγο αυτό τα συγκεκριμένα κοιτάσματα είναι υποδεέστερης ποιότητας (Christidis and Huff, 2009).

1.3.2 Ταξινόμηση μπεντονιτών.

Η βιομηχανία κατατάσσει τους μπεντονίτες ανάλογα με τις ιδιότητές τους. Οι ιδιότητές τους οφείλονται κυρίως στο ανταλλάξιμο ιόν τους. Για το λόγο αυτό η κατάταξή τους γίνεται σε δύο είδη (στη φύση υπάρχουν αρκετοί ενδιάμεσοι τύποι) (Κωστάκης, 2003):

- Στους διογκούμενους μπεντονίτες (τύπου Wyoming) ή νατριούχους μπεντονίτες. Το ανταλλάξιμο ιόν είναι το Na^+ . Διογκώνονται σε μεγάλο βαθμό με την παρουσία υγρασίας. Ενώ σε περίσσεια νερού σχηματίζουν πηκτώματα (gel).
- Στους μη διογκούμενους μπεντονίτες. Το ανταλλάξιμο ιόν τους είναι το Ca^{2+} ή το Mg^{2+} . Οι συγκεκριμένοι μπεντονίτες δεν παρουσιάζουν σημαντική διόγκωση, ενώ σε περίσσεια νερού καθιζάνουν.

Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες συχνά υπόκεινται σε αλκαλική ενεργοποίηση για βελτίωση των ιδιοτήτων τους (περισσότερες πληροφορίες κεφάλαιο 4ο).

1.3.3 Κοιτάσματα μπεντονίτη.

Η εμφάνιση των κοιτασμάτων μπεντονίτη στη φύση συνήθως διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες. Εμφανίζονται α) με στρωματοειδή μορφή, με πάχος κοιτάσματος να κυμαίνεται από λίγα εκατοστά έως μερικά μέτρα (στρωματοειδή κοιτάσματα) β) ως σύνθετα στρωματοκαθοριζόμενα κοιτάσματα και γ) με συγκεντρικές δομές γύρω από ρήγματα ή άλλες δομικές μορφές (Χρηστίδης, 2010). Συνήθης μορφή εμφάνισης των κοιτασμάτων είναι με τη μορφή φακών πάχους μερικών μέτρων. Στα μπεντονιτικά κοιτάσματα παρατηρούνται μεταβολές στη σύσταση τους. Λόγω των διαφόρων τρόπων γένεσης των κοιτασμάτων και των θέσεων απόθεσής τους, παρατηρείται ετερογένεια στις φυσικοχημικές ιδιότητες του μπεντονίτη (Clem and Doehler, 1961).

Η εξόρυξη των κοιτασμάτων μπεντονίτη πραγματοποιείται με τη μέθοδο ανοικτής εκσκαφής (open pit). Τα στείρα υλικά διαχωρίζονται από το μέταλλευμα ώστε να μην υποβαθμιστεί σε ποιότητα και η υγρασία του εξορυγμένου μπεντονίτη κυμαίνεται από 10% έως 25% (Χρηστίδης, 2010). Ακολουθεί η ξήρανση του μεταλλεύματος για αποβολή της υγρασίας του, η λειοτριβήση για μείωση του μεγέθους του και η αλκαλική ενεργοποίησή του (για ασβεστούχους μπεντονίτες). Η ενεργοποίηση του λειοτριβημένου μεταλλεύματος έχει ως στόχο, τη βελτίωση των ρεολογικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων του.

1.3.4 Αξιολόγηση μπεντονίτη

Τα φυσικά, χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη διαφοροποιούνται ανά τοποθεσία. Στα προηγούμενα υποκεφάλαια (1.3.1 και 1.3.2) τεκμηριώθηκαν οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται σε κοιτάσματα μπεντονίτη ανάλογα με τη διαδικασία γένεσης. Λόγω της διακύμανσης των χαρακτηριστικών του ανά τοποθεσία, είναι απαραίτητη η αξιολόγηση του εξορυγμένου υλικού, για τη διαπίστωση των ιδιοτήτων του και την καταλληλότητά του για βιομηχανική χρήση. Η αξιολόγηση των δειγμάτων μπεντονίτη διαφέρει ανάλογα με τη χρήση του και, γίνεται βάσει συγκεκριμένων προδιαγραφών (πχ API-13A) για τη λήψη συγκρίσιμων αποτελεσμάτων. Η αξιολόγηση των μπεντονιτών κρίνεται αναγκαία για την αποφυγή περιττών

εξόδων από τη βιομηχανία, μιας και χρήση υλικού χαμηλότερων προδιαγραφών δεν αποφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα στη βιομηχανική εφαρμογή του.

Σύμφωνα με τον (Χρηστίδη, 2010) η αξιολόγηση των δειγμάτων μπεντονίτη γίνεται σε δύο στάδια: τη γενική αξιολόγηση και την ειδική αξιολόγηση.

I. Γενική αξιολόγηση

Κατά την αξιολόγηση βιομηχανικών ορυκτών εισάγεται η έννοια της ποιότητας και της περιεκτικότητας του χρήσιμου στοιχείου ή ορυκτού στο αρχικό υλικό. Παρόλα αυτά για την αξιολόγηση μπεντονιτών οι δύο αυτές έννοιες δεν είναι συνώνυμες, διότι η απόδοση στις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές δεν εξαρτάται απόλυτα από την ποσοστιαία περιεκτικότητα σε σμεκτίτη. Η γενική αξιολόγηση μπεντονιτών περιλαμβάνει δύο διαδικασίες: α) χαρακτηρισμός της ποιότητας μπεντονίτη και β) υπολογισμό περιεκτικότητας σε σμεκτίτη (Christidis and Scott, 1993).

(a) Χαρακτηρισμός ποιότητας μπεντονίτης

Η ποιότητα αναφέρεται στη συμπεριφορά του υλικού κατά τη χρήση του σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Οι μπεντονίτες μπορούν να είναι και τροποποιημένοι (πχ: αλκαλικά ενεργοποιημένοι). Για τον προσδιορισμό της ποιότητας του μπεντονίτη εκτελούνται δοκιμές ενεργοποίησης (πχ αλκαλικής, για τη βελτιστοποίηση των ρεολογικών ιδιοτήτων κατά το σχηματισμό πολφών), δοκιμές διόγκωσης και προσδιορισμός του ορίου υδαρότητας (Christidis and Scott, 1993; Μακρή, 2011). Για τη δοκιμή ελεύθερης διόγκωσης, η ενεργοποιημένη άργιλος τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα με περίσσεια απιονισμένου νερού. Αφήνεται σε ηρεμία για μια μέρα και τελικά μετρίεται η διόγκωσή της από την κλίμακα του κυλίνδρου. Για τον προσδιορισμό του ορίου υδαρότητας χρησιμοποιείται η συσκευή Cassagrande. Το όριο υδαρότητας είναι η οριακή ποσότητα νερού κατά την οποία η άργιλος αρχίζει να ρέει υπό το βάρος της.

(b) Υπολογισμός περιεκτικότητας σε σμεκτίτη

Σε ένα δείγμα μπεντονίτη, η ποσοστιαία περιεκτικότητα του σε σμεκτίτη, η κατανομή του φορτίου και τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του, καθορίζουν την ποιότητα της άργιλου. Ο ποσοστιαίος προσδιορισμός δύναται να υπολογισθεί με: α) μέτρηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC), β) με την τεχνική περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και με γ) τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας (EGME ή PVP) (Carter et al., 1965; Χρηστίδης, 2010).

II. Ειδική αξιολόγηση

Ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται το δείγμα, γίνονται και οι κατάλληλες δοκιμές για να διαπιστωθεί η καταλληλότητά του: πχ σε πολφούς γεωτρήσεων, στη χύτευση μετάλλων κλπ. Για την καταλληλότητά του σε πολφούς γεωτρήσεων εξετάζονται η ρεολογική συμπεριφορά του πολφού, οι διηθητικές ικανότητές του και μετρίεται η πυκνότητά του και το pH του. Οι προδιαγραφές που θα πρέπει να έχει το δείγμα καθώς και η τυποποιημένη πειραματική διαδικασία ορίζονται από το Α.Ρ.Ι .

1.3.5 Ιδιότητες και χρήσεις του μπεντονίτη

Οι ιδιότητες του μπεντονίτη οφείλονται κυρίως στα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Κύρια χαρακτηριστικά του μπεντονίτη είναι: μεγάλη προσροφητική ικανότητα, η ικανότητα ιοντοανταλλαγής, η ικανότητα να δρα ως συνδετικό υλικό, η μεγάλη ικανότητα διόγκωσης, η υψηλή

Κεφάλαιο 2° Εισαγωγή στη ρεολογία και τη ρευστομηχανική

2.1 Αντικείμενο της ρευστομηχανικής

Αντικείμενο της ρευστομηχανικής είναι η συμπεριφορά των ρευστών, και συγκεκριμένα των δυνάμεων που τα επηρεάζουν. Η στατική των ρευστών εξετάζει ρευστά που βρίσκονται σε ισορροπία, ενώ τα ρευστά υπό κίνηση εξετάζονται από τη δυναμική των ρευστών. Η ρεολογία είναι και αυτή όπως η ρευστομηχανική, παρακλάδι της μηχανικής. Μελετά τη ροή της ύλης κυρίως υγρής, καθώς επίσης και τη συμπεριφορά στερεής ύλης που παρουσιάζει ελαστικές παραμορφώσεις υπό συνθήκες πλαστικής ροής.

Οι ουσίες στις οποίες επιδρά διατμητική τάση και έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή παραμόρφωση τους, καλούνται ρευστά (Αυλωνίτης και Αυλωνίτης, 2006). Αναλυτικότερα, ένα ρευστό μπορεί να αρχίσει να ρέει είτε με την άμεση εφαρμογή διατμητικής τάσης είτε με την έμμεση εμφάνιση διατμητικής τάσης λόγω τριβών κατά την διαφορά πίεσης (Λύτρα, 2016). Τα ρευστά κατατάσσονται σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τις ιδιότητες που παρουσιάζουν.

2.2 Είδη ροής

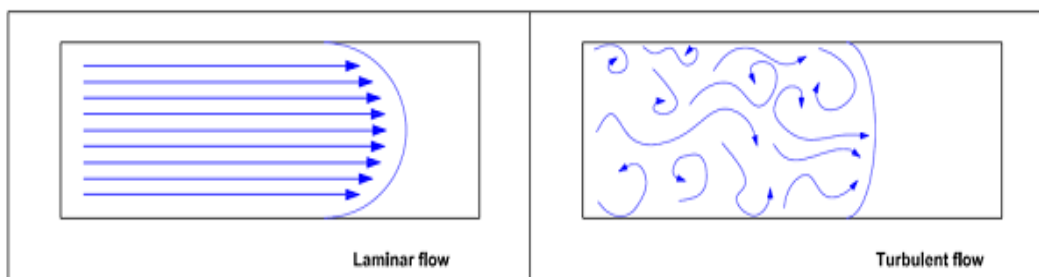
Το είδος ροής των ρευστών μελετήθηκε και προσδιορίστηκε για πρώτη φορά το 1883 από τον Osborne Reynolds. Κατά τα πειράματά του, μέσα σε αγωγούς, διέκρινε τρία είδη ροής με τη παραδοχή ότι το ρευστό αποτελείται από πολλά λεπτά στρώματα που ολισθαίνουν το ένα σε σχέση με το άλλο: τη στρωτή, την τυρβώδη και τη μεταβατική. Για μικρές παροχές ρευστού παρατήρησε ότι η ροή πραγματοποιείται υπό μορφή παράλληλων στρωμάτων, χωρίς την ανάμειξη των στρωμάτων μεταξύ τους. Αντίθετα για μεγάλες παροχές ρευστού, παρατήρησε τη δημιουργία στροβίλων, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι τα σωματίδια από τα οποία αποτελείται το ρευστό κινούνται τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις. Για τη μετάβαση της ροής, από τη στρωτή στην τυρβώδη ροή, μεσολαβεί η μεταβατική ροή. Μέσα από τα πειράματά ο Reynolds ανακάλυψε ότι το είδος της ροής μπορεί να χαρακτηριστεί από την τιμή που έχει μια αδιάστατη παράμετρος (αριθμός Reynolds), όπως παρατίθεται :

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (2.1)$$

όπου

- ρ : πυκνότητα ρευστού
- u : ταχύτητα ρευστού
- d : εσωτερική διάμετρος αγωγού
- μ : ιξώδες ρευστού

Όταν η παράμετρος λαμβάνει τιμές μικρότερες από 2.300, η ροή χαρακτηρίζεται ως στρωτή, ενώ για τιμές μεγαλύτερες από 4.000, η ροή θεωρείται τυρβώδης. Οι ενδιάμεσες τιμές Reynolds χαρακτηρίζουν τη ροή ως μεταβατική. Κατά τη μεταβατική ροή εμφανίζονται περιοχές με στρωτή ροή ταυτόχρονα με περιοχές με τυρβώδη ροή.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση ροής σε κυλινδρικό αγωγό. α: στρωτής β: τυρβώδους (πηγή: https://heinenhopman.com/en/about-us/blogs/20200204_the-mysteries-of-turbulent-flow-/)

2.3 Ρεολογικές ιδιότητες ρευστών

Η πιο σημαντική ιδιότητα ενός ρευστού είναι το ιξώδες του. Το ιξώδες καθορίζει το πόσο γρήγορα ρέει ένα ρευστό, όταν σε αυτό επιδρά διατμητική τάση. Θεωρείται ως μέτρο της εσωτερικής τριβής των ρευστών. Από μαθηματικής άποψης, εκφράζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό διάτμησης.

Το ιξώδες οφείλεται σε δύο παράγοντες: στις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του ρευστού, καθώς και στο ρυθμό μεταφοράς ορμής μεταξύ των στρωμάτων του ρευστού. Το μέτρο του ιξώδους υποδεικνύει και την απώλεια ενέργειας κατά τη ροή. Καθοριστικός παράγοντας στα νευτώνεια υγρά για τη τιμή του ιξώδους αποτελεί η θερμοκρασία. Εν αντιθέσει η πίεση συμβάλει στη διαμόρφωση της τιμής του ιξώδους μόνο όταν αποκτήσει μεγάλη αριθμητική τιμή (Κελεσιδής, 2012).

Ο διαχωρισμός μεταξύ νευτώνειων και μη-νευτώνειων ρευστών, εντοπίζεται στη σχέση μεταξύ της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης στο ρευστό και στο ρυθμό διάτμησης. Στα νευτώνεια ρευστά η μεταξύ τους σχέση είναι γραμμική, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στα μη-νευτώνεια. Η ονομασία τους προήλθε από τη σχέση του Newton, η οποία συνδέει την εσωτερική τριβή του ρευστού με το ιξώδες του. Για την καλύτερη περιγραφή και κατανόηση των μη-νευτώνειων ρευστών εισάγονται σε αυτά οι έννοιες του φαινομένου και του πλαστικού ιξώδους.

Ως φαινόμενο ιξώδες (AV) ορίζεται η τιμή που εμφανίζει το ιξωδομέτρο για μέτρηση με ρυθμό διάτμησης 1021.28 sec^{-1} (600rpm), διαιρεμένη με τον αριθμό 2. Το φαινόμενο ιξώδες εξαρτάται από τις δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων, το ιξώδες της βάσης του πολφού καθώς και από το μέγεθος και το σχήμα των αργιλικών εν αιωρήσει στερεών στον πολφό. (<https://glossary.oilfield.slb.com/>).

Το πλαστικό ιξώδες (PV) αφορά το ρεολογικό μοντέλο Bingham και είναι μία από τις μαθηματικές του παραμέτρους. Οι τιμές του χρησιμοποιούνται για την ένδειξη της καταλληλότητας πολφών γεωτρήσεων προς εφαρμογή τους. Στα λοιπά ρευστά δεν έχει κάποια φυσική σημασία (A.S.M.E., 2004). Η τιμή του υπολογίζεται ως η διαφορά των ενδείξεων του ιξωδομέτρου από 600rpm έως 300rpm, ενώ γραφικά, σε ρεογράμματα, αποτελεί την κλίση της ευθείας του γραμμικού μοντέλου από 300rpm έως 600rpm.

2.3.1 Νευτώνεια ρευστά

Τα ρευστά τα οποία συμπεριφέρονται με βάση την αρχή του Νεύτωνα καλούνται νευτώνεια. Αναλυτικότερα στα συγκεκριμένα ρευστά η διατμητική τάση (τ) που τους ασκείται είναι ανάλογη με το ρυθμό διάτμησης (γ). Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου αυτού, ο λόγος τ/γ ορίζεται ως το ιξώδες του ρευστού και συμβολίζεται με το ελληνικό πεζό γράμμα (μ). Στο διεθνές σύστημα μονάδων η διατμητική τάση (τ) έχει μονάδα μέτρησης το Pa, ο ρυθμός διάτμησης (γ) το $1/\text{sec}$ (ή sec^{-1}), έτσι η μονάδα του ιξώδους είναι το $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ (ή $\text{Pa}\cdot\text{s}$). Συχνά στη βιβλιογραφία οι

μονάδες του ιξώδους εκφράζονται στο σύστημα Centimeter-Gram-Second (C.G.S.). Το ιξώδες στο συγκεκριμένο σύστημα μονάδων έχει ως μονάδα μέτρησης το Poise (P) δηλαδή μετριέται σε $\text{gr}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$. Όμως από τη μετατροπή των μονάδων από το διεθνές στο C.G.S. σύστημα, ο αριθμός που προκύπτει είναι αρκετά μεγάλος για τα κοινά ρευστά, για αυτό το λόγο η συνηθέστερη μονάδα μέτρησης του ιξώδους είναι το cP ($1 \text{ cP} = 0.01 P$).

Γραφικά, το ιξώδες των νευτώνειων ρευστών απεικονίζεται σε διάγραμμα διατμητικής τάσης (τ) - ρυθμού διάτμησης (γ). Το συγκεκριμένο διάγραμμα καλείται ρεόγραμμα. Το μαθηματικό μοντέλο των νευτώνειων ρευστών στους συγκεκριμένους τύπους διαγραμμάτων είναι γραμμικό, με την ευθεία να περνά από την αρχή των αξόνων. Το ιξώδες προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας, ο τύπος του είναι:

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

Στα νευτώνεια ρευστά ανήκουν όλα τα αέρια, το νερό, το μέλι κ.α. Τέλος, επισημαίνεται ότι το παραπάνω γραμμικό μοντέλο έχει ισχύ στην περίπτωση στρωτής ροής. Ο υπολογισμός του ιξώδους στην περίπτωση τυρβώδους ροής υπολογίζεται βάσει εμπειρικών σχέσεων.

2.3.2 Μη Νευτώνεια Ρευστά

Όπως γίνεται αντιληπτό από το όνομα της συγκεκριμένης κατηγορίας, σε αυτή ανήκουν ρευστά τα οποία δεν ακολουθούν την πειραματική αρχή του Νεύτωνα. Αναλυτικότερα το ιξώδες δύναται να εξαρτάται από το χρόνο, να παρουσιάζει ελαστικές ικανότητες στερεού σώματος, καθώς επίσης το ρευστό μπορεί να μην ρέει μέχρις ότου μια συγκεκριμένη τιμή διατμητικής τάσης ασκηθεί σε αυτό. Έτσι τα μη-νευτώνεια ρευστά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: α) ρευστά με ιξώδες ανεξάρτητο του χρόνου, β) ρευστά με ιξώδες εξαρτημένο από το χρόνο και γ) ιξωδοελαστικά ρευστά. Παρακάτω αναλύεται η κάθε κατηγορία, καθώς και τα συνηθέστερα ρεολογικά μοντέλα, που εμφανίζονται σε πολφούς γεωτρήσεων.

I. Ρευστά με ιξώδες ανεξάρτητο του χρόνου

Το φαινόμενο ιξώδες είναι συνάρτηση της διατμητικής τάσης (τ) και του ρυθμού διάτμησης (γ), χωρίς όμως τα δύο μεγέθη να παρουσιάζουν απαραίτητα γραμμική σχέση μεταξύ τους. Μαθηματικώς εκφράζεται ως εξής: $\tau = f(\gamma)$ (2.3) Σε αυτήν την κατηγορία εμπίπτουν και οι περισσότεροι από τους πολφούς γεωτρήσεων. Μέσω του προγράμματος *Best Fitting* έγινε η προσέγγιση των πειραματικών μετρήσεων, από τα τρία συνηθέστερα ρεολογικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων: α) *Bingham Plastic*, β) *Power Law* και γ) *Herschel – Bulkley*.

➤ Μοντέλο Bingham Plastic

Αποτελεί ρεολογικό μοντέλο δύο παραμέτρων: του πλαστικού ιξώδους και της τάσης διολίσθησης. Χρησιμοποιείται συχνά από την πετρελαϊκή βιομηχανία για την περιγραφή ρεολογικών χαρακτηριστικών πολφών γεωτρήσεων. Μαθηματικά περιγράφεται από τη σχέση:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \gamma \quad (2.4)$$

τ : διατμητική τάση (Pa)

τ_0 : τάση διολίσθησης (Pa)

μ_p : πλαστικό ιξώδες ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

γ : ρυθμός διάτμησης (s^{-1})

Για τη ροή των συγκεκριμένων ρευστών, απαιτείται η εφαρμοζόμενη τάση να είναι μεγαλύτερη από την τάση διολίσθησης. Σε διαφορετική περίπτωση, εάν η τάση που του ασκείται έχει μικρότερη τιμή από αυτή της τάσης διολίσθησης, το ρευστό θα παραμείνει

ακίνητο. Τα πλαστικά ρευστά έχουν ομοιότητες με τα νευτώνεια ρευστά. Η μαθηματική έκφραση και των δύο είναι γραμμική. Από τη γραφική παράσταση τ - $\dot{\gamma}$, και συγκεκριμένα από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται το πλαστικό ιξώδες.

Αναλυτικότερα κατά τη διαδικασία της διάτρησης, το πλαστικό ιξώδες πρέπει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη τιμή ώστε να αυξάνεται η προσπέλαση των πετρωμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται με μείωση των εν αιωρήσει στερεών. Ακόμη, η τιμή της τάσης διολίσθησης θα πρέπει να είναι αρκετά ψηλή, ώστε ο πολφός να μπορεί να ανεβάζει τα τεμαχίδια του πετρώματος στην επιφάνεια (Darley and Gray, n.d.).

➤ Μοντέλο Power Law

Το συγκεκριμένο ρεολογικό μοντέλο είναι εκθετικό και για τον πλήρη ορισμό του απαιτούνται δύο παράμετροι. Ισχύει μόνο για στρωτή ροή. Δίδεται από το μαθηματικό τύπο:

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

τ : διατμητική τάση (Pa)

n : εκθέτης Power Law ή δείκτης συμπεριφοράς ροής

$\dot{\gamma}$: ρυθμός διάτμησης ή βαθμίδα ταχύτητας (s^{-1})

K : δείκτης συνάφειας ($Pa \cdot s$)

Περιγράφει πολφούς που περιέχουν πολυμερή μαζί με μικρό ή και μηδενικό αριθμό στερεών. Μπορεί όμως να περιγράψει εκτατά ψευδοπλαστικά ($n > 1$), νευτώνεια ($n = 1$) και ψευδοπλαστικά ($n < 1$) ρευστά. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δείκτη συνάφειας K , τόσο πιο παχύρρευστο είναι το ρευστό, επομένως η τιμή K είναι έμμεση ένδειξη για την τιμή του ιξώδους (Λύτρα, 2016). Οι μονάδες του εξαρτώνται από τις μονάδες του δείκτη συμπεριφοράς ροής (S.I. ή C.G.S.).

