

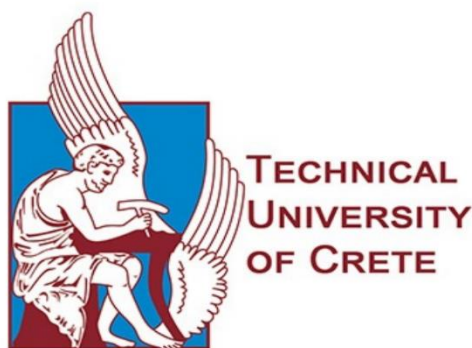
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΦΩΝ ΣΕΠΙΟΛΙΘΟΥ
ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΙΟΝΤΑ Na, K, Li, Ca, Mg ΚΑΙ Sr**

ΜΑΤΕΝΙΔΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑΘ. ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ) (ΠΟΛ. ΚΡΗΤΗΣ)

ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓ. ΓΙΩΤΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ (ΠΟΛ. ΚΡΗΤΗΣ)

ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓ. ΜΑΡΙΝΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ (ΠΑΝ. ΔΥΤ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ)

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2023

Πρόλογος

Η διεξαγωγή της πειραματικής έρευνας της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας και Ρευστομηχανικής και Τεχνικής Γεωτρήσεων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό δείγματος ελληνικού σεπιολίθου κορεσμένου με διαφορετικά ιόντα, καθώς και τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων των παρασκευασμένων πολφών σεπιολίθου έπειτα από την ενυδάτωση τους στους 25°C και τη δυναμική ωρίμανση τους στους 100°C .

Ευχαριστίες

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας μου κ. Γεώργιο Χρηστίδη για τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου μετέδωσε. Επιπλέον, θέλω να τον ευχαριστήσω για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών καθώς και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Μαρινάκη Δημήτριο για τη βοήθειά του και το χρόνο του, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο Ρευστομηχανικής και Τεχνικής Γεωτρήσεων και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γιώτη Ανδρέα για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Ροτόντο Παβλίνα και τον κ. Στρατάκη Αντώνη για την βοήθειά τους στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου που με στήριξαν και με στηρίζουν πάντα σε κάθε μου βήμα.

Περίληψη

Τα αργιλικά ορυκτά έχουν την ιδιότητα του σχηματισμού παχύρευστων πολφών λόγω του μεγέθους των κόκκων τους και της κρυσταλλικής δομής τους. Πιο συγκεκριμένα, το γεγονός ότι ο σεπιόλιθος χαρακτηρίζεται από ινώδη κρυσταλλική δομή και υψηλή προσροφητική ικανότητα, καθιστά σημαντική την μελέτη των πολφών σεπιολίθου. Η ρεολογική συμπεριφορά των πολφών αυτών διαφέρει από αυτή των νευτώνειων ρευστών. Έχει γίνει χρήση νανοσωματιδίων σεπιολίθου σε προηγούμενες μελέτες και αποδείχθηκε πως είναι ιδανικό πρόσθετο για λάσπη γεώτρησης με βάση το μπεντονίτη (Pourafshary *et al.*, 2016), γεγονός που δημιουργεί επιπλέον ενδιαφέρον για την μελέτη πολφών με βάση τον σεπιόλιθο. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός δείγματος ελληνικού σεπιολίθου, καθώς και η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς του αφού έχει προηγηθεί ο κορεσμός του με ιόντα Na, K, Li, Ca, Mg και Sr. Προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση με χρήση της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), καθώς και με τη χημική ανάλυση, με την χρήση της μεθόδου φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού διασποράς ενεργειών (ED-XRF). Για τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων δημιουργήθηκαν υδατικοί πολφοί με περιεκτικότητα στερεών 4,5% κ.β. Έπειτα ακολούθησε η ενυδατώσή τους σε θερμοκρασία 25 °C και η δυναμική γήρανση σε θερμοκρασία 100°C. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ιξώδους σε ιξωδόμετρο GRACE 3500 και η μελέτη των διηθητικών ιδιοτήτων σε φιλτρόπρεσσα χαμηλής πίεσης. Η διεξαγωγή των παραπάνω πειραμάτων ακολούθησε τα πρότυπα του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (A.P.I.13A, 2010). Με την ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών, δεν επιτεύχθηκε η πλήρης κατανόηση των μεταβολών που παρατηρήθηκαν στα ρεογράμματα, παρόλα αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βοηθητικά για μελλοντικές μελέτες.