➤ Μοντέλο Herschel –Bulkley

Είναι παρόμοιο ρεολογικό μοντέλο με αυτό του Power Law. Η διαφορά τους είναι πως το μοντέλο H-B υπολογίζει και την τάση διολίσθησης. Το συγκεκριμένο μοντέλο εκφράζεται μαθηματικά ως:

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

τ : διατμητική τάση (Pa)

τ_0 : τάση διολίσθησης (Pa)

n : εκθέτης Power Law ή δείκτης συμπεριφοράς ροής

$\dot{\gamma}$: ρυθμός διάτμησης ή βαθμίδα ταχύτητας (s^{-1})

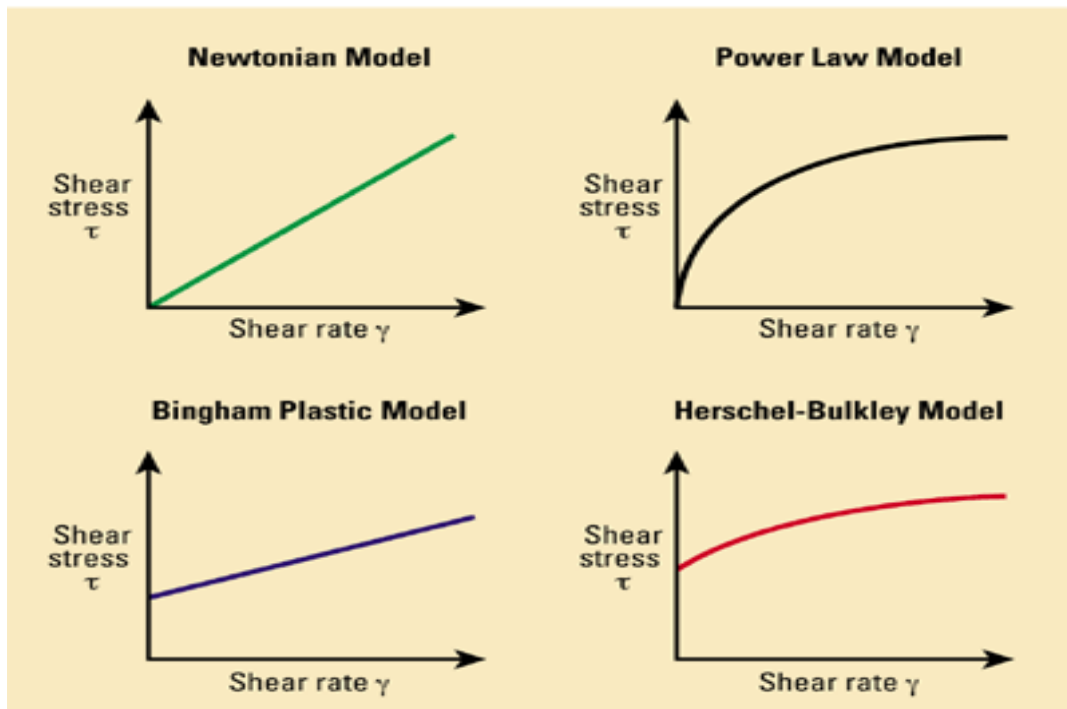
K : δείκτης συνάφειας ($Pa \cdot s$)

Γίνεται άμεσα αντιληπτό, πως όταν η τάση διολίσθησης αποκτήσει μηδενική τιμή, το μοντέλο H-B ταυτίζεται με το μοντέλο Power Law. Όμως όταν ο δείκτης συμπεριφοράς είναι ίσος με τη μονάδα, το μοντέλο H-B μετατρέπεται στο μοντέλο Bingham. Εάν γίνει συνδυασμός των δυο παραπάνω περιπτώσεων ($\tau_0 = 0$ και $n = 1$), το μοντέλο H-B δύναται να περιγράψει και νευτώνειο ρευστό.

Το μοντέλο H-B έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των δύο προηγούμενων. Ο υπολογισμός της τάσης διολίσθησης είναι ακριβέστερος και ο προσδιορισμός των

ρεολογικών ιδιοτήτων των ρευστών γίνεται για όλο το εύρος του ρυθμού διάτμησης (Darley and Gray, 1988). Το μοντέλο άρχισε να χρησιμοποιείται εντατικά στην πετρελαϊκή βιομηχανία, μετά την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, αφού η μαθηματική επίλυση του συγκεκριμένου μοντέλου, χωρίς την ύπαρξη ηλεκτρονικών μέσων καθίσταται εξαιρετικά χρονοβόρα.

Rheological Models



Εικόνα 2.2: Ρεολογικά μοντέλα νευτώνειων και μη νευτώνειων ρευστών.

II Ρευστά με ιξώδες εξαρτημένο του χρόνου

Η δεύτερη κατηγορία μη-νευτώνειων ρευστών, αποτελείται από ρευστά, των οποίων το ιξώδες αποτελεί συνάρτηση του χρόνου. Αναλυτικότερα χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, οι οποίες είναι αντίθετες μεταξύ τους: στα ρεοπηκτικά και στα θιξοτροπικά. Η γενική μαθηματική σχέση των συγκεκριμένων ρευστών περιγράφεται ως εξής:

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

Γραφικά σε ένα ρεόγραμμα, παρατηρείται η εξάρτηση του φαινόμενου ιξώδους από το χρόνο.

➤ Θιξοτροπικά ρευστά

Σύμφωνα με τη IUPAC (Διεθνής Ένωση Απλής και Εφαρμοσμένης Χημείας) θιξοτροπία ορίζεται ως: η συνεχής μείωση του ιξώδους, με την πάροδο του χρόνου, όταν επιβάλλεται στο ρευστό διατμητική τάση. Προϋπόθεση αποτελεί το ρευστό να βρίσκεται αρχικώς σε κατάσταση ηρεμίας καθώς και με τη μείωση της διατμητικής τάσης που ασκείται στο ρευστό, το ιξώδες του να επανέρχεται στην προγενέστερη τιμή του (Mewis and Wagner, 2008).

➤ Ρεοπηκτικά ρευστά

Το φαινόμενο της ρεοπηξίας ή αλλιώς αντι-θιξοτροπία, είναι το αντίθετο του φαινομένου της θιξοτροπίας. Εμφανίζεται πιο σπάνια σε ρευστά, για αυτό το λόγο δεν έχει μελετηθεί σε βάθος. Αναλυτικότερα, το συγκεκριμένο φαινόμενο χαρακτηρίζει ρευστά τα οποία όταν τους εφαρμοστεί ρυθμός διάτμησης, παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση κίνησης. Συνήθως παρατηρείται όταν η αριθμητική τιμή του ρυθμού διάτμησης είναι χαμηλή.

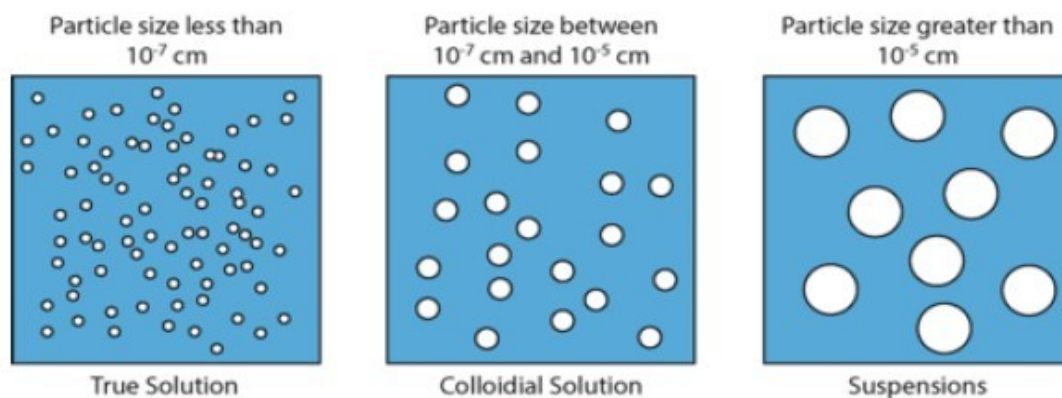
III Ιξωδοελαστικά ρευστά

Τελευταία κατηγορία των μη-νευτώνειων ρευστών είναι τα ιξωδοελαστικά. Η κατηγορία αυτή αποτελείται από ρευστά, τα οποία παρουσιάζουν ιδιότητες στερεών σωμάτων, με χαρακτηριστικά μεγάλο ιξώδες. Στη συγκεκριμένη κατηγορία, κατατάσσονται και τα πολυμερή (Γκουδούλας, 2003).

Κεφάλαιο 3^ο Εισαγωγή στου γεωτρητικούς πολφούς μπεντονίτη

3.1. Πολφοί Γεωτρήσεων

Πολφός ή αιώρημα στις θετικές επιστήμες ορίζεται ως ένα ετερογενές μίγμα το οποίο αποτελείται από τη ρευστή φάση και στερεά εν αιωρήσει σωματίδια. Χαρακτηριστικό των πολφών είναι ο σχηματισμός ιζήματος όταν αφηθούν σε ηρεμία, επειδή τα στερεά σωματίδια του πολφού καθιζάνουν λόγω βαρύτητας. Τα στερεά σωματίδια που αντιδρούν με το νερό και τα πρόσθετα χημικά του πολφού καλούνται ενεργά στερεά. Η δράση των συγκεκριμένων στερεών πρέπει να ελέγχεται έτσι ώστε ο πολφός να λειτουργεί κανονικά. Τα στερεά που δεν αντιδρούν με τα συστατικά του πολφού καλούνται ανενεργά στερεά (π.χ. Βαρύτης, τεμαχίδια πετρώματος). Σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να συγχέονται οι όροι πολφός-αιώρημα, κολλοειδές σύστημα και διάλυμα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα οι διαφορές αιωρήματος και κολλοειδούς συστήματος εντοπίζονται στο μέγεθος των διασκορπισμένων στερεών, στο αιώρημα είναι μεγαλύτερα από 10^{-5} cm ενώ στο κολλοειδές σύστημα λαμβάνουν τιμές από 10^{-7} cm έως και 10^{-5} cm. Τέλος η διαφορά πολφού σε σχέση με το διάλυμα αφορά την ομοιογένεια, στον πολφό δεν παρουσιάζεται διάλυση των στερεών στη ρευστή φάση, παρά μόνο αιώρηση αυτών.



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση διαλύματος, κολλοειδούς συστήματος και αιωρήματος (πηγή: www.ck12.org)

Στη μηχανική γεωτρήσεων πολφός γεώτρησης ή διατρητικό ρευστό ή ρευστό γεώτρησης ή λάσπη ονομάζεται το ρευστό μείγμα από νερό, πετρέλαιο, διαλυμένα στερεά (συνήθως άργιλο) και χημικά πρόσθετα. Κατά την όρυξη της γεώτρησης ο πολφός 'βρίσκει' πληθώρα εφαρμογών. Προσοχή συνίσταται στο στάδιο του σχεδιασμού της γεώτρησης μιας και το διατρητικό ρευστό δύναται να ανεβάσει το συνολικό κόστος της εκμετάλλευσης (Prassl, 1990). Οι πολφοί γεωτρήσεων χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες, ως εξής (Prassl, 1990):

- Πολφοί με βάση το νερό (Water based muds -WBS)
- Πολφοί με βάση το πετρέλαιο (Oil based muds-OBS)
- Πολφοί γαλακτωμάτων
- Αεριούχοι πολφοί

Στην επιλογή του κατάλληλου διατρητικού ρευστού για την υλοποίηση μια γεώτρησης ο μηχανικός καλείται να λάβει υπόψη του σημαντικό αριθμό παραγόντων, όπως αυτοί επηρεάζουν τη φυσική-χημική συμπεριφορά του πολφού. Ορισμένοι τέτοιοι παράγοντες είναι το θερμοκρασιακό εύρος διάτρησης, η παρουσία γεωθερμικού πεδίου, οι υπό όρυξη σχηματισμοί, η διαπερατότητα των σχηματισμών, καθώς και η πίεση πόρων των πετρωμάτων.

Οι πολφοί με βάση το νερό έχουν ευρύτατο πεδίο εφαρμογών, κάτι που δεν συμβαίνει με τους πολφούς με βάση το πετρέλαιο. Η συγκεκριμένη διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι οι πολφοί

με βάση το πετρέλαιο είναι πιο ακριβοί και απαιτούν ειδική μεταχείριση κατά τη χρήση τους, λόγω της αυξημένης επικινδυνότητας προς το περιβάλλον. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις υψηλών θερμοκρασιών λόγω της χημικής σταθερότητας τους.

Κάτωθι παραθέτονται οι κυριότερες λειτουργίες του πολφού, καθ' όλο τον κύκλο εργασιών της διατρητικής στήλης:

- Μεταφορά τεμαχιδίων των υπό διάτρηση σχηματισμών, από τον πυθμένα στην επιφάνεια μέσω της εξωτερικής διαμέτρου της γεώτρησης.
- Δημιουργία λεπτού υμενίου (filter cake) προς αποφυγή απομάκρυνσης πολφού, καθώς και εισχώρησης ρευστών από τους σχηματισμούς.
- Ψύξη με ταυτόχρονη λίπανση του κοπτικού άκρου και της διατρητικής στήλης.
- Σταθεροποίηση των τοιχωμάτων της γεώτρησης με την άσκηση υδροστατικής πίεσης.
- Βελτιστοποίηση ρυθμού διάτρησης.
- Χημική καταλληλότητα για την αποφυγή διάβρωσης των σχηματισμών και της διατρητικής στήλης.
- Διατήρηση φρέατος στη βέλτιστη μορφή του, έως ότου επέλθει επένδυση με περίβλημα (casing).
- Ελαχιστοποίηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την γεωτρητική διαδικασία.

Για να κριθεί ένας πολφός κατάλληλος για διάτρηση υποβάλλεται σε μια σειρά ελέγχων, τόσο κατά την πρώτη φορά εφαρμογής του όσο και κατά τακτά χρονικά διαστήματα στον κύκλο εργασιών. Οι συγκεκριμένες διαδικασίες είναι τυποποιημένες, συνήθως από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου. Οι έλεγχοι περιλαμβάνουν, μετρήσεις του ιξώδους και της πυκνότητας του πολφού σε διάφορες συνθήκες πίεσης - θερμοκρασίας, προσδιορισμό pH, έλεγχο διηθητικών ικανοτήτων κ.α. Στην παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθη η πλειοψηφία των παραπάνω ελέγχων.

3.2 Πολφοί μπεντονίτη με βάση το νερό

Το νερό από μόνο του μπορεί να αποτελέσει διατρητικό ρευστό. Όμως, τα περισσότερα ρευστά γεώτρησης απαιτούν αυξημένο ιξώδες για τις λειτουργίες που εκτελούν. Η αύξηση του ιξώδους στο νερό, γίνεται με την ανάμιξη αργιλικού ορυκτού ή πολυμερών. Ο μπεντονίτης είναι μια από τις πιο διαδεδομένες αργίλους που χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων. Πρωταρχικός λόγος για τη χρήση του μπεντονίτη είναι η αυξημένη καθαριστική δράση του στο φρέαρ. Μέσω του πηκτώματος (gel) απομακρύνονται τα τεμαχίδια του κατακερματισμένου πετρώματος και μεταφέρονται στην επιφάνεια. Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι υποχρεωτικό να επαναλαμβάνεται κάθε φορά πριν την έναρξη της διάτρησης, έτσι ώστε να αποφεύγεται η συσσώρευση υλικού στον πυθμένα της γεώτρησης (A.S.M.E., 2004).

Τα τεμαχίδια του πετρώματος με την άνοδο τους στην επιφάνεια, αναλύονται για τον προσδιορισμό των υπό διάτρηση πετρωμάτων, καθώς και του χημισμού τους.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται κυρίως σε πολφούς με βάση το νερό. Το νερό, δύναται να είναι είτε 'γλυκό' είτε θαλασσινό. Το θαλασσινό νερό αλλοιώνει σε μεγάλο βαθμό ιδιότητες που προσδίδει ο μπεντονίτης στον πολφό, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε άλατα. Συγκεκριμένα, η παρουσία αλάτων στον πολφό μειώνει την υδρόφιλη συμπεριφορά του μπεντονίτη, με αποτέλεσμα την κροκίδωση των αργιλικών στερεών μεταξύ τους. Για να αποφευχθεί το συγκεκριμένο φαινόμενο προστίθενται στον πολφό αντικροκιδωτικά. Τέλος το υψηλό pH συμβάλει στη διασπορά των σωματιδίων στον πολφό καθώς και μειώνει τις αρνητικές επιδράσεις άλλων ουσιών κατά τη διαλυτοποίηση (Αθανασάκης, 2019).

Οι πολφοί μπεντονίτη παρουσιάζουν δύο βασικά μειονεκτήματα. Αρχικά χρειάζεται ειδικός μηχανολογικός εξοπλισμός για την ανάμιξη του λειοτριβημένου πετρώματος στην υδατική φάση, έτσι ώστε να εξασφαλιστούν τόσο η ομοιογένεια του πολφού, όσο και η ορθή ενυδάτωση του μπεντονίτη προς αποφυγή συσσωματωμάτων. Επίσης, μετά το πέρας της διάτρησης ο πολφός παρουσιάζει δυσκολίες κατά την απόρριψη του (Κελεσίδης, 2012)

3.3 Ιδιότητες διατρητικών ρευστών

3.3.1 Γενικά στοιχεία

Η πυκνότητα, η ρεολογική και η διηθητική συμπεριφορά είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους ενός πολφού γεωτρήσεων. Συνδέονται άμεσα με τη ικανότητα μεταφοράς τεμαχιδίων πετρώματος στην επιφάνεια από τον πολφό. Απαραίτητη επίσης είναι η δημιουργία γέλης (gel) κατά την ακινησία του ρευστού, έτσι ώστε να συγκρατεί τα τεμαχίδια κατακερματισμένου πετρώματος και άλλα υλικά. Οι ρεολογικές και διηθητικές ικανότητες ενός γεωτρητικού ρευστού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, το pH καθώς και από την περιεκτικότητα του σε νερό.

3.3.2 Πυκνότητα πολφού

Η πυκνότητα εκφράζει τη μάζα του υλικού που περιέχεται σε μια μονάδα όγκου, συμβολίζεται με το γράμμα ρ . Ο μαθηματικός τύπος της είναι $\rho = \frac{m}{V}$.

Μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο διεθνές σύστημα μονάδων είναι το 1 kg/m^3 , όμως στη βιομηχανία γεωτρήσεων ορίζεται ως lbm/gal (ppg) . Συχνά στη βιβλιογραφία συναντάται και το ειδικό βάρος (SG) για την περιγραφή της σχετικής πυκνότητας. Σχετική πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος της πυκνότητας μιας ουσίας προς την πυκνότητα απεσταγμένου νερού στους 4°C . Η χρήση της σχετικής πυκνότητας προτιμάται διότι είναι αδιάστατο μέγεθος, έτσι έχει την ίδια τιμή (για συγκεκριμένη ουσία) ανεξαρτήτως το σύστημα μονάδων που χρησιμοποιείται.

Η πυκνότητα του πολφού στη γεώτρηση ρυθμίζεται για να ασκεί ικανή υδροστατική πίεση ώστε να εξισορροπεί την πίεση των ρευστών των πετρωμάτων, δεν θα πρέπει όμως η πίεση να φτάνει σε υψηλές τιμές για αποφυγή θραύσης των πετρωμάτων (Κελεσίδης, 2012). Για τη ρύθμιση της πυκνότητας συχνά χρησιμοποιούνται πρόσθετα υλικά. Οι ρυθμιστές θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη σχετική πυκνότητα από το νερό, και να μην επηρεάζουν τις ρεολογικές και διηθητικές ικανότητες του πολφού. Κατά την επιλογή τέτοιων προσθέτων λαμβάνονται υπόψιν το κόστος και οι περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις.

Τυπικά πρόσθετα για την αύξηση της πυκνότητας είναι ο βαρύτης και ο μπεντονίτης. Η επιλογή του βαρύτη γίνεται διότι, έχει αυξημένη σχετική πυκνότητα (4.3), το κόστος του είναι χαμηλό και είναι ουδέτερος στην αλληλεπίδραση με τα ρευστά της γεώτρησης. Επίσης, ο μπεντονίτης δύναται να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της πυκνότητας του πολφού αφού έχει σχετική πυκνότητα 2.5 .

3.3.3 Ιξώδες πολφού

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το ιξώδες καθίσταται ένα από τα βασικά μεγέθη χαρακτηρισμού των ρευστών. Οι πολφοί γεωτρήσεων είναι απαραίτητο να έχουν μεγάλο ιξώδες για να εκτελέσουν τις απαιτούμενες λειτουργίες τους. Αναλυτικότερα τα ρευστά γεωτρήσεων δεν παρουσιάζουν Νευτώνεια συμπεριφορά, δηλαδή η σχέση διατμητικής τάσης – ρυθμού διάτμησης δεν είναι γραμμική. Για αυτό το λόγο στο πεδίο οι μετρήσεις του ιξώδους αφορούν το *Φαινόμενο Ιξώδες (apparent viscosity AP)*. Το φαινόμενο ιξώδες του πολφού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία εξαρτάται από: το ιξώδες της συνεχούς φάσης, το μέγεθος, τη μορφή και την ποσότητα στερεών σωματιδίων καθώς και από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των στερεών σωματιδίων.

Για την αύξηση του ιξώδους γεωτρητικών πολφών χρησιμοποιούνται κυρίως άργιλοι, με περισσότερο χρησιμοποιούμενο τον μπεντονίτη. Ακόμα γίνεται χρήση σεπιόλιθου και παλυγορσκήτη (Αθανασάκης, 2019; Κελεσίδης, 2012). Παρόλο που συνήθως για τη ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων είναι επιθυμητή η αύξηση του ιξώδους του πολφού, σε διάφορες περιπτώσεις είναι αναγκαία η μείωση του. Συγκεκριμένα αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη αντισσυσσωρευτικών, λεπτυντών και διασπορέων, που επιδρούν στις φυσικοχημικές αντιδράσεις μεταξύ των στερεών και των διαλυμένων αλάτων του πολφού.

3.3.4 Ιξώδες συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας

Στους υδατικούς πολφούς μπεντονίτη με την μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας παρατηρείται και αλλαγή στην αριθμητική τιμή του ιξώδους. Αρκετοί μελετητές προσπαθούν να εξηγήσουν τους μηχανισμούς που οδηγούν σε αυτή τη μεταβολή, όμως το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι αρκετά σύνθετο και πολυσχιδές. Έτσι η ολιστική του τεκμηρίωσή δεν είναι δυνατή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η επίδραση της πίεσης στους υδατικούς πολφούς είναι αμελητέα για μικρά βάθη όπου λαμβάνει μικρή αριθμητική τιμή. Μόνο σε μεγάλα βάθη γεωτρήσεων, όπου η πίεση είναι αυξημένη, παρατηρείται μεταβολή στη ρεολογική συμπεριφορά του πολφού λόγω πίεσης (Briscoe et al., 1994).

Το ιξώδες και οι ρεολογικές ιδιότητες των ρευστών γεωτρήσεων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία (Darley and Gray, 1988). Με την αύξηση του βάθους διάτρησης της γεώτρησης, παρατηρείται και γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας (γεωθερμική βαθμίδα). Η παραπάνω μεταβολή, είναι χωρικά εξαρτημένη. Δηλαδή παρουσιάζει μεταβολές από περιοχή σε περιοχή. Εντονότερη μεταβολή του φαινομένου παρατηρείται σε περιοχές που εμφανίζουν μαγματισμό και σε περιοχές γεωθερμικών πεδίων (Φυτίκας και Ανδρίτσος, 2016). Έτσι γίνεται αντιληπτό πως η θέρμανση του πολφού κυρίως προκαλείται από τη θερμότητα των περιβάλλοντων πετρωμάτων. Με τη θέρμανση, οι συνεκτικές δυνάμεις των μορίων του ρευστού μειώνονται, επιφέροντας μεταβολή του ιξώδους του (Sonny and Iwan, 2010).

Η ανακυκλοφορία του πολφού στο φρέαρ έχει ως αποτέλεσμα, την έκθεση του ρευστού σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Ο πολφός στον πυθμένα της γεώτρησης, λαμβάνει τη μέγιστη θερμοκρασιακή τιμή του. Με την άνοδο του πολφού προς την επιφάνεια συναντά ολοένα και ψυχρότερους σχηματισμούς, έως ότου φτάσει στην επιφάνεια της γεώτρησης λαμβάνοντας την μικρότερη θερμοκρασιακή τιμή. Η έκθεση του διατρητικού ρευστού σε υψηλές θερμοκρασίες, επιφέρει την αλλοίωσή του με την πάροδο του χρόνου, κυρίως στα βαθύτερα σημεία της γεώτρησης, εκεί δηλαδή που επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η θερμοκρασιακή κατάρρευση στους πολφούς μπεντονίτη παρατηρείται στους 170 °C (Fisk and Jamison, 1989). Ο λιγνίτης και τα λιγνοσουλφονικά σύμπλοκα, με την προσθήκη τους στον πολφό καθυστερούν τη θερμοκρασιακή κατάρρευση του (Κελεσίδης, 2012).

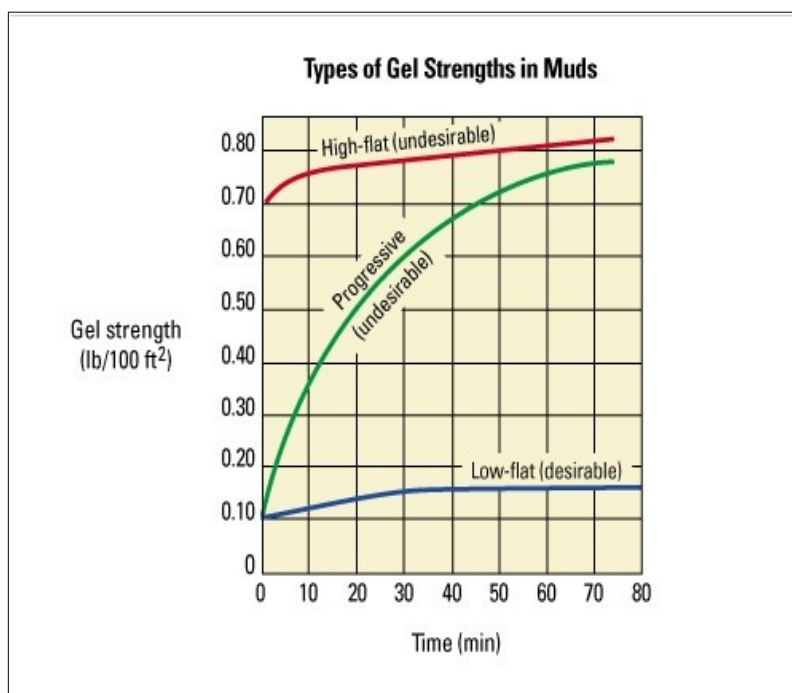
Λόγω των αναγκών της ενεργειακής αγοράς που ολοένα και αυξάνονται, απαιτείται η εκμετάλλευση βαθύτερων κοιτασμάτων (πετρελαίου, φυσικού αερίου) καθώς και γεωθερμικών ταμειωτήρων. Έτσι αναγκαία είναι η ανάπτυξη ρευστών τα οποία είναι ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι υψηλές θερμοκρασίας μεταβάλλουν τις ιδιότητες του πολφού (Bland et al., 2006) και προκαλούν στον πολφό:

- Λέπτυνση: μείωση του ιξώδους, με αποτέλεσμα ο πολφός να μην είναι ικανός να μεταφέρει τα τεμαχίδια του θραυσμένου πετρώματος στην επιφάνεια. Το ιξώδες επαναφέρεται στην αρχική κατάσταση του με την προσθήκη βαρύτη.
- Πάχυνση: αύξηση του ιξώδους και της τάσης διολίσθησης, μετά τη γήρανση του πολφού στις υψηλές θερμοκρασίες. Χάνει τη ρευστότητα του και μετατρέπεται σε γέλη.
- Στερεοποίηση: ο πολφός καταστρέφεται, χάνοντας έτσι τις ρεολογικές του ιδιότητες.

3.3.5 Δημιουργία γέλης (gel) στους πολφούς γεωτρήσεων

Σημαντική ιδιότητα των πολφών μπεντονίτη με βάση το νερό, είναι η ικανότητα δημιουργίας γέλης (gel). Αναλυτικότερα όταν σταματήσει η ανακυκλοφορία του πολφού και βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας, τότε ο πολφός μεταβαίνει σε πιο παχύρρευστη μορφή. Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι απαραίτητη στα διατρητικά ρευστά, επειδή με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζεται η συσσώρευση των τεμαχιδίων του υπό διάτρηση πετρώματος στον πυθμένα της γεώτρησης, όταν το ρευστό βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας.

Η αντοχή της γέλης (gel strength) στα διατρητικά ρευστά, αποτελεί κριτήριο για την καταλληλότητα και την επιλογή τους στο πεδίο, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Για τον προσδιορισμό της αντοχής της γέλης του πολφού, το ρευστό αφήνεται σε ηρεμία για 10 sec και στη συνέχεια το ιξωδόμετρο λαμβάνει μέτρηση για τη διατμητική τάση του ρευστού, σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης (συνήθως 3 rpm) (Αθανασάκης, 2019). Σύμφωνα με τα πρότυπα του API, επαναλαμβάνονται μετρήσεις για 10 min και 30 min. Παρόλα αυτά δύναται να ληφθούν μετρήσεις και για μεγαλύτερους χρόνους, όπως 30 min και 16 hr ("gel strength," n.d.).



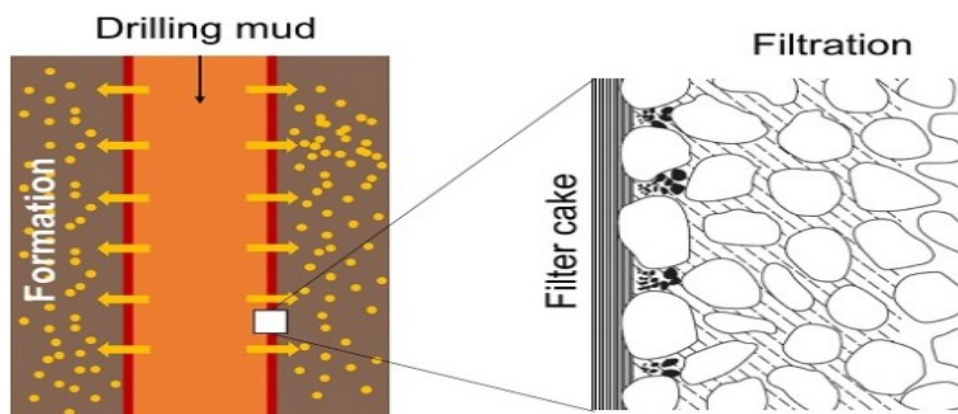
Εικόνα 3.2: Τύποι αντοχής γέλης στα διατρητικά ρευστά (πηγή: <https://glossary.oilfield.slb.com>)

Συχνά στους υδατικούς πολφούς παρατηρείται αλληλεπίδραση με τους σχηματισμούς (π.χ. σχιστόλιθοι), με αποτέλεσμα την μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του πολφού. Ο περιορισμός των συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων γίνεται με την προσθήκη ιόντων στο ρευστό. Τα ιόντα Na^+ στον πολφό, που προέρχονται από τον σμεκτίτη, είναι επιθυμητά διότι με την παρουσία τους διασκορπίζουν ομοιογενώς τα φυλλάρια σμεκτίτη. Ο πλήρης διασκορπισμός των φυλλαρίων του σμεκτίτη προσδίδει στον πολφό ιδιότητες πηκτώματος και επιτρέπει τον σχηματισμό μεμβράνης (filter cake) στα τοιχώματα της γεώτρησης. Φαινόμενα κροκίδωσης των στερεών του πολφού, επιφέρουν αύξηση αντοχής της γέλης, με ταυτόχρονη μείωση στην αποδοτικότητα της μεμβράνης (Maxey, 2011). Με την προσθήκη ιόντων Ca^{2+} παρατηρούνται φαινόμενα συσσωμάτωσης των φυλλαρίων σμεκτίτη. Τα συσσωματώματα μπορούν είτε να κροκιδωθούν είτε να αποκροκιδωθούν. Έτσι ο μηχανικός γεωτρήσεων με την ρύθμιση της συγκέντρωσης των ιόντων Ca^{2+} στον πολφό, ελέγχει τόσο την αντοχή του πηκτώματος όσο και την διαπερατότητα της μεμβράνης που σχηματίζεται στα τοιχώματα της γεώτρησης. Συχνά για τη ρύθμιση των ιδιοτήτων των εν αιωρήσει σωματιδίων γίνεται χρήση ιόντων K^+ και Mg^{2+} (Μιχαλάκης, 2004).

Τέλος σε περιπτώσεις που χρησιμοποιείται αποκλειστικά μπεντονίτης για την δημιουργία πηκτώματος στον πολφό, συχνή είναι η προσθήκη οργανικών πολυμερών όπως η καρβοξυ-μεθυλο-κυτταρίνη (CMC) (Μιχαλάκης, 2004).

3.4 Διηθητικές ικανότητες πολφών

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου αυτού, μια από τις σημαντικές ικανότητες του πολφού είναι και αυτή της δημιουργίας υμενίου (filter cake) στα τοιχώματα της γεώτρησης. Κατά τη διάτρηση το κοπτικό άκρο του γεωτρυπάνου αφαιρεί υλικό από τον πυθμένα της γεώτρησης. Με την πάροδο του χρόνου οι πλευρικές στηρίξεις της εξωτερικής διαμέτρου της γεώτρησης μηδενίζονται. Στη δομική ακεραιότητα της εξωτερικής διαμέτρου της γεώτρησης ο πολφός διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Αναλυτικότερα, θα πρέπει η υδροστατική πίεση του πολφού να είναι μεγαλύτερη από την πίεση πόρων των περιβαλλόντων σχηματισμών (Darley and Gray, 1988). Η δημιουργία υμενίου στο εξωτερικό τοίχωμα της γεώτρησης, έχει ως σκοπό την απομόνωση της γεώτρησης από τα περιβάλλοντα πετρώματα. Συγκεκριμένα το υμένιο σφραγίζει τα ρηγματωμένα πετρώματα, περιμετρικά της γεώτρησης. Με αυτό τον τρόπο μειώνει τις απώλειες ρευστού προς τα πετρώματα, και αποτρέπει την εισχώρηση τυχών ρευστών από τους σχηματισμούς στο εσωτερικό της γεώτρησης. Σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι να αναφερθεί ότι, κατά τη δημιουργία της μεμβράνης παρατηρείται συσσώρευση των μεγαλύτερων κόκκων του μπεντονίτη προς τη γεώτρηση, ενώ οι μικρότεροι κόκκοι εισχωρούν στις ρωγμές των σχηματισμών (Κελεσιδής, 2012).



Εικόνα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση διήθησης, σε γεώτρηση. (πηγή: <https://phys.org/>)

Στη μηχανική γεωτρήσεων γίνεται χρήση δύο μεθόδων για τον προσδιορισμό της διηθητικής ικανότητας των διατρητικών ρευστών.

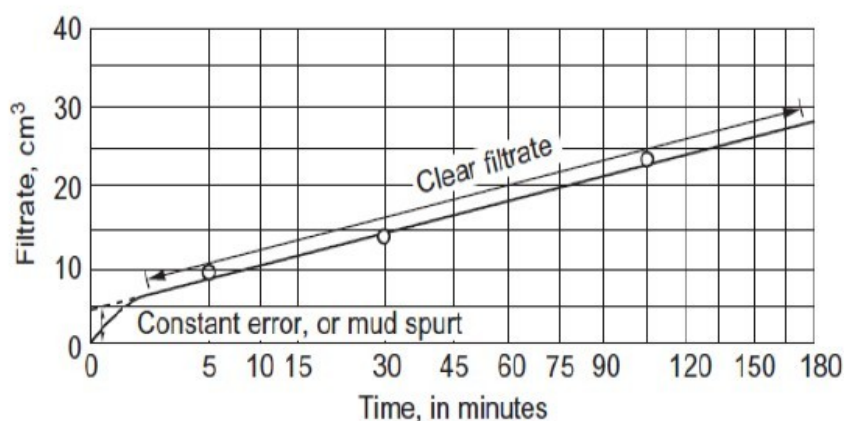
3.4.1 Στατική διήθηση

Η μέθοδος της στατικής διήθησης αναπαριστά τις συνθήκες της γεώτρησης, όταν σε αυτή δεν υπάρχει κυκλοφορία πολφού. Η απουσία ροής έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση τεμαχιδίων σμεκτίτη στα τοιχώματα της γεώτρησης. Έτσι με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται αύξηση στο πάχος του υμενίου που βρίσκεται στα τοιχώματα της γεώτρησης. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (API), για τον προσδιορισμό διηθητικής ικανότητας πολφών γεωτρήσεων χρησιμοποιούνται δύο είδη φιλτρόπρεσσας: η απλή φιλτρόπρεσσα και η φιλτρόπρεσσα υψηλών θερμοκρασιών - υψηλών πιέσεων (H.T.H.P.) (Κελεσιδής, 2012).

Απλή φιλτρόπρεσσα

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας, σύμφωνα με το A.P.I η πίεση που ασκείται στον πολφό είναι 100psi (6.9atm). Η συγκεκριμένη εφαρμογή αποτελεί ποιοτικό έλεγχο του ρευστού, διότι δεν έχει τη δυνατότητα να προσομοιώσει τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασία σε βάθη γεωτρήσεων. Ακόμη

γίνεται χρήση διηθητικού χαρτιού με αποτέλεσμα να μην διαφεύγει κανένα τεμαχίδιο αργιλικού ορυκτού έξω από το υμένιο, κάτι που στις συνθήκες της γεώτρησης δεν συμβαίνει. Για τους λόγους αυτούς συχνά παρατηρείται υποτίμηση της απώλειας ρευστού σε σχέση με τις πραγματικές συνθήκες (A.S.M.E., 2004). Με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται αύξηση τόσο στο πάχος της μεμβράνης, όσο και στον όγκο του διηθήματος. Ο όγκος του διηθήματος είναι συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου (Arjmand et al., 2017).



Εικόνα 3.4: Όγκος διηθήματος σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. (πηγή: Arjmand et al., 2017)

Φιλτρόπρεσσα υψηλών θερμοκρασιών-υψηλών πιέσεων (H.T.H.P.)

Οι συνθήκες που επικρατούν στα βάθη διάτρησης με τη φιλτρόπρεσσα H.T.H.P. δύναται να προσομοιαστούν κατά την πειραματική διαδικασία. Έτσι τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν δεν ορίζονται μονοσήμαντα όπως γίνεται στη διήθηση με απλή φιλτρόπρεσσα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται και αύξηση του ιξώδους του πολφού. Η συγκεκριμένη αύξηση έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διήθησης ρευστού στα πετρώματα. Αντιθέτως η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της διαπερατότητας του υμενίου, και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο ρυθμός απώλειας διήθησης δεν συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με την πίεση (Arjmand et al., 2017).

3.4.2 Δυναμική διήθηση

Η μέθοδος της δυναμικής διήθησης αναπαριστά συνθήκες εντός της γεώτρησης με ανακυκλοφορία ρευστού. Μελετά τη ροή πολφού στη μεμβράνη της γεώτρησης. Σε αυτή την περίπτωση η αύξηση του υμενίου παρατηρείται έως την εξισορρόπηση της αντοχής σε διάτμηση του υμενίου, με την διατμητική τάση που ασκεί ο πολφός σε αυτό. (A.S.M.E., 2004). Σε πραγματικές συνθήκες με την πρόοδο της γεώτρησης σε μεγαλύτερα βάθη, η διήθηση είναι δυναμική. Οφείλεται στη διάβρωση και τη μηχανική φθορά του φρέατος από τον πολφό και τη διατρητική στήλη αντίστοιχα (Darley and Gray, 1988).

Στους πολφούς με αύξηση της συγκέντρωσης των εν αιωρήσει στερεών παρατηρείται μείωση της απώλειας ρευστού στους σχηματισμούς με παράλληλη αύξηση στο πάχος του υμενίου. Το μέγεθος των κόκκων του σμεκτίτη αποτελεί πρωταρχικό παράγοντα για τη διαμόρφωση της διαπερατότητας της μεμβράνης. Ο νατριούχος μπεντονίτης λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του, σχηματίζει συμπιεσμένα υμένια με μικρή διαπερατότητα (Αθανασάκης, 2019). Τέλος για μείωση της διαπερατότητας εν γένει γίνεται χρήση οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους (CMC, PAC)(A.S.M.E., 2004).

Κεφάλαιο 4^ο Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο περιλαμβάνει την περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων καθώς και τη ρεολογική τους μελέτη. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δείγματα μπεντονιτών υψηλής περιεκτικότητας σε σμεκτίτη. Οι πειραματικές διαδικασίες παρουσιάζονται με χρονολογική σειρά.

4.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Κατά το προπαρασκευαστικό στάδιο τα δείγματα με μέγεθος κόκκου μεγαλύτερο από 75μm λειοτριβήθηκαν στον πλανητικό σφαιρόμυλο του εργαστηρίου Εμπλουτισμού. Για να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος κόκκου ($\leq 75\mu\text{m}$), ποσότητα από κάθε δείγμα λειοτριβήθηκε για 20min με ταχύτητα περιστροφής 200rpm. Προηγήθηκε ξήρανση των δειγμάτων, για ένα βράδυ, στους 108 °C, στον ξηραντήρα του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία αποφεύγεται το φαινόμενο της συσσωμάτωσης του υλικού κατά τη λειοτρίβηση, μιας και τα αργιλικά ορυκτά έχουν τη τάση να προσροφούν υγρασία. Μετά τη λειοτρίβησης τα δείγματα ήταν έτοιμα για την διαδικασία της αξιολόγησης τους.

4.2 Πειράματα χαρακτηρισμού δειγμάτων

Οι επόμενες πειραματικές μέθοδοι έχουν ως στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των κύριων ορυκτών στα υπό μελέτη δείγματα μπεντονίτη.

4.2.1 Μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (XRD)

Είναι αναλυτική μη καταστρεπτική μέθοδος, όπου αποσκοπεί στον προσδιορισμό της δομής των κρυστάλλων που περιέχονται στο υπό εξέταση δείγμα (Κωστάκης, 2005). Τα μη προσανατολισμένα δείγματα υποβλήθηκαν σε ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X, σε περιθλασίμετρο. Το συγκεκριμένο όργανο είναι ικανό να προσδιορίσει ποιοτικά και ποσοτικά την ορυκτολογική σύσταση πετρωμάτων και ιζημάτων. Μετρούμενο μέγεθος είναι η ένταση των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν στο δείγμα (κρυσταλλική κόνις) με συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης (Κωστάκης, 2005). Για τον τελικό ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων έγινε χρήση του λογισμικού AutoQuan v.2.8.0, ενώ για τον ποιοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Diffrac Plus, το οποίο χρησιμοποιεί σαν βάση δεδομένων αυτή της JCPDS (Κοινή Επιτροπή Προτύπων για Περιθλασιμετρία Κόνεως).

Μη προσανατολισμένα δείγματα (bulk)

Για τη μέθοδο XRD δημιουργήθηκαν μη προσανατολισμένα δείγματα από τα αρχικά δείγματα λειοτριβημένου μπεντονίτη. Για το κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν 2,5g αρχικού λειοτριβημένου πετρώματος. Το υλικό τοποθετήθηκε σε μεταλλικούς δειγματοφορείς με τη βοήθεια αντικειμενοφόρας πλάκας. Με αυτή τη μέθοδο έγινε δυνατός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων του κάθε δείγματος.

4.2.2 Μέθοδος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Όπως και η μέθοδος XRD, είναι μια μη καταστρεπτική αναλυτική μέθοδος, που στοχεύει στη χημική ανάλυση των υλικών. Κατά την πειραματική διαδικασία το δείγμα δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (ακτίνες-X), η οποία διεγείρει τα στοιχεία τα οποία αποτελούν το δείγμα. Τα

στοιχεία απορροφούν ενέργεια (πρωτογενής ακτινοβολία), την οποία στη συνέχεια επανεκπέμπουν (δευτερογενής ακτινοβολία) με τη μορφή ακτίνων Χ (φθορισμός). Η δευτερογενής ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική για κάθε χημικό στοιχείο. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται ποιοτικά η χημική σύσταση του δείγματος (Pecsok et al., 1980). Το φασματόμετρο XRF έχει τη δυνατότητα ανάλυσης υαλοποιημένων δειγμάτων (τηγμένο υλικό) και ταμπλετών (κρυσταλλικό υλικό σε φυσική μορφή). Το υλικό των υάλων είναι άμορφο, διότι πριν την ανάλυση έχει υποστεί τήξη και στη συγκεκριμένη μορφή η ακρίβεια αυξάνεται γιατί δεν υπάρχει επίδραση υποβάθρου, σε αντίθεση με τη μέθοδο της ταμπλέτας. Για το λόγο αυτό η μέθοδος της ταμπλέτας έχει μικρότερη διακριτική ικανότητα (Αθανασάκης, 2019).

Για το κάθε δείγματα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Πυρίμαχη κάψα τοποθετείται σε εργαστηριακό φούρνο στους 105 °C για 30 min προς σταθεροποίηση του βάρους του (αποβολή υγρασίας). Εν συνεχεία ποσότητα δείγματος και εισάγεται στην κάψα, ακολουθεί ξήρανση του δείγματος για ένα βράδυ στους 105 °C. Ζυγίζονται 2.5 gr ξηραμένου δείγματος σε ζυγό ακριβείας και μαζί με την κάψα τοποθετούνται στους 1050 °C για 2 hrs. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ξαναγίνεται μέτρηση του βάρους τους. Η παραπάνω διαδικασία που έλαβε χώρα στους 1050 °C καλείται απώλεια πύρωσης (LOI), σκοπός της είναι η απομάκρυνση των οργανικών, θειικών και ανθρακικών στοιχείων (Λύτρα, 2016), ώστε να επιτευχθεί η σύντηξη του δείγματος με ασφάλεια. Η απώλεια πύρωσης υπολογίζεται ως:

$$LOI = \frac{\text{βάρος δείγματος (105 } ^\circ\text{C)} - \text{βάρος δείγματος (1050 } ^\circ\text{C)}}{\text{βάρος δείγματος (105 } ^\circ\text{C)}}$$

Τέλος παρασκευάζεται ειδική ταμπλέτα, αποτελούμενη από 1,5 gr δείγματος και 7,5 gr τετραβορικού δι-λιθίου που δρα ως συντηκτικό. Το δείγμα μεταφέρεται σε χωνευτήρι λευκόχρυσου και τήκεται για 25 min, δημιουργώντας ταμπλέτα τήγματος η οποία είναι έτοιμη για ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ.

4.3 Αλκαλική ενεργοποίηση μπεντονίτη

Κατά την αλκαλική ενεργοποίηση των δειγμάτων εφαρμόστηκαν δύο τύποι ενεργοποίησης, η βιομηχανική και εκείνη κατά την ενυδάτωση των δειγμάτων. Τα δείγματα CaBen, 201, 368 και A2 ενεργοποιήθηκαν βιομηχανικά, ενώ τα δείγματα της ομάδας FB ενεργοποιήθηκαν και με τους δύο τρόπους, βιομηχανικά καθώς και κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης τους στον πολφό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σκοπός της ενεργοποίησης δειγμάτων και με τους δύο τρόπους, είναι η διάκριση της απόδοσης κάθε μεθόδου. Και στις δύο μεθόδους χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση NaHCO_3 (4% w/w).

4.3.1. Βιομηχανική ενεργοποίηση δειγμάτων

Κατά τη βιομηχανική ενεργοποίηση το αρχικό δείγμα μπεντονίτη αναμειγνύεται με το διττανθρακικό νάτριο (εν ξηρώ). Έπειτα προστίθεται ποσότητα νερού μέσω μικρού ψεκαστήρα (vaporizater), μέχρι το υλικό να φτάσει το όριο πλαστικότητάς του και μετά αναμειγνύεται έως την ομογενοποίηση του. Στη συνέχεια το υλικό μεταφέρεται σε πλαστική μεμβράνη όπου και αποθηκεύεται αεροστεγώς (για την αποφυγή εξάτμισης του νερού), σε μέρος σκιερό με σταθερή θερμοκρασία για τέσσερις μέρες. Τέλος μετά το πέρας των τεσσάρων ημερών το δείγμα έχει ενεργοποιηθεί. Η περαιτέρω επεξεργασία περιλαμβάνει την ξήρανση του για 16 ώρες και τέλος τη λειοτρίβηση του (όμοια με τη λειοτρίβηση του αρχικού δείγματος μπεντονίτη), ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος κόκκου (<75μm), και το δείγμα να είναι έτοιμο για τη ρεολογική μελέτη του.

4.3.2 Ενεργοποίηση κατά την ενυδάτωση των δειγμάτων

Το αρχικό δείγμα μπεντονίτη αναμειγνύεται με διπτανθρακικό νάτριο και νερό στον τελικό όγκο του πολφού (250ml), με τη βοήθεια αναδευτήρα της εταιρίας HAMILTON BEACH, στις 11.000 στροφές ανά λεπτό για 15min. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε αεροστεγές δοχείο με σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για 16 ώρες. Έτσι το δείγμα έχει ενεργοποιηθεί και είναι έτοιμο για περαιτέρω μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών του.

4.4 Πειραματική μεθοδολογία προσδιορισμού ρεολογικών παραμέτρων δειγμάτων

4.4.1 Παρασκευή πολφών

Κατά το στάδιο δημιουργίας των πολφών παρασκευάστηκαν δύο ομάδες δειγμάτων. Οι διαφορές των δύο αυτών ομάδων εντοπίζονται στην κατά βάρος περιεκτικότητα του πολφού σε μπεντονίτη, καθώς και στο αρχικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή τους. Η πρώτη ομάδα πολφών αποτελείται από δείγματα με τη σήμανση FB, η περιεκτικότητά τους σε μπεντονίτη ανέρχεται στο ποσοστό 6,42% w/v, ενώ τη δεύτερη ομάδα συνιστούν τα δείγματα CaBen, 201, 368 και A2 με περιεκτικότητα μπεντονίτη 5% w/v.

Η παρασκευή των πολφών έγινε σύμφωνα με το πρότυπο API 13A. Η διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων της πρώτης (FB) και δεύτερης (CaBen, 201, 368, A2) ομάδας, συνίσταται στη διαφορετική περιεκτικότητα σε μπεντονίτη, 6,42% w/v και 5% w/v αντίστοιχα.

4.4.2 Ωρίμανση πολφών

Η συγκεκριμένη διαδικασία έχει σκοπό την προσομοίωση των θερμοκρασιακών συνθηκών στις οποίες θα υποβληθεί το γεωτρητικό ρευστό κατά τη χρήση του στη γεώτρηση. Άρρηκτα συνδεδεμένα ως μεγέθη είναι η θερμοκρασία με το ιξώδες. Έτσι μετά την ωρίμανση του πολφού ακολουθεί ο προσδιορισμός του ιξώδους και της απώλειας διήθησης. Η ωρίμανση επιτυγχάνεται με τρεις τρόπους όπως παρατίθενται παρακάτω (Makwashi and Ahmed, 2016, Ogiriki et al., 2017):

- Στατική γήρανση
Το ρευστό θερμαινόμενο φτάνει στο σημείο βρασμού. Αμέσως γίνεται η μέτρηση του ιξώδους του. Στη συνέχεια επαναφέρεται η θερμοκρασία του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθούν αλληπάλληλοι κύκλοι θέρμανσης-ψύξης (σημείο βρασμού-θερμοκρασία περιβάλλοντος) έως την κατάρρευση του ρευστού. Σκοπός της στατικής γήρανσης είναι η προσομοίωση της κυκλοφορίας του ρευστού εντός των αγωγών της γεώτρησης, διότι με την μεταβολή του βάθους υπάρχει και μεταβολή της θερμοκρασίας. Έτσι με αυτή τη μέθοδο γήρανσης παρατηρείται η καταλληλότητα του ρευστού σε αλληπάλληλες απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας.
- Δυναμική γήρανσης
Γίνεται εισαγωγή του πολφού σε ειδικά μεταλλικά κελιά (εταιρία Fann) και ακολουθεί η θερμική επεξεργασία του σε προκαθορισμένη θερμοκρασία, σε εργαστηριακό φούρνο για δεκαέξι ώρες (16h) με ταυτόχρονη περιστροφή των κελιών. Στη συνέχεια τα δείγματα επαναφέρονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και λαμβάνεται η μέτρηση του ιξώδους. Με την άνοδο της θερμοκρασίας αυξάνεται και το ιξώδες έως μια οριακή τιμή. Μετά από αυτή την οριακή τιμή το ρευστό καταρρέει με παράλληλη μείωση της διατμητικής τάσης (Makwashi and Ahmed, 2016; Αθανασάκης, 2019).
- Ενυδάτωση στερεής φάσης πολφού
Κατά την ενυδάτωση του πολφού τα δείγματα μετά την ανάδευση αφήνονται σε ηρεμία, εντός δοχείων, για δεκαέξι ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ενυδάτωση έχει ως σκοπό την προσρόφηση νερού στον ενδοστρωματικό χώρο των αργίλων και τον αποχωρισμό των φυλλαρίων σμεκτίτη μεταξύ τους. Κατά την ενυδάτωση παρατηρείται αύξηση του όγκου της στερεής φάσης του πολφού (διόγκωση).

Τα ρευστά τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία υπέστησαν ενυδάτωση στους 25 °C και δυναμική γήρανση σε θερμοκρασίες: 100 °C, 170 °C και 230 °C.

4.4.3 Υπολογισμός ιξώδους με ιξωδόμετρο Grace 3500a

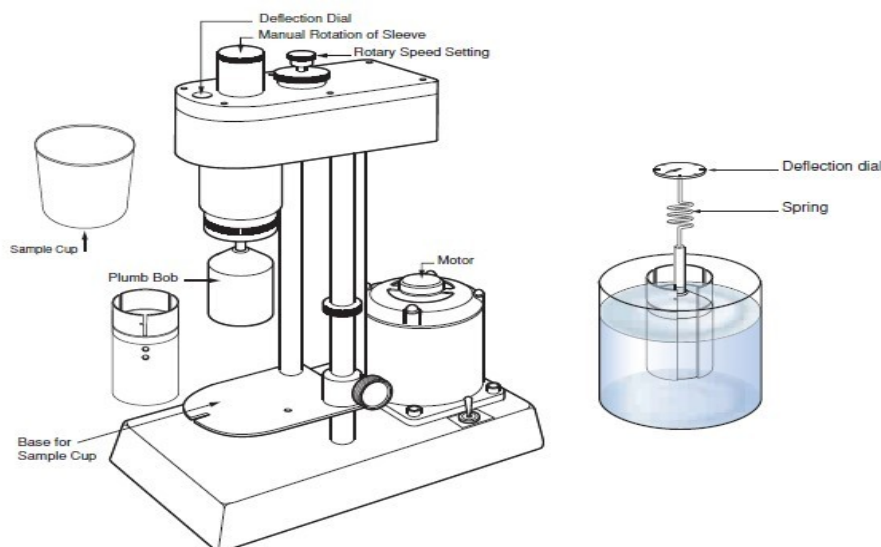
Έπειτα από τη διαδικασία ωρίμανσης των δειγμάτων και την επαναφορά της θερμοκρασίας τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολούθησε ο προσδιορισμός του ιξώδους τους με το ιξωδόμετρο Grace 3500a του εργαστηρίου Τεχνικής Γεωτρήσεων. Τα αποτελέσματα λήφθηκαν με τη μορφή υπολογιστικών φύλλων από το συνεργαζόμενο λογισμικό M3600.

Το συγκεκριμένο ιξωδόμετρο είναι τύπου Couette. Αναλυτικότερα αποτελείται από δύο ομοαξονικούς περιστρεφόμενους κυλίνδρους, των οποίων η σχετική κίνηση οδηγεί στη διάτμηση του ρευστού που περικλείεται ανάμεσα τους (Heuze et al., 2014). Ο εξωτερικός κύλινδρος (rotor sleeve) εκτελεί περιστροφική κίνηση. Με την παρουσία ρευστού στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των ομοαξονικών κυλίνδρων το ρευστό ασκεί ροπή στον εσωτερικό ακίνητο κύλινδρο (bob). Ο εσωτερικός αυτός κύλινδρος είναι συνδεδεμένος με ελατήριο στρέψης το οποίο προβάλλει αντίσταση στη ροπή που έχει την τάση να το περιστρέψει. Τέλος καταγράφεται το ιξώδες του ρευστού, το οποίο είναι ανάλογο της γωνίας στρόφης του εσωτερικού κυλίνδρου της διάταξης (Αθανασάκης, 2019).

Για τον προσδιορισμό του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν με τη συγκεκριμένη σειρά οι ταχύτητες περιστροφής (rpm) του εξωτερικού κυλίνδρου του ιξωδομέτρου: 600, 500, 350, 300, 200, 150, 100, 75, 50, 30, 10, 6, 3, 300, 600. Η επανάληψη των δύο τελευταίων ταχυτήτων έγινε σκόπιμα για τον έλεγχο της θιξοτροπικής συμπεριφοράς του ρευστού. Εν συνεχεία, υπολογίσθηκαν τα ρεολογικά μεγέθη: πλαστικό ιξώδες, φαινόμενο ιξώδες και η τάση διολίσθησης από τις κάτωθι σχέσεις:

- Πλαστικό ιξώδες (PV)(cP): $\Phi_{600} - \Phi_{300}$
- Φαινόμενο ιξώδες (AV)(cP): $\Phi_{600}/2$
- Τάση διολίσθησης (YP): Φ_{300} - πλαστικό ιξώδες

Οι παραπάνω παράμετροι υπολογίσθηκαν σύμφωνα με τις ανηγμένες τιμές μέτρησης του ιξωδομέτρου Fann(Fann F1 Reading(deg)).

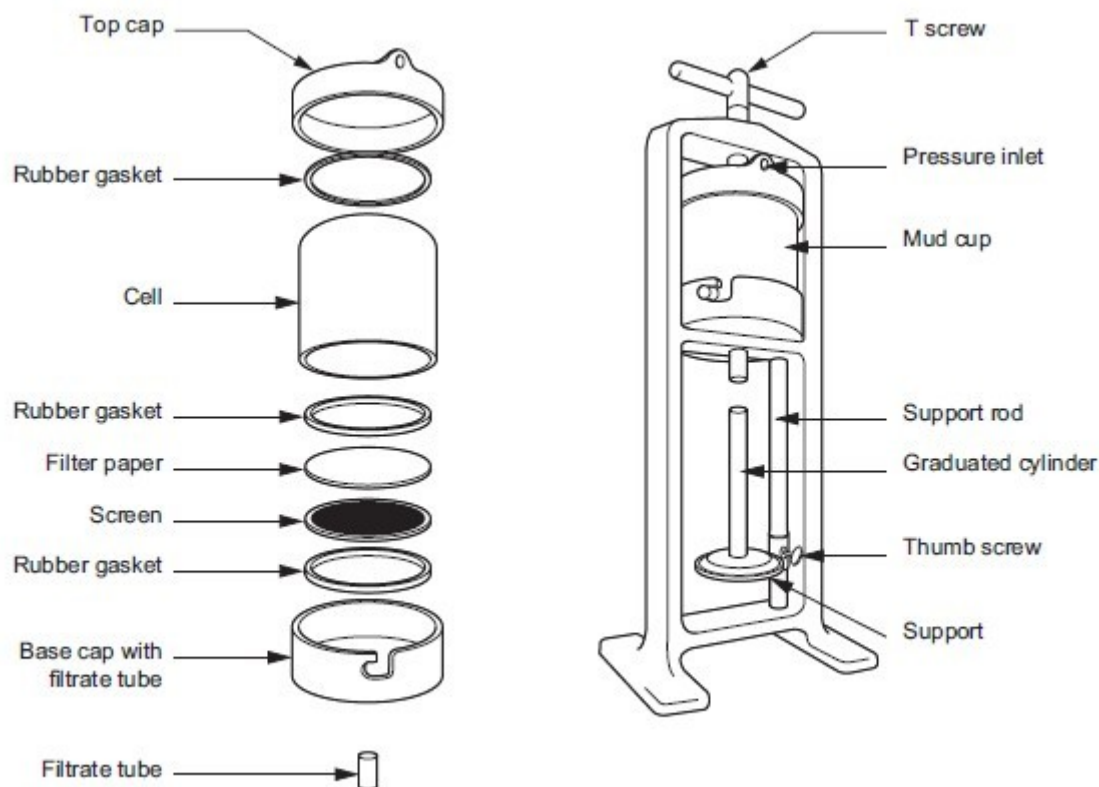


Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση ιξωδομέτρου τύπου couette (πηγή: glossary.oilfield.slb.com)

4.4.4. Υπολογισμός διηθητικής ικανότητας ρευστού

Μετά τη μέτρηση του ιξώδους των δειγμάτων ακολούθησε ο προσδιορισμός της διηθητικής τους ικανότητας. Ο πολφός εισάγεται σε ειδικό κελί της φιλτρόπρεσσας LPLT (χαμηλών πιέσεων, χαμηλών θερμοκρασιών) της εταιρίας Fann, όπου λαμβάνει χώρα η στατική διήθηση του. Στον πυθμένα του δοχείου υπάρχει τοποθετημένο διηθητικό χαρτί και η στεγανότητα του επιτυγχάνεται με τη χρήση ελαστικών δακτυλίων στα άκρα του εσωτερικού του δοχείου. Εν συνεχεία στο κελί βιδώνεται η κεφαλή της φιλτρόπρεσσας και γίνεται μέσω αυτής η διοχέτευση του αερίου (CO_2) από τη φιάλη παροχής. Η πίεση που ασκεί το αέριο στον πολφό εντός του κελιού είναι 100psi (6.9atm). Κάτω από το κελί με τον πολφό τοποθετείται ογκομετρικός κύλινδρος όπου συλλέγεται το διήθημα και από τη σήμανση του κυλίνδρου καταγράφεται η απώλεια υγρού (fluid loss). Ο συνολικός χρόνος του πειράματος είναι 30 λεπτά και μέτρηση της απώλειας διήθησης γίνεται ανά 5 λεπτά. Συνολικά για κάθε δείγμα λήφθηκαν έξι μετρήσεις. Μετά το πέρας της επιβολής πίεσης από το αέριο διοξείδιο του άνθρακα, το κελί αποσυμπιέζεται σε πίεση περιβάλλοντος. Αφού απομακρυνθεί ο πολφός, συλλέγεται από τον πυθμένα το υμένιο (filter cake) που δημιουργήθηκε και μετρείται το πάχος του.

Η διαπερατότητα του υμενίου εξαρτάται από την κοκκομετρία του αργιλικού ορυκτού από το οποίο αποτελείται ο πολφός και από το σχήμα των κόκκων του. Σύννηθες είναι το φαινόμενο τα υμένια από μπεντονίτη να παρουσιάζουν λεπτό πάχος και μικρή διαπερατότητα, παρεμποδίζοντας έτσι τη διήθηση των ρευστών από και προς τα πετρώματα (lost circulation) (Κελεσιδής, 2012). Σύμφωνα με το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API) και με το πρωτόκολλο 13A(1993), το όριο της απώλειας διηθήματος θα πρέπει να είναι 15ml έτσι ώστε ένας πολφός μπεντονίτη (με περιεκτικότητα 6,42% w/v) να κριθεί κατάλληλος για γεωτρητικό ρευστό.



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση απλής φιλτρόπρεσσας (πηγή: glossary.Oilfield.Slb.com)

4.5 Προσδιορισμός ρεολογικού μοντέλου πολφού

Για τον προσδιορισμό των ρεολογικών μοντέλων των πολφών χρησιμοποιήθηκε το υποπρόγραμμα Best Fitting, το οποίο αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Γεωτρήσεων από τον Δρ. Π. Λιόλιο. Το πρόγραμμα Fitting Model υλοποιήθηκε με σκοπό την εύρεση βέλτιστης προσέγγισης γνωστών ρεολογικών μοντέλων για πειραματικά δεδομένα τάσης τ (Pa) συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης (s^{-1}) (Λιόλιος, 2007). Η υλοποίηση του κυρίως προγράμματος έχει γίνει σε προγραμματιστικό περιβάλλον Matlab. Στην παρούσα διπλωματική για το βέλτιστο προσδιορισμό των ρεολογικών μοντέλων των υπό μελέτη ρευστών εξετάστηκαν τα μοντέλα Bingham, Power Law και Hershel-Bulkey.

Κεφάλαιο 5° Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των μπεντονιτών

Στο κεφάλαιο αυτό παραθέτονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη γενική αξιολόγηση των δειγμάτων μπεντονίτη. Τα αποτελέσματα της ρεολογικής μελέτης παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο κεφάλαιο 6.

5.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)

Στη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) χρησιμοποιήθηκαν ολικά μη προσανατολισμένα δείγματα (bulk), για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων που συνυπάρχουν σε κάθε δείγμα. Με το πρόγραμμα EVA προσδιορίστηκαν ποιοτικά οι ορυκτολογικές φάσεις, ενώ το πρόγραμμα AutoQuan v.2.80 χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική ανάλυση. Οι ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν ήταν: σμεκτίτης, πλαγιόκλαστο, χριστοβαλίτης (SiO_2), ασβεστίτης (CaCO_3), ανατάσης (TiO_2), αιματίτης (Fe_2O_3), σιδηροπυρίτης (FeS_2), χαλαζίας (SiO_2), σανίδινο (KAlSi_3O_8) και σιδηρίτης (FeCO_3). Στον πίνακα (5.1) παρατίθενται τα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων. Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων είναι παρεμφερής μεταξύ τους. Παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα κυριαρχεί η παρουσία του σμεκτίτη. Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα του παραρτήματος Γ, ο σμεκτίτης των δειγμάτων είναι μοντοριλλονίτης. Το δείγμα A2 διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα, καθώς είναι το μοναδικό στο οποίο υπάρχει αιματίτης. Το συγκεκριμένο δείγμα, επίσης παρουσιάζει μεγάλες περιεκτικότητες χαλαζία και ανατάση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Ακόμη, από το συγκεκριμένο δείγμα απουσιάζουν τα ορυκτά: χριστοβαλίτης, ασβεστίτης, σιδηροπυρίτης, σανίδινο και σιδηρίτης. Τέλος το δείγμα CaBen είναι το μοναδικό στο οποίο υπάρχουν πλαγιόκλαστα.

Πίνακας 5.1: Ποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων δειγμάτων

Δείγμα	CaBen	201	368	A2
Σμεκτίτης (%)	75,60	89,30	88,00	93,30
Πλαγιόκλαστο (%)	5,70	-	-	-
Χριστοβαλίτης (%)	4,10	1,30	0,90	-
Ασβεστίτης (%)	8,40	3,84	3,16	-
Ανατάσης (%)	0,60	0,64	0,71	1,50
Αιματίτης (%)	-	-	-	0,30
Σιδηροπυρίτης (%)	0,30	0,13	0,11	-
Χαλαζίας (%)	0,30	0,46	0,85	4,90
Σανίδινο (%)	4,60	3,14	5,19	-
Σιδηρίτης (%)	0,60	1,37	1,09	-

Rwp (%)	4,55	3,56	3,61	2,18
---------	------	------	------	------

Σε όλες τις αναλύσεις το σφάλμα προσέγγισης των ορυκτολογικών φάσεων (%Rwp) που εμπεριέχουν είναι αρκετά μικρό (μικρότερο από 10%). Έτσι οι αναλύσεις των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων κρίνονται ως αξιόπιστες.

5.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ (XRF)

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων (πριν την ενεργοποίηση), πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκε η ποσοστιαία περιεκτικότητα σε διάφορα οξείδια για όλα τα υπό εξέταση δείγματα. Στον Πίνακα 5.2, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, ώστε να δοθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα της χημικής σύστασης των δειγμάτων. Στα αποτελέσματα έχει γίνει η αναγωγή τους ως προς την απώλεια πύρωσης

Πίνακας 5.2: Ανάλυση δειγμάτων με τη τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ

XRF	A2	201	368	CaBen
Na ₂ O (%)	5,05	1,24	1,29	1,98
MgO (%)	1,86	3,61	3,86	3,33
K ₂ O (%)	0,00	1,14	1,54	1,62
CaO (%)	1,11	4,87	4,59	8,03
TiO ₂ (%)	1,59	1,02	1,07	1,04
MnO (%)	0,14	0,10	0,09	0,15
Fe ₂ O ₃ (%)	12,66	6,19	6,29	6,20
Al ₂ O ₃ (%)	13,89	16,34	16,93	15,91
SiO ₂ (%)	63,73	63,72	63,44	60,57
P ₂ O ₅ (%)	0,00	0,45	0,44	0,62
L.O.I. (%)	10,67	9,57	9,86	10,43
Total (%)	100,02	98,68	99,54	99,45

Παρατηρείται ότι τα αθροίσματα των επί της εκατό (%) περιεκτικότητων, των δειγμάτων δεν αποκλίνει από το 100%, για το λόγο αυτό θεωρούνται αξιόπιστα.

Σε όλα τα δείγματα κυριαρχεί η παρουσία του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2). Το συγκεκριμένο γεγονός είναι αναμενόμενο, διότι τα υπό εξέταση δείγματα είναι φιλλοπυριτικά ορυκτά. Υπάρχει παρόλα αυτά η δυνατότητα, να υπάρχουν προσμίξεις χαλαζία που επηρεάζουν τη συγκεκριμένη περιεκτικότητα.

Τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες περιεκτικότητες σε οξείδια. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα A2, το οποίο παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά σε οξείδια του σιδήρου.

Κεφάλαιο 6° Ρεολογική μελέτη πολφών

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των ρεολογικών παραμέτρων (μετρήσεις ιξώδους και προσδιορισμός διηθητικών ικανοτήτων). Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν η τάση διολίσθησης, το πλαστικό και το φαινόμενο ιξώδες. Εν συνεχεία ακολουθεί η προσέγγιση των ρεολογικών μοντέλων από τη ρεολογική συμπεριφορά των πολφών. Ακόμη μέσω ρεολογικών μετρήσεων (μέτρηση ιξώδους και απώλεια διήθησης) έγινε έλεγχος για την απόδοση της αλκαλικής ενεργοποίησης των δειγμάτων (σύγκριση βιομηχανικής ενεργοποίησης και ενεργοποίησης κατά την ενυδάτωση).

6.1 Ρεογράμματα και ρεολογική ερμηνεία των αιωρημάτων

Πριν από τις ρεολογικές μετρήσεις στους πολφούς προηγήθηκε ωρίμανση σε θερμοκρασίες: 25 °C, 100 °C, 176 °C και 230 °C. Στο υποκεφάλαιο 3.3.4 δόθηκε ο ορισμός της γεωθερμικής βαθμίδας, η οποία συνδέει τη θερμοκρασία με το βάθος διάτρησης. Έτσι οι θερμοκρασίες κατά τις οποίες έγινε η ωρίμανση του πολφού μπορούν να μεταφραστούν μέσω της γεωθερμικής βαθμίδας σε βάθος διάτρησης. Σημαντική είναι η συγκεκριμένη μετατροπή διότι ο μηχανικός γεωτρήσεων γνωρίζοντας το βάθος διάτρησης και τη γεωθερμική βαθμίδα υπολογίζει τη θερμοκρασία και ως εκ τούτου μπορεί να προσδιορίσει τη ρεολογική συμπεριφορά του πολφού. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν τρεις ρυθμοί αύξησης της θερμοκρασίας ώστε να προσδιοριστεί το εύρος διάτρησης κατά το οποίο θα παρατηρηθούν οι συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Στον πίνακα (6.1) παρατίθενται οι θερμοκρασίες και τα βάθη τα οποία παρατηρούνται ανάλογα με τη γεωθερμική βαθμίδα, θεωρώντας ότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 25 °C.

Πίνακας 6.1: Θερμοκρασία βάθους διάτρησης ανάλογα με τη γεωθερμική βαθμίδα της περιοχής

Γεωθερμική βαθμίδα(°C/km)	20	30	40
Θερμοκρασία °C	0	0	0
25	0	0	0
100	3800	2500	1900
176	7300	4800	3600
230	10300	6800	5100

Οι πολφοί είχαν περιεκτικότητα σε στερεά 5% w/w και υπέστησαν αλκαλική ενεργοποίηση με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί η βιομηχανία (υποκεφάλαιο 4.3.1). Προσδιορίστηκαν τα ρεολογικά μοντέλα τα οποία ακολουθούν οι πολφοί για όλες τις θερμοκρασίες γήρανσης. Εξετάστηκαν τα μοντέλα Power Law, Bingham και Herschel & Bulkley. Από τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν παρατηρήθηκε ότι όλα τα ρευστά είναι Μη Νευτώνεια, με την πλειοψηφία τους να χαρακτηρίζεται από το μοντέλο Bingham. Κανένα ρευστό δεν παρουσίασε ρεολογική συμπεριφορά σύμφωνα με το μοντέλο Herschel & Bulkley, ενώ μόλις δύο ρευστά υπόκεινται στο μοντέλο Power Law.

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οι περισσότεροι πολφοί χαρακτηρίζονται από το μοντέλο Bingham Plastic. Στα συγκεκριμένα δείγματα με εφαρμογή τάσης μικρότερη από την τάση διολίσθησης, παρατηρείται κροκίδωση των σωματιδίων λόγω των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων. Με αποτέλεσμα τα σωματίδια να αντιστέκονται στη ροή. Με αύξηση της διατμητικής τάσης πέρα από την τιμή της τάσης διολίσθησης, ο πολφός αρχίζει να ρέει, λόγω της σύμφωνης διάταξης των σωματιδίων με τη διεύθυνση της τάσης. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της μείωσης της ισχύος των δεσμών των κόκκων (Al-Malki et al., 2016).

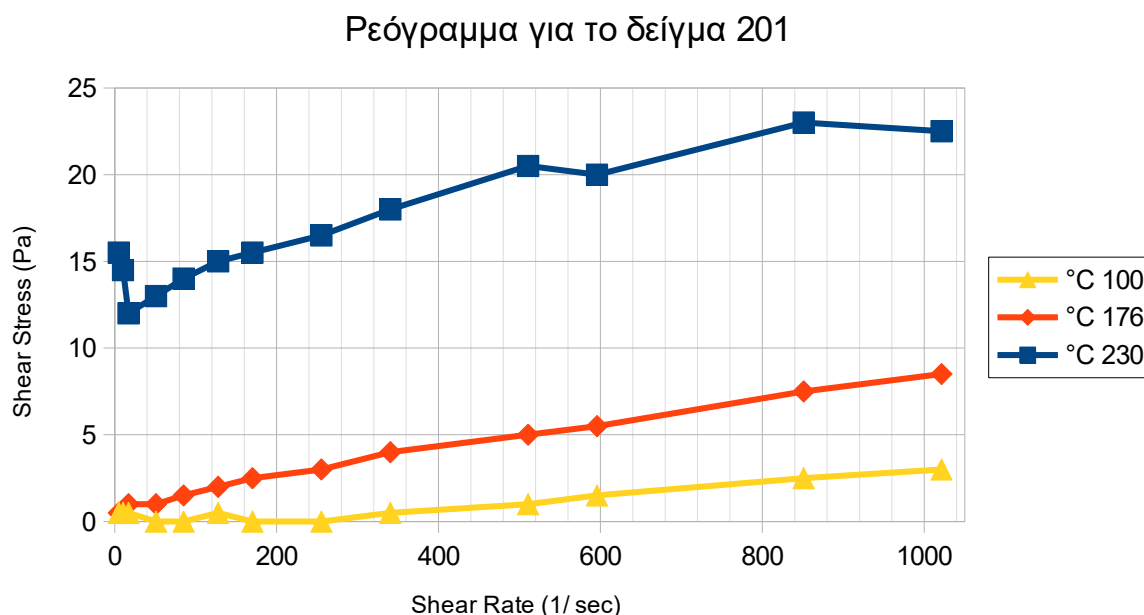
Στα ρευστά τα οποία αντιστοιχούν στο μοντέλο Power Law, ο δείκτης συμπεριφοράς ροής (n) έχει τιμές μικρότερης της μονάδας. Εμφανίζουν λοιπόν ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Τα συγκεκριμένα ρευστά δεν εμφάνισαν τάση διολίσθησης, ενώ αρκετές φορές παρατηρήθηκε μείωση

του ιξώδους με ανάλογη αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Ο μηχανισμός στον οποίο στηρίζεται η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι η μερική καταστροφή της δομής του πολφού.

Σε όλα τα ρευστά με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε η δημιουργία πηκτώματος στον πολφό. Η συγκεκριμένη εμφάνιση στους πολφούς συνδέεται με τις ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στερεών σωματιδίων του. Με τη μείωσή του ρυθμού διάτμησης το συγκεκριμένο φαινόμενο γίνεται εντονότερο, μιας και αυξάνεται η συνοχή των στερεών σωματιδίων του πολφού. Αντίθετα σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης η συνοχή μεταξύ των σωματιδίων μειώνεται με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται τόσο εύκολα η δημιουργία πηκτώματος στον πολφό (Peng et al., 2018). Για το λόγο αυτό η μέτρηση της ικανότητας δημιουργίας γέλης σύμφωνα με το A.P.I. μετρίεται σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης στο ιξωδόμετρο.

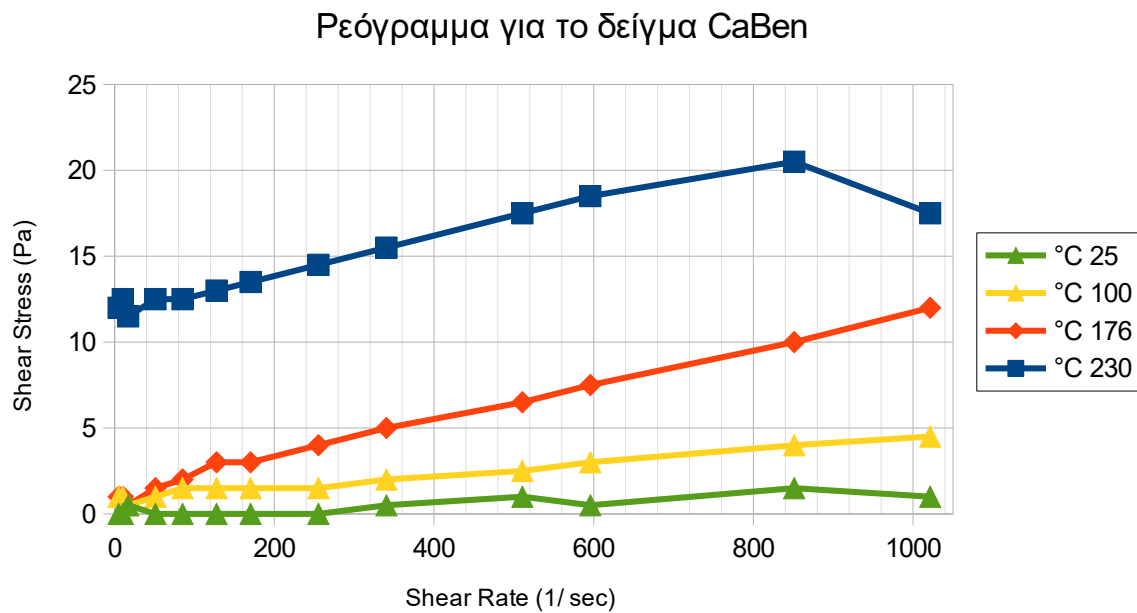
6.1.1 Παρουσίαση ρεογραμμάτων των πολφών, σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης.

Ακολουθούν τα ρεογράμματα των δειγμάτων για κάθε θερμοκρασία ωρίμανσης. Τα ρεογράμματα που προέκυψαν από το λογισμικό 'Best Fitting' παρατίθενται στο παράρτημα Α. Συγκεντρωτικά οι τιμές των ρεολογικών παραμέτρων παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο 6.2. Στο τέλος του συγκεκριμένου υποκεφαλαίου συνοψίζονται τα ρεολογικά μοντέλα που ακολουθούν οι πολφοί για κάθε θερμοκρασία.



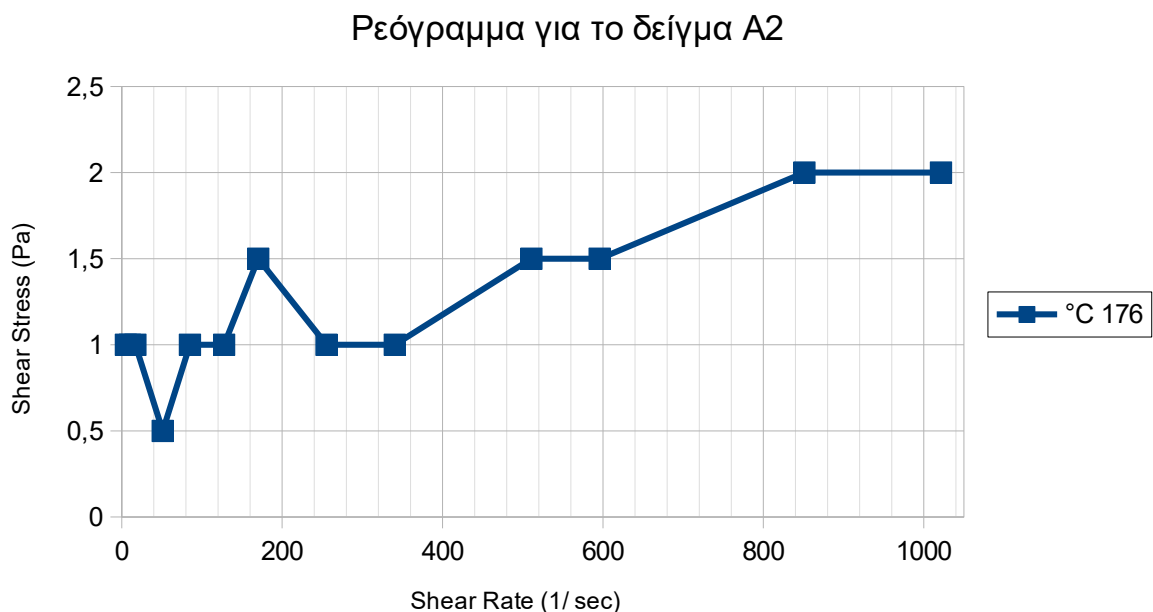
Διάγραμμα 6.1: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος 201 με αύξηση της θερμοκρασίας.

Το δείγμα 201 παρουσιάζει μεταβολή της τιμής του ιξώδους του με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά την ενυδάτωση του στους 25 °C, η τιμή του ιξώδους ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του ιξωδομέτρου, για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός της. Στους 100 °C και 230 °C το ρευστό συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham, ενώ στους 176 °C περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Power Law με δείκτη συμπεριφορά ροής (n) μικρότερο της μονάδας, έτσι το ρευστό καθίσταται ψευδοπλαστικό. Καθ όλη την αύξηση της θερμοκρασίας η διατμητική τάση αυξάνεται, με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται στους 230 °C. Τέλος από το διάγραμμα παρατηρείται ότι ο πολφός δεν καταρρέει στις υψηλές θερμοκρασίες.



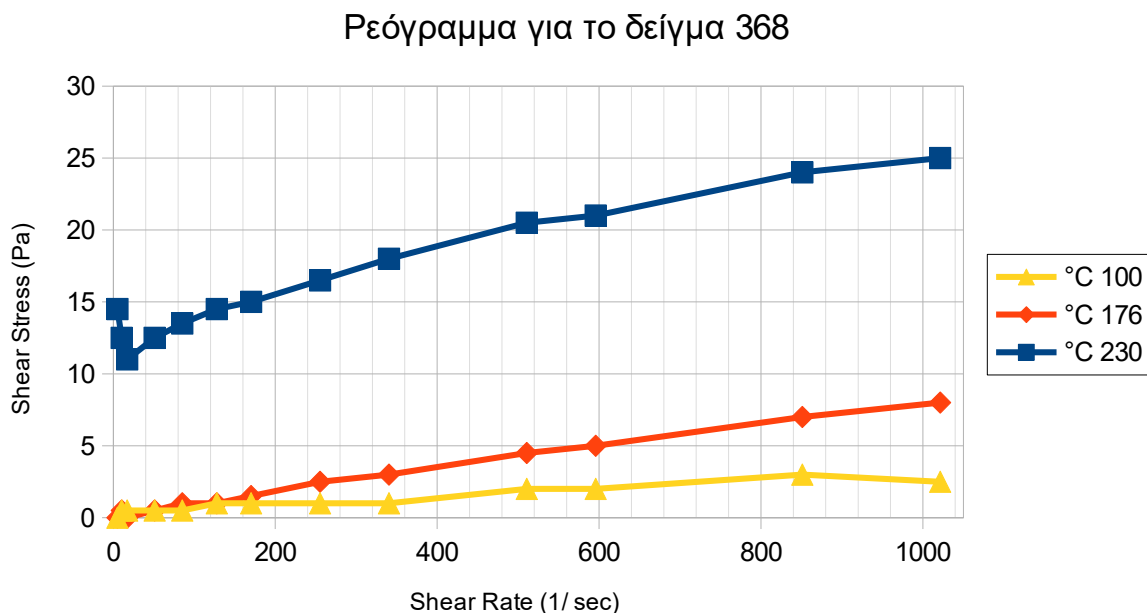
Διάγραμμα 6.2: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος CaBen με αύξηση της θερμοκρασίας.

Από το παραπάνω διάγραμμα για το δείγμα CaBen, παρατηρείται ότι για να τεθεί το ρευστό σε κίνηση απαιτείται η εφαρμογή διατμητικής τάσης. Σε μικρές θερμοκρασίες παρατηρείται ότι η διατμητική τάση προσεγγίζει τα όρια ανίχνευσης του ιξωδομέτρου. Όπως προέκυψε και από το λογισμικό 'Best Fitting' ο πολφός σε όλες τις θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham. Με την αύξηση της θερμοκρασίας απαιτείται και μεγαλύτερη διατμητική τάση ώστε ο πολφός να αρχίσει να ρέει. Συνεπώς ο πολφός με την αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται πιο παχύρρευστος. Το συγκεκριμένο φαινόμενο οφείλεται στη μεγάλη διασπορά των σωματιδίων του σμεκτίτη στον πολφό με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος βάσει του διαγράμματος παρατηρείται ότι ο πολφός δεν καταρρέει στις υψηλές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 6.3: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος A2 με αύξηση της θερμοκρασίας

Το ρευστό A2 παρουσίασε τις χαμηλότερες ρεολογικές ιδιότητες από όλα τα δείγματα. Μάλιστα η αριθμητική τιμή του ιξώδους ήταν τόσο χαμηλή, που μόνο μετά τη γήρανση στους 176 °C ήταν δυνατή η μέτρηση του. Για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες η τιμή του ιξώδους βρίσκεται κάτω από τα όρια ανίχνευσης του ιξωδομέτρου. Το ρευστό στους 176 °C χαρακτηρίζεται ως πλαστικό Bingham, όμως επειδή οι πειραματικές τιμές που προέκυψαν είναι αρκετά κοντά στο όριο ανίχνευσης η μέτρηση δεν είναι αξιόπιστη. Κατά τον προσδιορισμό του ρεολογικού μοντέλου μέσω τους προγράμματος 'Best Fitting' ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) λαμβάνει τιμή ίση με 0.76 .



Διάγραμμα 6.4: Ρεολογική συμπεριφορά δείγματος 368 με αύξηση της θερμοκρασίας.

Το δείγμα 368 παρουσιάζει μεταβολή της τιμής του ιξώδους του με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά την ενυδάτωση του στους 25 °C, η τιμή του ιξώδους ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης του ιξωδομέτρου. Για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ιξώδους. Στους 176 °C και 230 °C το ρευστό συμπεριφέρεται ως πλαστικό Bingham, ενώ στους 100 °C περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Power Law με δείκτη συμπεριφορά ροής (n) μικρότερο της μονάδας. Επομένως το ρευστό καθίσταται ψευδοπλαστικό. Στους 100 °C και στους 176 °C για χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης παρατηρούνται μετρήσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης του ιξωδομέτρου. Καθ' όλη την αύξηση της θερμοκρασίας η διατμητική τάση αυξάνεται, με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται στους 230 °C. Τέλος από το διάγραμμα παρατηρείται ότι ο πολφός δεν καταρρέει στις υψηλές θερμοκρασίες.

Για συνολική εκτίμηση της ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων, ανά θερμοκρασία ωρίμανσης παρατίθεται ο πίνακας 5.2. Παρουσιάζει συγκεντρωτικά τις αντιστοιχίες πολφού-ρεολογικού μοντέλου.

Πίνακας 6.2: Ρεολογικά μοντέλα των πολφών μπεντονίτη

Δείγμα	25(°C)	100(°C)	176(°C)	230(°C)
A2	-	-	Bingham	-
201	-	Bingham	Power Law	Bingham
368	-	Power Law	Bingham	Bingham
CaBen	Bingham	Bingham	Bingham	Bingham

6.2 Ρεολογικές παράμετροι πολφών

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται για κάθε δείγμα και σε κάθε θερμοκρασία, το φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες. Στα δείγματα τα οποία συμπεριφέρονται σύμφωνα με το ρεολογικό μοντέλο Bingham θα γίνει προσδιορισμός της τάσης διολίσθησης (YP) και του λόγου τάσης διολίσθησης- πλαστικού ιξώδους (YP/PV). Τέλος παρατίθενται η διακύμανση των τιμών πλαστικού και φαινόμενου ιξώδους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας γήρανσης. Οι υπολογισμοί ακολουθούν τους ορισμούς του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (A.P.I. 13A).

6.2.1 Φαινόμενο και πλαστικά ιξώδες

Στον ακόλουθο πίνακα (νούμερο) παρατίθενται οι τιμές του φαινομένου και πλαστικού ιξώδους των ρευστών για τις διάφορες θερμοκρασίες γήρανσης. Οι αρχικές μετρήσεις λήφθηκαν με το ιξωδόμετρο Grace 3500a, ενώ οι υπολογισμοί έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο A.P.I. 13A (1993).

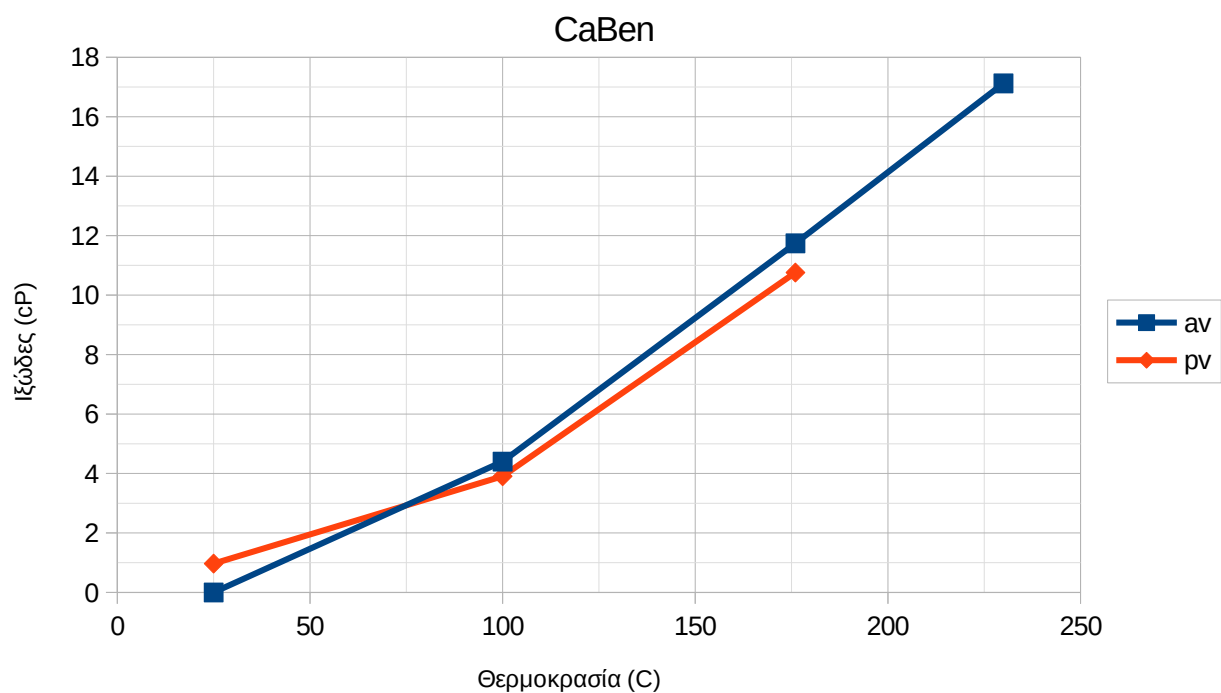
Πίνακας 6.3: Φαινόμενο (AV) και πλαστικό (PV) ιξώδες των πολφών μπεντονίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας

Δείγμα	Ρεολογική παράμετρος	Θερμοκρασία(°C)			
		25	100	176	230
A2	PV(cP)	-	-	0,98	-
	AV(cP)	-	-	1,95	-
201	PV(cP)	-	3,91	6,95	3,92
	AV(cP)	-	2,93	8,31	22,01
368	PV(cP)	-	0,98	6,85	6,85
	AV(cP)	-	2,44	7,82	23,48
CaBen	PV(cP)	0,97	3,91	10,76	0,00
	AV(cP)	0,00	4,40	11,74	17,12

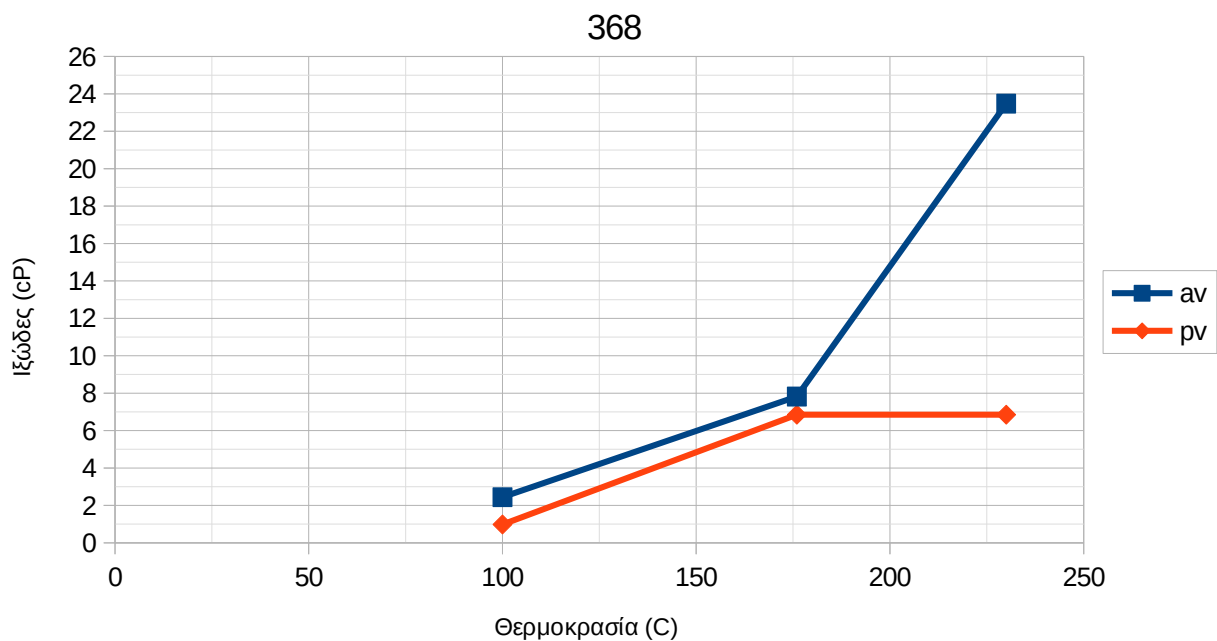
Ο παραπάνω πίνακας επιβεβαιώνει τα ρεογράμματα των δειγμάτων του υποκεφαλαίου 6.1.1. Κανένα από τα ρευστά δεν καταρρέει σε μεγάλες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό είναι ασυνήθιστο για πολφούς μπεντονίτη με βάση το νερό σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες. Παρά τη μεγάλη περιεκτικότητα σε σμεκτίτη το δείγμα A2 δεν παρουσιάζει τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Μόνο μετά από τη γήρανση στους 176 °C ο πολφός ανέπτυξε ιξώδες ικανό να μετρηθεί από το ιξωδόμετρο. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες γήρανσης, η αριθμητική τιμή του ιξώδους του πολφού είναι μικρότερη από τη διακριτική ικανότητα του οργάνου ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση του. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται για όλα τα δείγματα πλην του CaBen, κατά την ενυδάτωση τους στους 25 °C. Η ρεολογική συμπεριφορά του δείγματος A2 οφείλεται στο είδος του σμεκτίτη, ο οποίος είναι πλούσιος σε σίδηρο, όπως φαίνεται και από τις χημικές αναλύσεις.

Ακόμα παρατηρείται αύξηση του ιξώδους με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας, αποκλίνοντας από τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη συμπεριφορά των δειγμάτων εξηγείται με τη καλύτερη διασπορά των φυλλαρίων του σμεκτίτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ως εκ τούτου την αύξηση του ιξώδους (Vryzas et al., 2016). Ακόμη διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις ρεολογικές ιδιότητες των δειγμάτων ο τύπος και το ποσοστό των προσμίξεων, το κρυσταλλικό φορτίο των σμεκτιτών καθώς και το σχήμα και το μέγεθος των στερεών σωματιδίων αργίλου στον πολφό. Το πλαστικό ιξώδες των δειγμάτων μετά τη θερμοκρασία των 176 βαθμών παρουσίασε σημαντική μείωση.

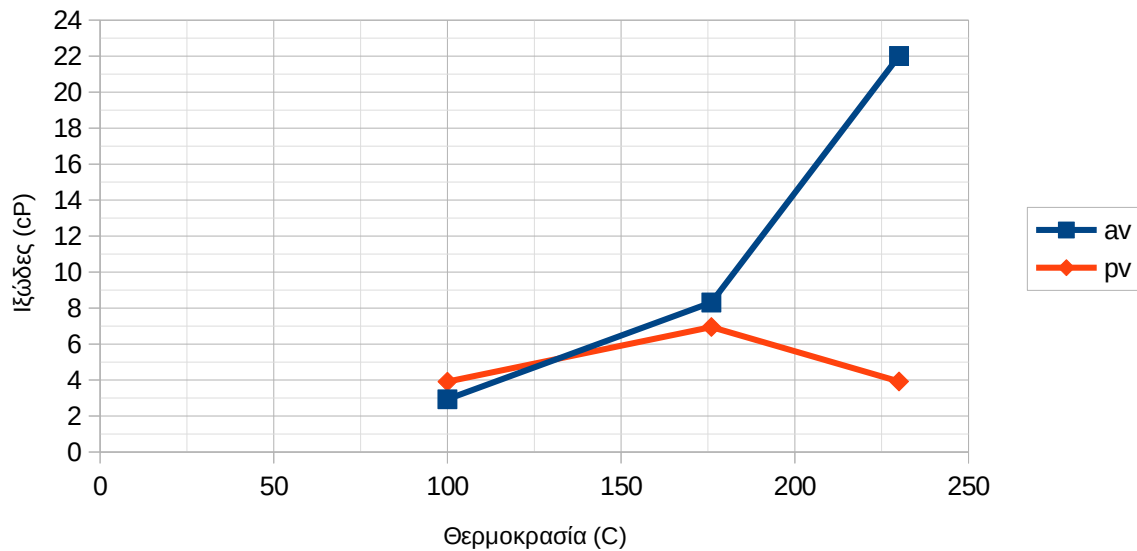
Εν συνεχεία παρατίθενται τα διαγράμματα πλαστικού και φαινομένου ιξώδους των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας γήρανσης.



Διάγραμμα 6.5: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το δείγμα CaBen



Διάγραμμα 6.6: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το δείγμα 368



Διάγραμμα 6.7: Γραφική αναπαράσταση μεταβολής φαινομενικού και πλαστικού ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας για το δείγμα 201

Από τα παραπάνω διαγράμματα γίνεται αντιληπτό ότι οι τιμές που λαμβάνει το ιξώδες είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές που απαιτεί η βιομηχανία των γεωτρήσεων. Τα δείγματα για την καλύτερη ταξινόμηση τους μπορούν να ομαδοποιηθούν ποιοτικά σε δύο κατηγορίες, σε ρευστά χαμηλού και υψηλού ιξώδους. Τα ρευστά υψηλού ιξώδους αποτελούνται από τα δείγματα: 201 (230°C), 368 (230°C) και CaBen (230°C). Τα υπόλοιπα δείγματα κατατάσσονται στην κατηγορία μπεντονιτών με χαμηλό ιξώδες.

Τέλος σύμφωνα με τις προαναφερθείσες ρεολογικές παραμέτρους τα υπό μελέτη ρευστά δεν κρίνονται κατάλληλα για χρήση τους από τη βιομηχανία. Οι τιμές του ιξώδους που παρουσιάζουν είναι αρκετά χαμηλές. Μόνο μετά από την ωρίμανση τους στους 230°C τα ρευστά (εκτός του A2) είναι κατάλληλα για βιομηχανική εφαρμογή μιας και το ιξώδες τους είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων σύμφωνα με το A.P.I 13A. Παρόλα αυτά τέτοιες θερμοκρασίες συναντώνται σπάνια ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμίας. Συνεπώς τα συγκεκριμένα ρευστά δεν είναι κατάλληλα για βιομηχανική χρήση χωρίς χρήση προσθέτων.

6.2.2 Υπολογισμός της τάσης διολίσθησης

Ο προσδιορισμός της τάσης διολίσθησης σε πολφούς γεωτρήσεων είναι σημαντικός διότι μέσω αυτού γίνεται η εκτίμηση της ικανότητας μεταφοράς θραυσμάτων του πολφού από τον πυθμένα της γεώτρησης στη επιφάνεια. Συνδέεται με τις ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων του πολφού μεταξύ τους και συγκεκριμένα με τις δυνάμεις Van der Waals. Ως μέγεθος παρατηρείται μόνο στα ρεολογικά μοντέλα Herschel&Buckley και Bingham Plastic. Για το μοντέλο Power Law, ο δείκτης συνάφειας (K) είναι αντίστοιχο μέγεθος με την τάση διολίσθησης (Darley and Gray, 1988). Επιπλέον, υψηλές τιμές της τάσης διολίσθησης σε ένα ρευστό υποδηλώνουν αυξημένη καθαριστική ικανότητα, καθώς η ικανότητα μεταφοράς τεμαχιδίων του πολφού αυξάνεται (Makwashi and Ahmed, 2016). Ανάλογα με τη διάμετρο της γεώτρησης θα πρέπει να γίνεται κατάλληλη επιλογή του πολφού βάσει της τάσης διολίσθησης του. Για μεγαλύτερες διαμέτρους απαιτούνται μεγαλύτερες τιμές της τάσης διολίσθησης.

Το όριο διαρροής στο πλαστικό ιξώδες ορίζεται ως ο λόγος της τάσης διολίσθησης προς το πλαστικό ιξώδες (YP/PV). Αποτελεί ένδειξη για την ψευδοπλαστική συμπεριφορά του πολφού

(Darley and Gray, 1988). Αυξημένη τιμή του λόγου αυτού καταδεικνύει ισχυρότερη ψευδοπλαστική συμπεριφορά του πολφού.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα της τάσης διολίσθησης και του ορίου υδαρότητας στο πλαστικό ιξώδες για τα υπό μελέτη δείγματα. Όπως αναφέρθηκε η τάση διολίσθησης έχει νόημα μόνο για τα μοντέλα Herschel&Buckley και Bingham Plastic. Σύμφωνα με τη ρεολογικά αποτελέσματα κανένα δείγμα δεν χαρακτηρίζεται ως ρευστό Herschel & Buckley.

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα τάσης διολίσθησης και ορίου διαρροής στο πλαστικό ιξώδες, δειγμάτων.

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)	Τάση διολίσθησης (lb/100 ft ²)	YP/PV	Ρεολογικό μοντέλο
CaBen	25	1.95	2.01	Bingham
201	100	1.95	0.50	Bingham
CaBen	100	0.98	0.25	Bingham
A2	176	1.96	2.00	Bingham
368	176	1.95	0.28	Bingham
CaBen	176	1.96	0.18	Bingham
201	230	36.19	9.23	Bingham
368	230	33.26	4.86	Bingham
CaBen	230	34.24	-	Bingham

Από το παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η τιμή της τάσης διολίσθησης και το όριο διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες των δειγμάτων έχουν ευρεία διακύμανση. Υψηλότερες τιμές και των δύο παραμέτρων παρατηρούνται μόνο κατά τη μέγιστη θερμοκρασία γήρανσης (230 °C), σε όλα τα δείγματα. Στο δείγμα CaBen σε θερμοκρασία 230 °C δεν ορίζεται ο λόγος YP/PV, διότι το πλαστικό ιξώδες έχει τιμή ίση με το μηδέν. Σύμφωνα με το A.P.I. η μέγιστη τιμή του λόγου YP/YV για αιωρήματα μπεντονίτη που έχουν υποστεί αλκαλική ενεργοποίηση δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή έξι (6). Παρατηρείται λοιπόν ότι οι τιμές των δειγμάτων είναι εντός των επιτρεπτών ορίων, πέρα από την τιμή που παρουσιάζει το δείγμα 201 στους 230 °C.

Ο παραπάνω πίνακας επιβεβαιώνει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται και αύξηση στην τάση διολίσθησης. Τέλος παρόμοια αύξηση στην τάση διολίσθησης παρατηρείται κατά τη μόλυνση του πολφού με άλατα, διοξείδιο του άνθρακα και με την υπερβολική προσθήκη καυστικής σόδας κατά την αλκαλική ενεργοποίηση του δείγματος.

6.3 Αποτελέσματα διηθητικών ικανοτήτων

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στατική διήθηση των αιωρημάτων σε φιλτρόπρεσσα. Συγκεκριμένα, μετρούμενα μεγέθη είναι ο όγκος απώλειας διηθήματος και το πάχος του υμενίου που σχηματίστηκε στον πυθμένα της φιλτρόπρεσσας (διηθητικό χαρτί) μετά την ολοκλήρωση της στατικής διήθησης.

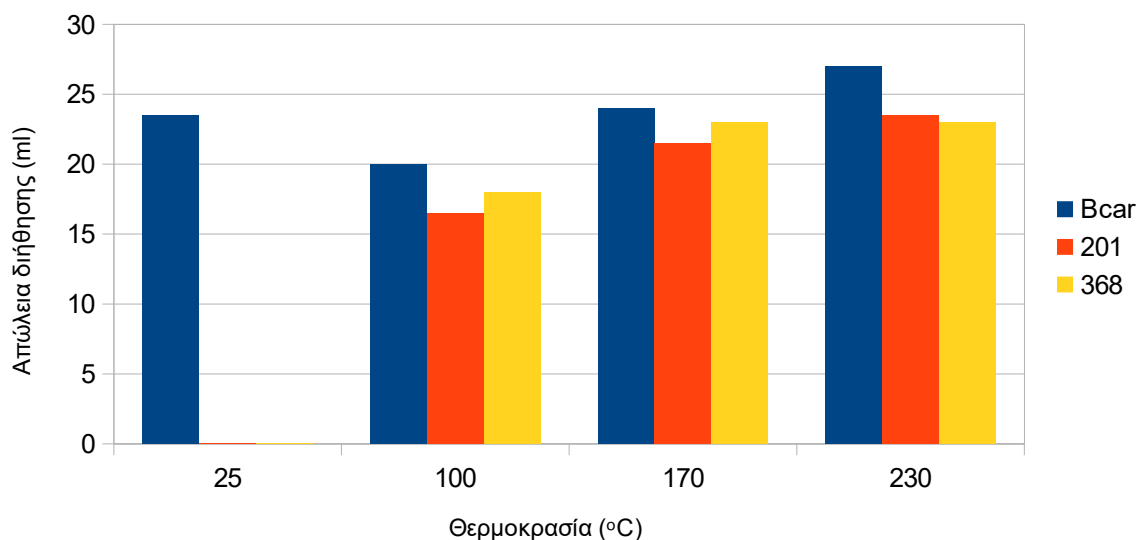
6.3.1 Μετρήσεις απώλειας διήθησης

Για τον υπολογισμό της απώλειας διήθησης ακολουθήθηκαν τα πρότυπα του A.P.I. Οι μετρήσεις λήφθηκαν σε απλή φιλτρόπρεσσα. Όπως αναφέρθηκε και στο 4ο κεφάλαιο, η συγκεκριμένη πειραματική μέθοδος είναι ποιοτική, μιας και δεν προσομοιάζει τις συνθήκες που επικρατούν στη γεώτρηση. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία παρουσιάζονται στο ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.5: Απώλεια διήθησης των πολφών των δειγμάτων στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)			
	25	100	176	230
Απώλεια διηθήματος (ml)				
A2	-	130	-	-
201	-	16,5	21,5	23,5
368	-	18	23	23
CaBen	23,5	20	24,5	27

Απώλεια διήθησης συναρτήσει θερμοκρασίας



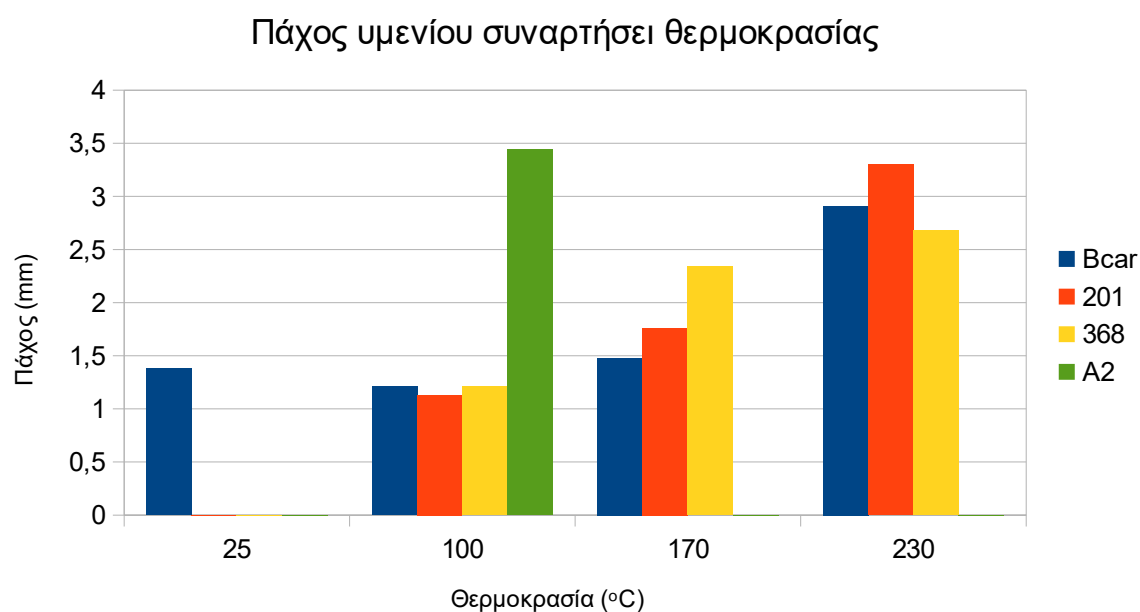
Διάγραμμα 6.8: Απώλεια διήθησης των πολφών των δειγμάτων στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.

Τα δείγματα A2, 201 και 368 στους 25°C είναι αρκετά λεπτόρρευστα, για το λόγο αυτό δεν έγινε μέτρηση της απώλειας διήθησης τους. Το δείγμα A2 στους 100°C είχε αποβαλλόμενο όγκο ίσο με 130 ml, έτσι διακόπηκε η μελέτη των διηθητικών ικανοτήτων του, μιας και ο συγκεκριμένος όγκος είναι αρκετά πάνω από τα επιτρεπτά όρια του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου. Κατά την πειραματική διαδικασία έντονη απώλεια ρευστού παρατηρήθηκε έως τα 10 πρώτα λεπτά της διήθησης, ενώ με την πάροδο του χρόνου ο ρυθμός απώλειας διηθήματος μειώνεται. Αναλυτικότερα τα διαγράμματα απώλειας διηθήματος ως προς τον χρόνο παρατίθενται στο παράρτημα Β.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται και αύξηση στην απώλεια του ρευστού. Σύμφωνα με το A.P.I. η επιτρεπόμενη απώλεια ρευστού για αλκαλικά ενεργοποιημένους μπεντονίτες είναι 16ml, για συνολικό χρόνο διήθησης 30min σε απλή φιλτρόπρεσσα. Κανένα από τα υπό μελέτη δείγματα δεν κατάλληλο για βιομηχανική χρήση αυτούσιο. Για βιομηχανική χρήση θα πρέπει να προστεθούν στον πολφό υλικά (πχ. λιγνίτης) τα οποία να βελτιώνουν τις διηθητικές ικανότητες του.

Πίνακας 6.6: Πάχος υμενίων στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης.

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)			
	25	100	176	230
Πάχος υμενίου (mm)				
A2	-	3,44	-	-
201	-	1,13	1,76	3,30
368	-	1,21	2,34	2,68
CaBen	1,38	1,21	1,48	2,91



Διάγραμμα 6.9: Πάχος υμενίων στις διάφορες θερμοκρασίες ωρίμανσης

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται και αύξηση στο πάχος του υμενίου που σχηματίζεται κατά τη στατική διήθηση. Κανένα από τα δείγματα δεν εμφάνισε πάχος μεγαλύτερο από 3,5mm.

6.4 Μέτρηση αποδοτικότητας μεθόδων ενεργοποίησης

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο μέσω των ρεολογικών και διηθητικών μετρήσεων (μέτρηση ιξώδους, απώλεια διήθησης, πάχος υμενίου), θα προσδιοριστεί ποιοτικά η βέλτιστη μέθοδος αλκαλικής ενεργοποίησης των δειγμάτων. Βάσει των πειραματικών μετρήσεων συγκρίνεται η μέθοδος της βιομηχανικής ενεργοποίησης με την ενεργοποίηση κατά την ενυδάτωση των δειγμάτων. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις συγκεκριμένες μετρήσεις φέρουν τη σήμανση FB και προέρχονται από τη Μήλο. Οι παρασκευασθέντες πολφοί έχουν συγκέντρωση σε στερεά 6,42% w/w, η ενεργοποίησή τους γίνεται με διττανθρακικό νάτριο σε συγκέντρωση 4%w/w και στις δύο μεθόδους. Ακολουθεί πίνακας με το φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες κάθε δείγματος σε θερμοκρασία 25 °C.

Πίνακας 6.7: Διαφορές στο φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες ανάλογα με τη μέθοδο ενεργοποίησης.

Δείγμα	Ρεολογική παράμετρος	25 (°C)	25 (°C)	Ρεολογική παράμετρος	Δείγμα
Fb 68/17	AV(cP)	1,96	2,21	AV(cP)	Fb 68/17 _(βιομ)
	PV(cP)	1,95	0,49	PV(cP)	
Fb 75/14	AV(cP)	3,18	1,96	AV(cP)	Fb 75/14 _(βιομ)
	PV(cP)	4,41	0	PV(cP)	
Fb75/16	AV(cP)	1,47	0,98	AV(cP)	Fb75/16 _(βιομ)
	PV(cP)	0,98	0,98	PV(cP)	
Fb 85/25	AV(cP)	3,43	4,16	AV(cP)	Fb 85/25 _(βιομ)
	PV(cP)	3,92	1,47	PV(cP)	

Τα δείγματα της δεξιάς στήλης έχουν ενεργοποιηθεί με τον τρόπο που χρησιμοποιεί η βιομηχανία, ενώ τα δείγματα της αριστερής στήλης ενεργοποιήθηκαν κατά την ενυδάτωση τους. Παρατηρείται ευδιάκριτα το γεγονός ότι τα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν κατά την ενυδάτωση τους, παρουσιάζουν καλύτερες τιμές των ρεολογικών τους παραμέτρων. Αναλυτικότερα σε όλα τα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν κατά την ενυδάτωση τους, εμφανίζουν αρκετά αυξημένο πλαστικό ιξώδες, ενώ το φαινόμενο ιξώδες εμφανίζει παραπλήσιες τιμές και στις δύο μεθόδους, εκτός από το δείγμα FB75/14 όπου με την μέθοδο ενεργοποίησης κατά την ενυδάτωση του εμφανίζεται αυξημένο.

Στη συνέχεια ακολουθεί ο πίνακας με τα πειραματικά αποτελέσματα όπως προέκυψαν από την απώλεια διήθησης των δειγμάτων. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν 250ml από το κάθε δείγμα ώστε να προσδιοριστεί η απώλεια διήθησης του σε απλή φιλτρόπρεσσα για πίεση 6.9 atm (100psi), με συνολική χρονική διάρκεια 30min όπως ορίζουν τα πρότυπα του A.P.I. 13A.

Πίνακας 6.8: Διαφορές στην απώλεια διήθησης και στο πάχος υμενίου ανάλογα με τη μέθοδο ενεργοποίησης.

Δείγμα	Πάχος υμενίου (mm)	Απώλεια διήθησης (ml)	Απώλεια διήθησης (ml)	Πάχος υμενίου(mm)	Δείγμα
Fb 68/17	2,61	9	11,5	1,68	Fb 68/17 _(βιομ)
Fb 75/14	1,96	10	9,5	1,90	Fb 75/14 _(βιομ)
Fb 75/16	2,34	13,5	12,5	2,44	Fb75/16 _(βιομ)
Fb 85/25	2,30	8,5	8	2,37	Fb 85/25 _(βιομ)

Κατά τη στατική διήθηση των δειγμάτων δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στον αποβαλλόμενο όγκο ρευστού, οι τιμές και των δύο μεθόδων είναι παραπλήσιες με εξαίρεση το δείγμα FB 68/17. Παρόλα αυτά ο τρόπος ενεργοποίησης δεν φαίνεται να επηρεάζει την απώλεια διηθήματος και το πάχος υμενίου που σχηματίζεται στα τοιχώματα της γεώτρησης.

Από τα παραπάνω δεδομένα γίνεται αντιληπτό το γεγονός ότι η αλκαλική ενεργοποίηση κατά την ενυδάτωση των πολφών δίνει καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες στο ρευστό, έναντι της μεθόδου που χρησιμοποιεί η βιομηχανία. Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να ερμηνευτεί βάσει της ποσότητας νερού που χρησιμοποιείται. Με μεγαλύτερη ποσότητα νερού τα μόρια του διττανθρακικού νατρίου αναμειγνύονται καλύτερα στη ρευστή φάση. Με την ομογενοποίηση του διττανθρακικού νατρίου το λειοτριβημένο υλικό δύναται να ενεργοποιηθεί καλύτερα. Παρόλα αυτά η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου για μεγάλες ποσότητες λειοτριβημένου υλικού είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά ασύμφορη από τη βιομηχανία, για το λόγο αυτό δεν γίνεται χρήση της.

Κεφάλαιο 7° Συμπεράσματα- Προτάσεις βελτίωσης χαρακτηρισμού

7.1 Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία ρεολογικών προφίλ πολφών μπεντονίτη υπό την επίδραση της θερμοκρασίας ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $230\text{ }^{\circ}\text{C}$). Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογικός προσδιορισμός (XRD, XRF) των δειγμάτων, με σκοπό τη συσχέτιση της σύστασης τους και των ρεολογικών-διηθητικών ιδιοτήτων τους. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο και υποβλήθηκαν σε δυναμική γήρανση. Οι προδιαγραφές που ορίζει το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου εφαρμόστηκαν σε όλες τις διαδικασίες, με τη μόνη διαφοροποίηση την περιεκτικότητα του πολφού σε μπεντονίτη από 6,42% w/w σε 5% w/w. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους μετρήθηκαν σε ιξωδόμετρο τύπου couette για εύρος ρυθμού διάτμησης από 1021 sec^{-1} έως και 5 sec^{-1} . Για τη μέτρηση των διηθητικών ικανοτήτων των ρευστών έγινε χρήση της απλής φιλτρόπρεσας. Τέλος προσδιορίστηκε ποιοτικά η βέλτιστη μέθοδος αλκαλικής ενεργοποίησής του μπεντονιτικών δειγμάτων, με σύγκριση των ρεολογικών και διηθητικών πειραματικών αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων. Στον συγκεκριμένο προσδιορισμό οι πολφοί συμμορφώνονται με την περιεκτικότητα σε στερεά που ορίζει το A.P.I. (6,42 % w/w).

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, όπως προέκυψε από τις αναλυτικές μεθόδους είναι παραπλήσια. Διαφορά παρατηρήθηκε στο δείγμα A2, το οποίο παρουσιάζει σε μικρές αλλά ουσιαστικές ποσότητες ορυκτά του σιδήρου που δεν εμφανίζονται στα υπόλοιπα δείγματα. Όλα τα δείγματα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε σμεκτίτη (έως και 93%).

Αυτά οι υπό μελέτη πολφοί μπορούν να καταταχθούν ως λεπτόρρευστοι και ως παχύρρευστοι. Στους παχύρρευστους πολφούς ανήκουν οι πολφοί των δειγμάτων 201, 368 και CaBen σε θερμοκρασία γήρανσης 230°C . Τα υπόλοιπα δείγματα κατατάσσονται ως λεπτόρρευστα. Βάσει του προγράμματος 'Best Fitting', η πλειοψηφία των ρευστών εμφανίζει συμπεριφορά σύμφωνα με το μοντέλο Bingham Plastic, ενώ μόλις δύο δείγματα εμφανίζουν συμπεριφορά του μοντέλου Power Law.

Από τα ρεογράμματα παρατηρείται ότι, με αύξηση της θερμοκρασίας το φαινόμενο ιξώδες των ρευστών σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης επηρεάζεται λιγότερο από ότι σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, αυτό μπορεί να οφείλεται στην δομή του πηκτώματος που δημιουργούν οι πολφοί μπεντονίτη σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Μακροσκοπικά παρατηρήθηκε ότι για υψηλούς ρυθμούς διάτμησης η δομή του πηκτώματος καταστρέφεται. Παράξενο είναι το γεγονός ότι το φαινόμενο ιξώδες σε όλα τα δείγματα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης, η συγκεκριμένη αύξηση μπορεί να οφείλεται στην μεγαλύτερη διασπορά των στερεών σωματιδίων κατά τις συγκεκριμένες συνθήκες. Ασυνηθιστο είναι το γεγονός ότι κατά τη γήρανση των πολφών σε υψηλές θερμοκρασίες δεν παρατηρείται η κατάρρευση του ρευστού.

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τα ρεολογικά αποτελέσματα που επέδειξε η πλειοψηφία των δειγμάτων, οι πολφοί χαρακτηρίζονται ως ακατάλληλοι για βιομηχανική εφαρμογή. Αυτό συμβαίνει διότι τα ρευστά εμφάνισαν χαμηλό ιξώδες και μεγάλη απώλεια διήθησης. Συνεπώς για την εφαρμογή τους σε γεωτρήσεις χρειάζονται πρόσθετα χημικά για την αύξηση της τιμής του ιξώδους τους και για την μείωση της απώλειας όγκου διηθήματος.

Τέλος, από τις ρεολογικές- διηθητικές μετρήσεις των δειγμάτων FB, προέκυψε ότι η αποδοτικότερη μέθοδος ενεργοποίησης είναι αυτή που λαμβάνει χώρα κατά την ενυδάτωση των δειγμάτων. Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη ενεργοποίηση είναι αρκετά δύσκολο να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα διότι ο όγκος νερού που απαιτείται είναι μεγάλος και χρειάζεται νέες εγκαταστάσεις για την ολοκλήρωση της ενεργοποίησης. Επίσης, η μεταφορά του ενεργοποιημένου υλικού είναι δύσκολη μιας και ο όγκος του πολλαπλασιάζεται

Προτάσεις

Για τον βέλτιστο προσδιορισμό των ρεολογικών και διηθητικών ικανοτήτων των δειγμάτων, οι συνθήκες μέτρησης θα πρέπει να προσομοιάζουν τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της γεώτρησης. Η συγκέντρωση των στερεών του πολφού χρειάζεται να είναι σύμφωνα με τα πρότυπα του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου, για τους λόγους αυτούς προτείνεται:

- Μέτρηση του ιξώδους των δειγμάτων σε ιξωδόμετρο κλειστού τύπου, για την προσομοίωση της θερμοκρασίας διάτρησης.
- Μέτρηση διηθητικών ικανοτήτων σε φιλτρόπρεσσα υψηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων (HPHT), για την προσομοίωση των συνθηκών της γεώτρησης.
- Παρασκευή πολφών με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργιλικά στερεά και εφαρμογή εκ νέου των διαδικασιών για τη σύγκριση με τα υφιστάμενα ρεολογικά αποτελέσματα.

Επιπλέον για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων προτείνεται:

- Μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (scanning electron microscope) ώστε να διαπιστωθεί το σχήμα της επιφάνειάς των κρυστάλλων του σμεκτίτη και να γίνει σύνδεση με τις ρεολογικές ιδιότητες που παρουσιάζει το κάθε δείγμα
- Μέτρηση pH
- Μέτρηση του επιφανειακού φορτίου

Τέλος, για την πληρέστερη κατανόηση της ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων, απαραίτητος είναι και ο αναλυτικός έλεγχος της θιξοτροπικής συμπεριφοράς τους.

Βιβλιογραφία

➤ Ελληνική Βιβλιογραφία

Αθανασάκης Ν. 'Ρεολογικές ιδιότητες πολφών μαγνησιούχων μπεντονιτών και σεπιολίθων σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών', Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης 2019.

Αντωναράς Α., *Χαρακτηρισμός σμεκτιτών σε εμπορικούς μπεντονίτες*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης 2015.

Αυλωνίτης, Σ.Α., & Αυλωνίτης Δ.Α. *Μηχανική των ρευστών*, 2006.

Γκουδούλας Θ. 'Ρεολογία και ευστάθεια πυκνών αιωρημάτων λιγνίτη-νερού, 2003.

Eby G.N. *Αρχές περιβαλλοντικής γεωχημείας*. Κωσταράκη, 2012.

Θεοδωρίκας Σ., *Ορυκτολογία Πετρολογία*. Θεσσαλονίκη, 2013.

Κελεσίδης Β., *Αβαθείς και ειδικές γεωτρήσεις*, 2012.

Κωστάκης Γ., *Γενική Ορυκτολογία*, 2005.

Κωστάκης Γ., *Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών*. Χανιά, 2003.

Λύτρα Σ., 'Ρεολογικές ιδιότητες πολφών μπεντονίτη μετά από ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες', Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης 2016.

Μακρή Π., 'Κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών σε μπεντονίτες της νήσου Μήλου και επίδραση του σε φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών', Πολυτεχνείο Κρήτης Διδακτορική διατριβή 2011.

Μιχαλάκης Α., 'Χρήση Ελληνικού λιγνίτη για τη ρύθμιση των ρεολογικών και διηθητικών χαρακτηριστικών των πολφών γεωτρήσεων', Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης 2004.

Νικητάκη Ο., 'Επίδραση αλκαλικού περιβάλλοντος στην κρυσταλλική δομή και τις φυσικές ιδιότητες του μπεντονίτη της Μήλου', Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης 2004.

Φυτίκας Μ. & Ανδρίτσος Ν., *Γεωθερμία*. Εκδόσεις Τζιόλας, 2016.

Χρηστίδης Γ., 'Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών. Μπεντονίτης'. Χανιά, 2010.

➤ Διεθνής

Al-Malki N., Peyman P., Hamoud A, & Abdo J. 'Controlling Bentonite-Based Drilling Mud Properties Using Sepiolite Nanoparticles.' *PETROLEUM EXPLORATION AND DEVELOPMENT* 43, no. 4 2016.

Arjmand Y., Latifi B., & Dehvedar M. 'An Overview on Mud Filtration in Oil Wells and Its Relations.' Iran Tehran, 2017.

A.S.M.E. *Drilling Fluids Processing Handbook*. 1st ed. Elsevier, 2004.

Barnes G. *Εδαφομηχανική Αρχές Και Εφαρμογές*. 3rd ed. Κλειδάριθμος, 2010.

- Bergaya, F., & Vayer M. 'CEC of Clays: Measurement by Adsorption of a Copper Ethylenediamine Complex'. *Elsevier B.V.*, 1995.
- R. Bland, G. Mullen, and Y. Gonzalez. 'HTHP Drilling Fluid Challenges'. *Paper SPE 103731 at IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition.*, 2006.
- B.J. Briscoe, P.F. Luckhman, and S.R. Ren. 'The Properties of Drilling Muds at High Pressures and High Temperatures.', 1994.
- D.L. Carter, M.D. Heilman, and C.L. Gonzalez. 'Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals'. *The Williams & Wilkins Co.*, 1965.
- S. Chakraborty, S. Rajatendu, D. Saikat, R. Mukhopadhyay, S. Bandyopadhyay, Mangala J. and Suresh C.A. 'Synthesis and Characterization of Styrene Butadiene Rubber—Bentonite Clay Nanocomposites'. *Society of Plastics Engineers*, 2009.
- Christidis G. E., Blum A.E., and Eberl D.D. 'Influence of Layer Charge and Charge Distribution of Smectites on the Flow Behaviour and Swelling of Bentonites'. *Applied Clay Science* 34 2006.
- Christidis G. E., and Huff W. D. 'Geological Aspects and Genesis of Bentonites'. *ELEMENTS* 5 2009.
- Christidis G. E., and Scott P.W.. 'Laboratory Evaluation of Bentonites'. *Industrial Minerals*, 1993.
- Christidis G. E. 'Industrial Clays'. *European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain&Ireland* Vol. 9 (2011).
- Christidis G. E., Zhang J.R., Xu M.D. and Zhou C.H. 'Clay Minerals in Drilling Fluids: Functions and Challenges'. *The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*, 2020.
- Clem A. & Doehler R. 'Industrial Application of Bentonites', 1961.
- Darley, H.C.H. & Gray G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 5th ed., 1988.
- Fisk, J.V. & Jamison D.E. 'Physical Properties of Drilling Fluids at High Temperatures and Pressures'. *SPE Drilling Engineering*, 1989.
- 'Gel Strength', https://glossary.oilfield.slb.com/en/terms/g/gel_strength.
- Grim R.E. & Guven N. *Bentonites-Geology, Mineralogy, Properties, and Uses*. N.Y.: Elsevier, 1987.
- Heriot-Watt University. *Drilling Engineering*.
- Herzhaft B., Peysson Y., Isambourg P., Delepoulle A., and Toure A. 'Rheological Properties of Drilling Muds in Deep Offshore Conditions'. *SPE/IADC Drilling Conference*, 2001.
- Heuze T., Leblond J. and Jean Bergheau. 'Benchmark Tests Based on the Couette Viscometer—I: Laminar Flow of Incompressible Fluids with Inertia Effects and Thermomechanical Coupling'. *Elsevier, Computers & Mathematics with Applications*, 67, no. 10, 2014
- Madsen F. T. & Vonmoos M.M. 'The Swelling Behaviour of Clays'. *Elsevier*

Science Publishers B.V., Amsterdam, Applied Clay Science, 4.

Makwashi N & Tariq A. 'Effects of Temperature and Aging on Bentonite and Sepiolite Drilling Muds', 2016.

Maxey J. 'Viscosity and Gel Structure: The Unseen Results of Their Manipulation'. *American Association of Drilling Engineers*, 2011.

Mewis J. & Wagner N. J. 'Thixotropy'. *Elsevier*, 2008.

Miska Z., Robert F. and Mitchell Z. *Fundamentals of Drilling Engineering*. SPE Textbook, 2011.

Neaman A. & Singer A. 'Rheology of Mixed Palygorskite-Montmorillonite Suspensions.' *Clays and Clay Minerals* 48, no. 6, 2000.

Odom, I. E. 'Smectite Clay Minerals: Properties and Uses'. *American Colloid Company*, 1984.

Ogiriki S., Ndienye E. and Okologume W. 'Effect of Aging on Water Based Muds'. *International Journal of Engineering and Modern Technology*, December 2017.

Pecsok, Shields, Cairns, and McWilliam. *Σύγχρονες Μέθοδοι Στη Χημική Ανάλυση*. Vol.2. Αθήνα: Πνευματικός, 1980.

X Peng, X Mingbiao, T Zhengwu, W Zhihong, and H Ting. 'Rheological Properties and Damage-Control Mechanism of Oil-Based Drilling Fluid with Different Types of Weighting Agents'. *The Royal Society of Publishing* 5 (2018).

Prassl Wolfgang F. *Drilling Engineering*. Curtin University of Technology, 1990.

Santamarina, J.C. & Q. Liu. 'Mudcake Growth: Model and Implications'. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 162, 2018.

Sonny, I. & Anwar I. 'Formulation of Drilling Fluids for High Temperature Well Application Using Sabah Bentonite'. *JURNAL APTEK Vol. 2 No. 1*, 2010.

Temraz M. G. & Hassanien I. 'Mineralogy and Rheological Properties of Some Egyptian Bentonite for Drilling Fluids'. *Elsevier B.V., Journal of Natural Gas Science and Engineering* (2016).

Velde B. & Alain M. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.

Vipulanandan C., Mohammed. A. and Samuel, R.G. 'Fluid Loss Control in Smart Bentonite Drilling Mud Modified with Nanoclay and Quantified with Vipulanandan Fluid Loss Model.' *Offshore Technology Conference, Texas, USA*, 2018.

Vipulanandan C., Mohammed A. and Samuel R.G. 'Smart Bentonite Drilling Muds Modified with Iron Oxide Nanoparticles and Characterized Based on the Electrical Resistivity and Rheological Properties with Varying Magnetic Field Strenghts and Temperatures'. *Offshore Technology Conference, Texas, USA*, 2017.

Vryzas Z, K. Wubulikasimu, D Gerogiorgis, and V Kellesidis. 'Understanding the Temperature Effect on the Rheology of Water-Bentonite Suspensions.' *Applied Clay Science* 3 ,2016.

Watkins & Nelson. 'Measuring and Interpreting High Temperature Shear Strenghts

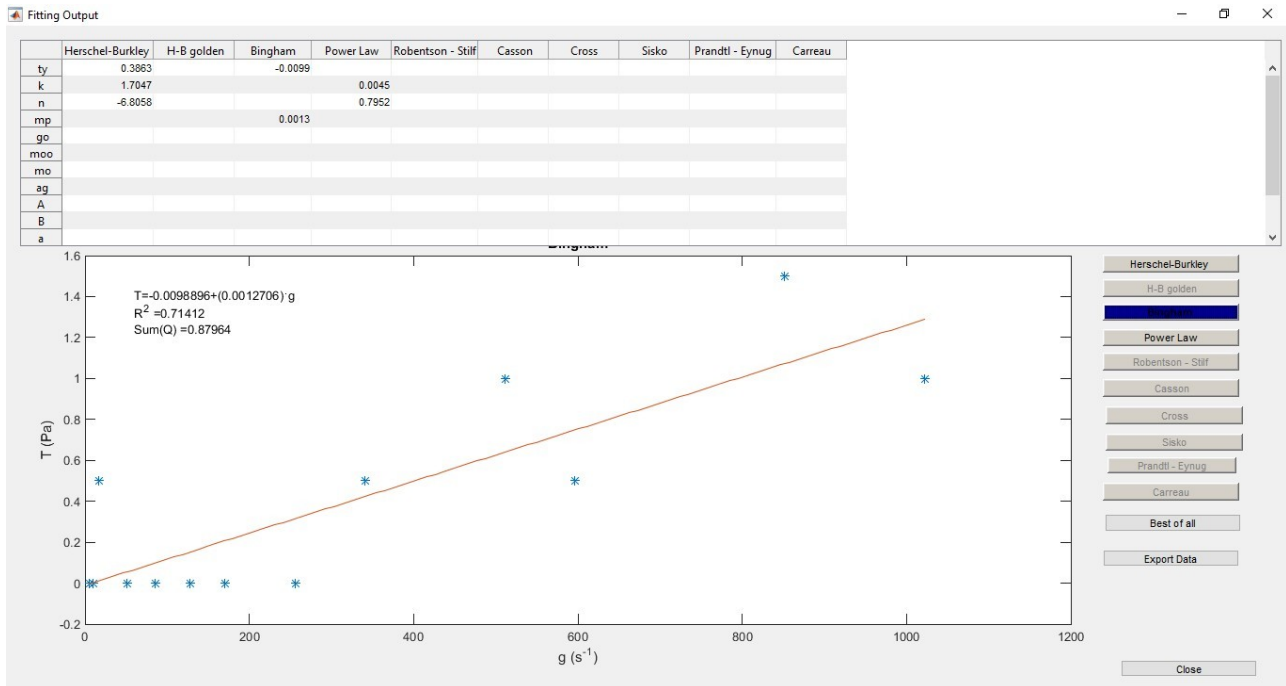
of Drilling Fluids'. AIME, PETROIEUM TRANSACTIONS, 1953.

Zhang S., Yang N., Zhuang X., Ren L., Natarajan V., Cui Z., Si H., Xin X., Ni S., and Zhan J. 'Montmorillonite Immobilized Fe/ Ni Bimetallic Prepared by Dry Insitu Hydrogen Reduction for the Degradation of 4-Chlorophenlo'. *Scientific Reports*, 2019.

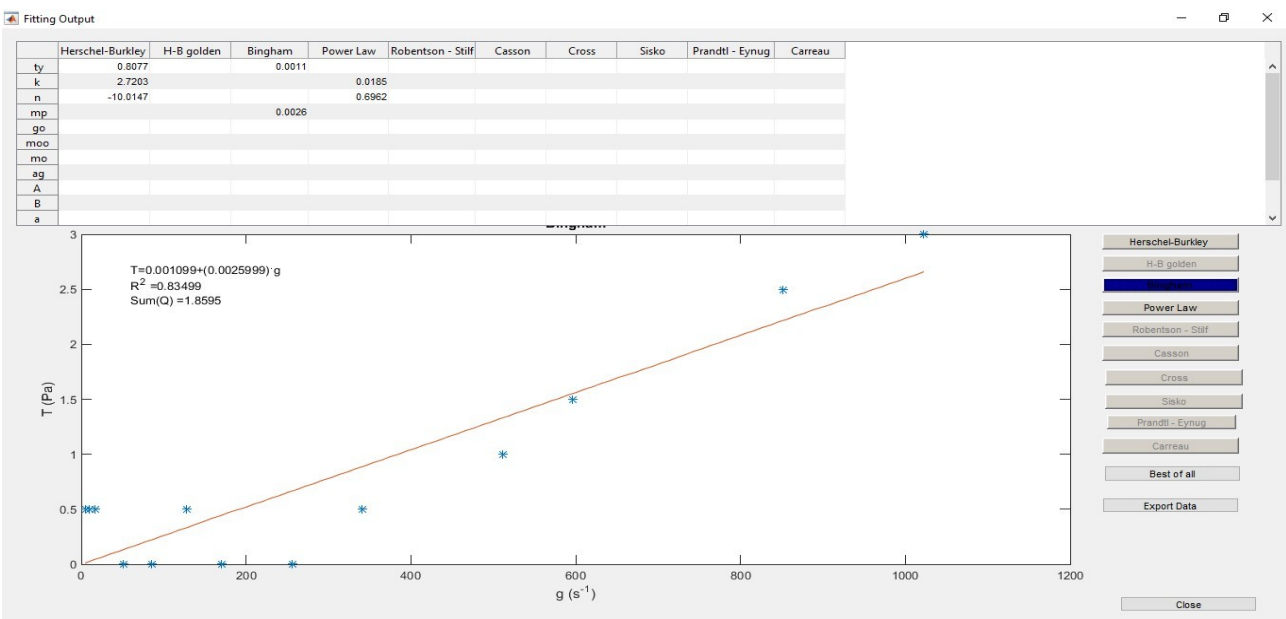
Παράρτημα Α

Ακολουθούν τα ρεολογικά μοντέλα των πειραματικών μετρήσεων, όπως προσεγγίστηκαν από το πρόγραμμα 'Best Fitting'

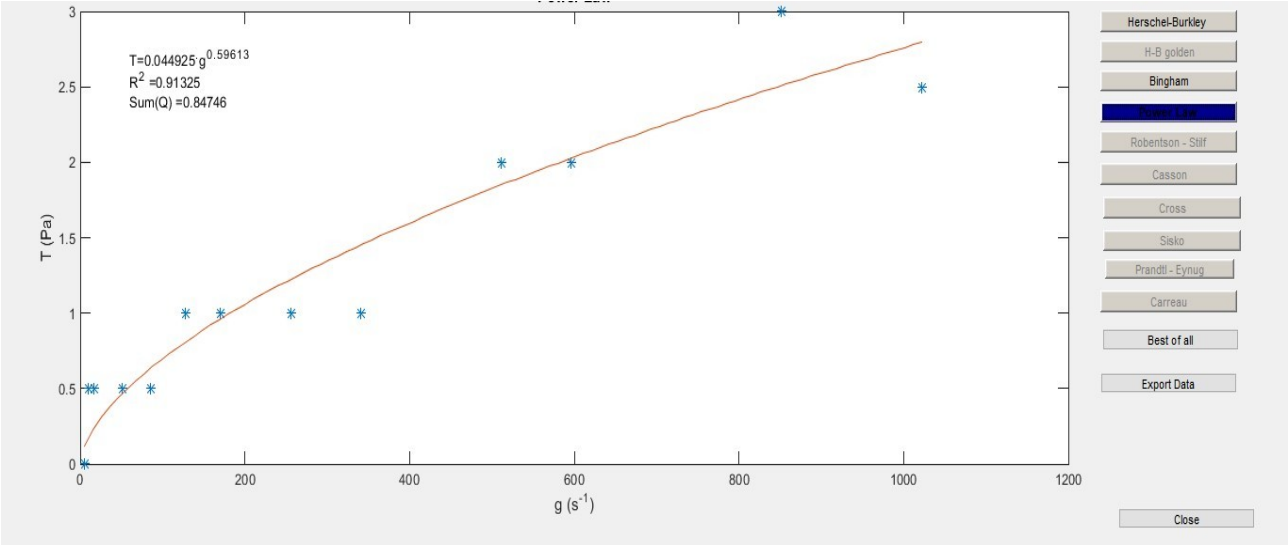
Δείγμα CaBen στους 25 °C



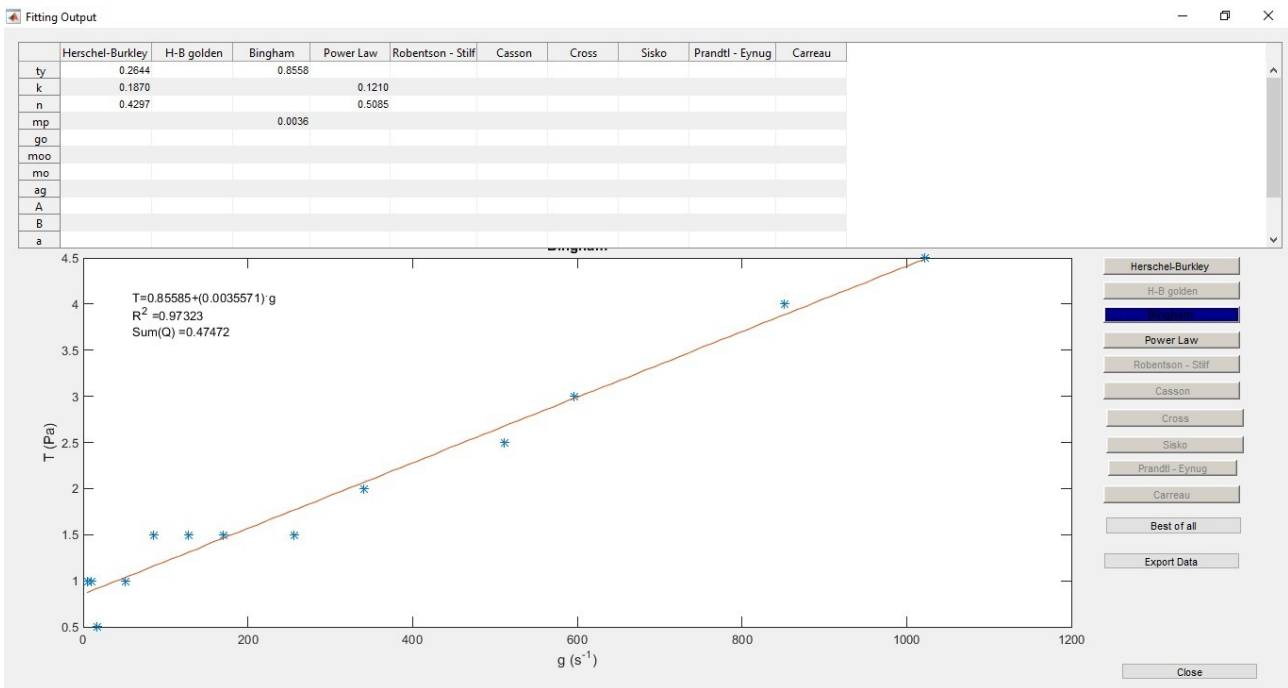
Δείγμα 201 στους 100 °C



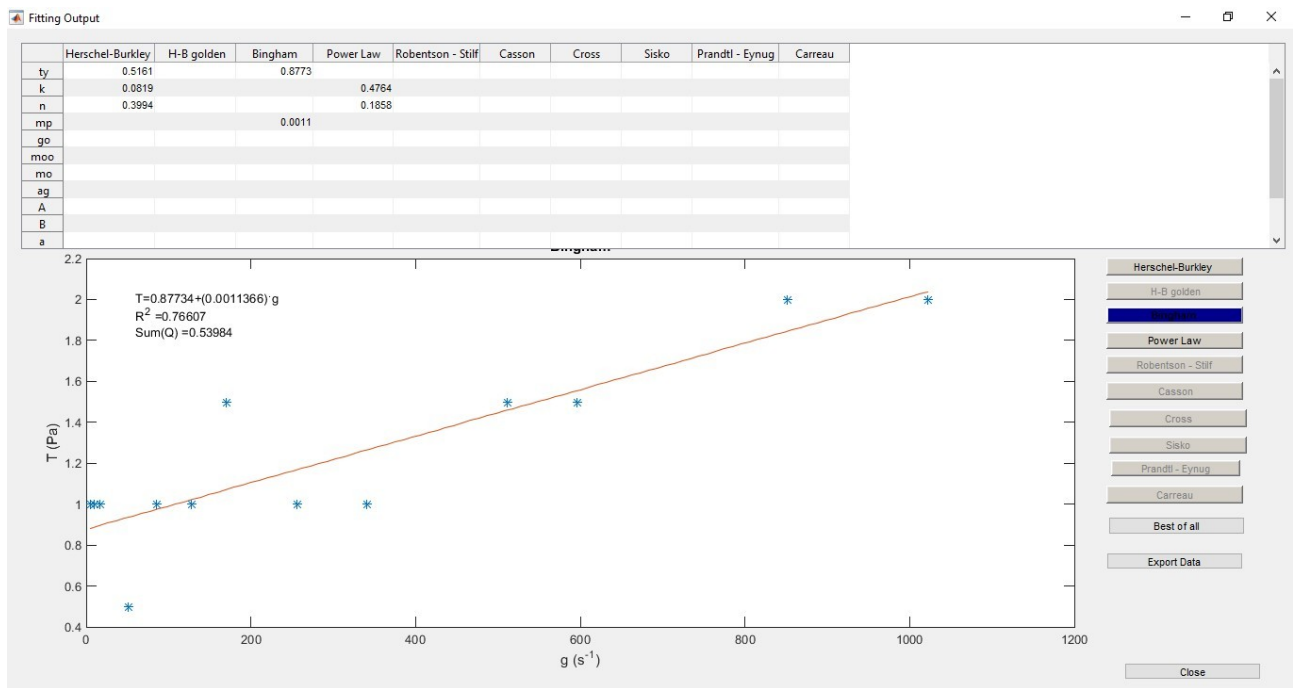
Δείγμα 368 στους 100°C



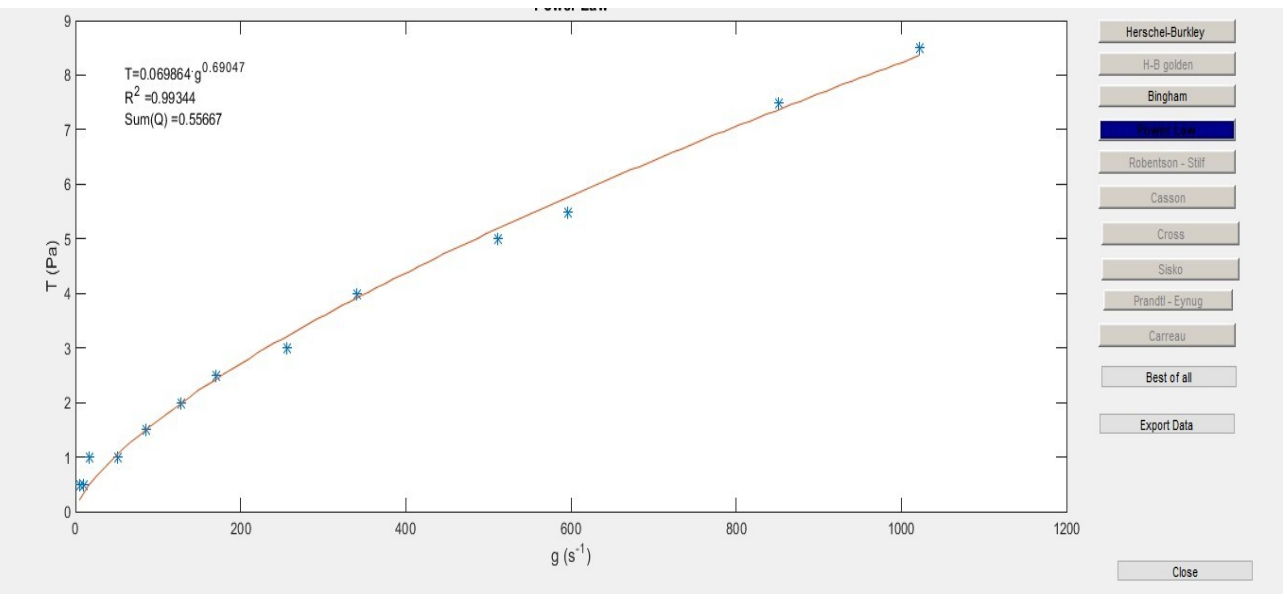
Δείγμα CaBen στους 100 °C



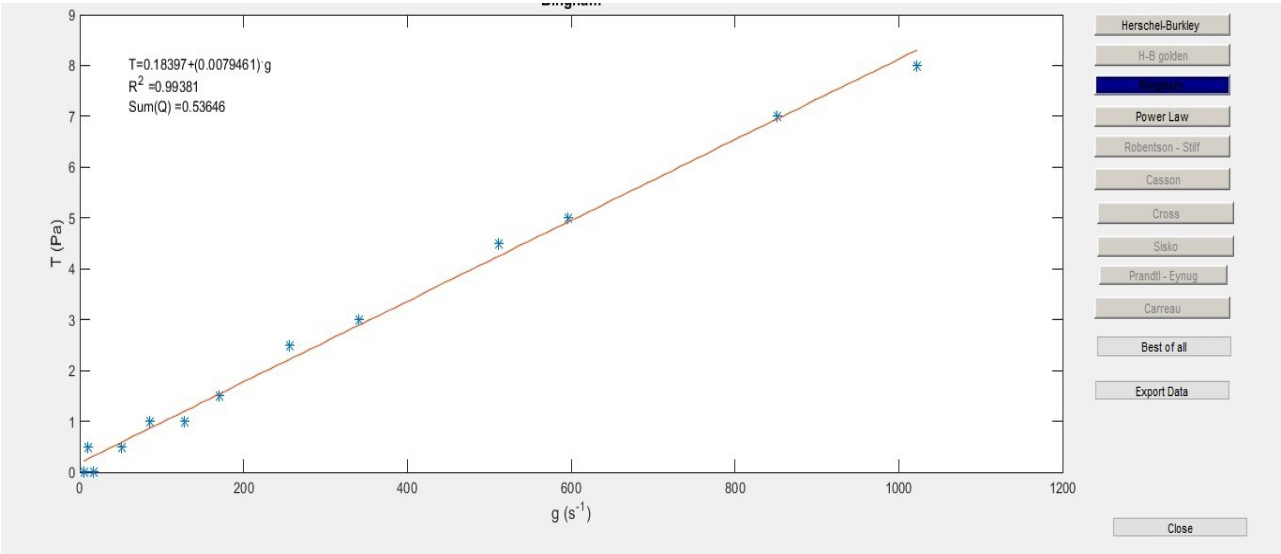
Δείγμα Α2 στους 176 °C



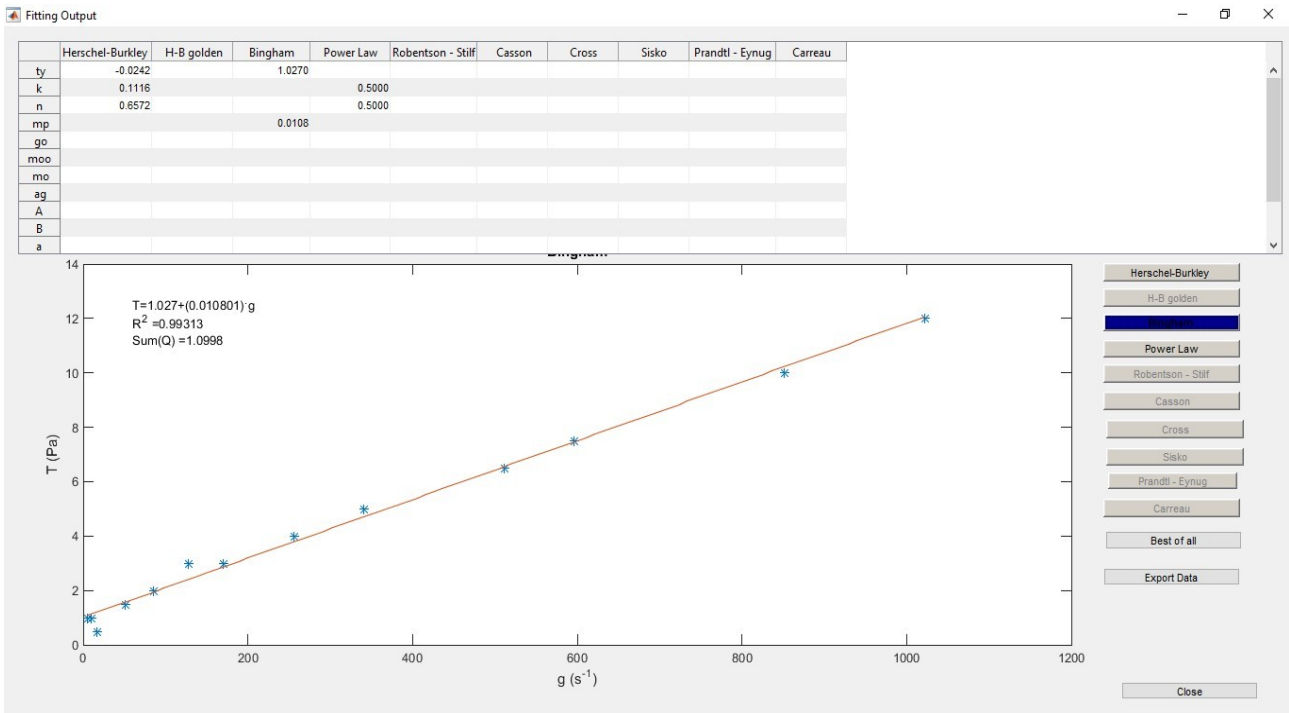
Δείγμα 201 στους 176 °C



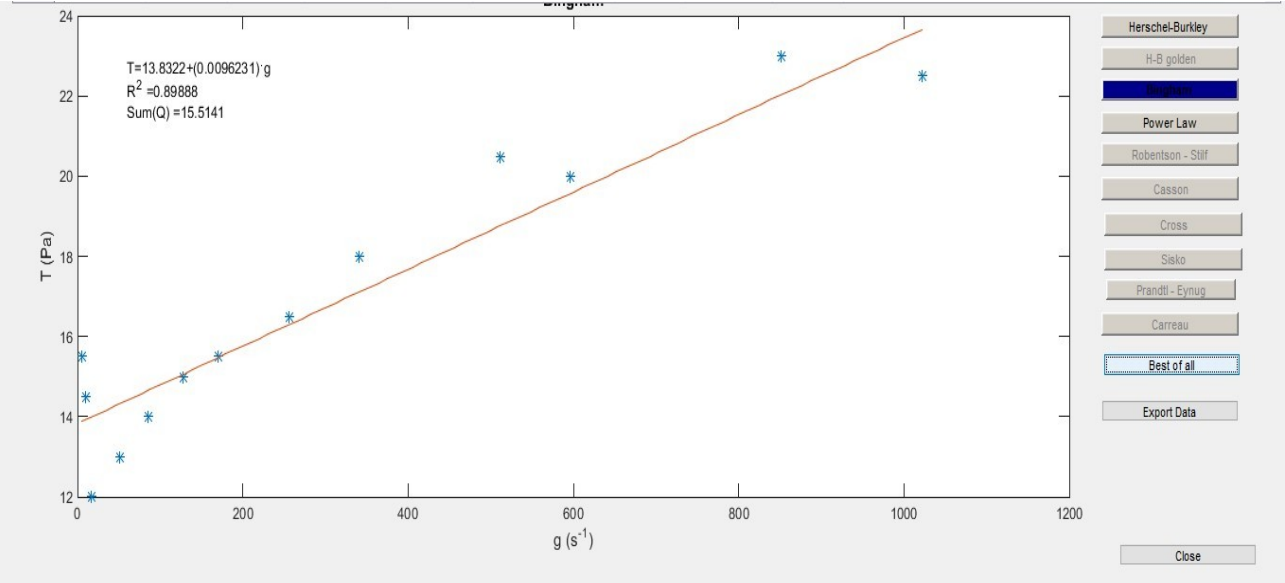
Δείγμα 368 στους 176 °C



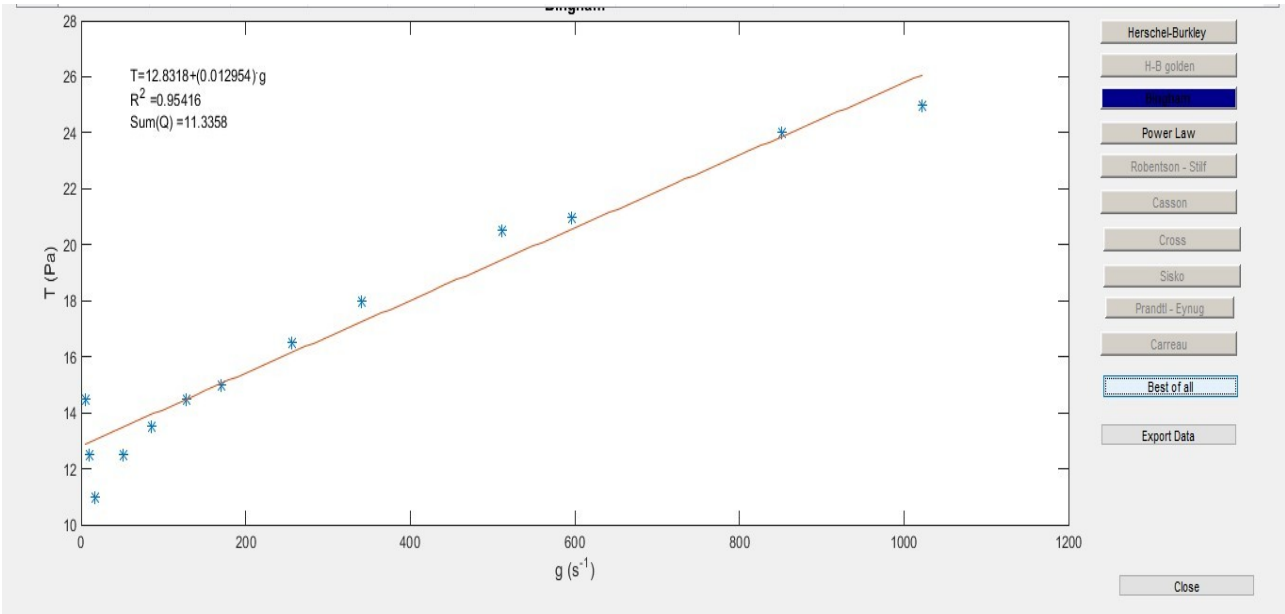
Δείγμα CaBen στους 176 °C



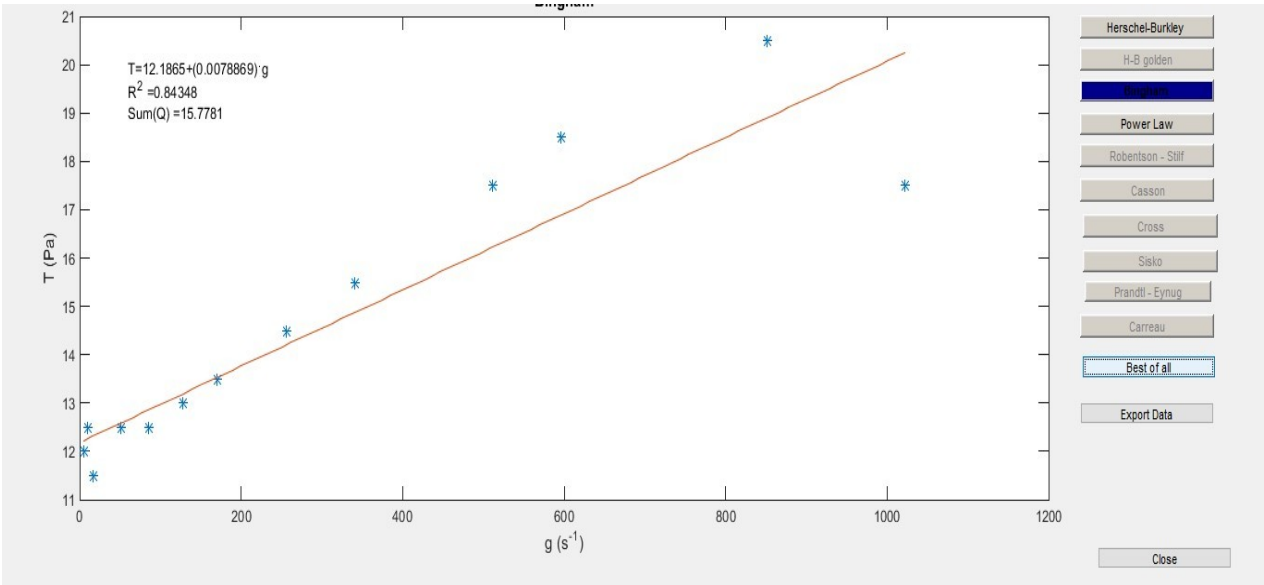
Δείγμα 201 στους 230 °C



Δείγμα 368 στους 230°C



Δείγμα CaBen στους 230°C



Παράρτημα Β