Εισαγωγή

Σκοπός της εργασίας είναι ο προσδιορισμός των ρεολογικών και διηθητικών ιδιοτήτων των πολφών σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και Sr^{2+} . Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν συνδέονται με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού του σεπιολίθου. Επιπλέον, απαντάται το βασικό ερώτημα της καταλληλότητας της χρήσης του σεπιολίθου ως κύριο στερεό σε πολφό γεώτρησης. Τα κεφάλαια που αναπτύσσονται στην εργασία περιλαμβάνουν το θεωρητικό υπόβαθρο, την αναλυτική πειραματική διαδικασία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έλαβαν χώρα. Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά του σεπιολίθου. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στις βασικές αρχές της ρευστομηχανικής και στα ρεολογικά μοντέλα των ρευστών. Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται τα χαρακτηριστικά των γεωτρητικών πολφών καθώς και η συμβολή τους στη γεωτρητική διαδικασία. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία του χαρακτηρισμού του σεπιολίθου και των ρεολογικών πειραμάτων που εκτελέστηκαν για τους πολφούς που παρασκευάστηκαν. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού του ελληνικού σεπιολίθου. Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα ρεολογικά και διηθητικά πειράματα. Τέλος, στο έβδομο και τελευταίο κεφάλαιο γίνεται μία σύνοψη των συμπερασμάτων που προέκυψαν και δίνονται οι προτάσεις για την βελτίωση του χαρακτηρισμού των δειγμάτων.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	1
Ευχαριστίες.....	1
Περίληψη.....	2
Εισαγωγή.....	3
Κεφάλαιο 1° : Εισαγωγή στους σепιολίθους.....	9
1.1 Εισαγωγή στα αργιλικά ορυκτά.....	9
1.2 Κρυσταλλική δομή σепιολίθου.....	10
1.3 Πορώδες σепιολίθου.....	12
1.4 Περιβάλλοντα γένεσης.....	12
1.5 Εφαρμογές σепιολίθου.....	13
1.6 Κοιτάσματα σепιολίθου.....	13
Κεφάλαιο 2° : Εισαγωγή στη ρεολογία και τη ρευστομηχανική.....	15
2.1 Εισαγωγή στη μηχανική των ρευστών.....	15
2.1.2 Η σημασία του αριθμού Reynolds για τα ρευστά.....	15
2.2 Εισαγωγή στη ρεολογία των ρευστών.....	16
2.2.1 Νευτώνια ρευστά	17
2.2.2 Μη Νευτώνεια ρευστά & ρεολογικά μοντέλα.....	18
Κεφάλαιο 3° : Εισαγωγή στα γεωτρητικά ρευστά.....	25
3.1 Πολφοί και γεωτρητικά ρευστά.....	25
3.2 Η συμβολή των πολφών στη γεωτρητική διαδικασία.....	26
3.3 Γεωτρητικά ρευστά με βάση το νερό (Water Based Muds).....	26
3.4 Δημιουργία πηκτώματος (γέλης , gel) για πολφό γεώτρησης.....	27
3.5 Πυκνότητα πολφού.....	28
3.6 Ιξώδες πολφού.....	28
3.7 Η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στο ιξώδες.....	28
3.8 Διηθητικές ιδιότητες πολφών.....	29
3.8.1 Στατική διήθηση	30

3.8.2 Δυναμική διήθηση.....	31
Κεφάλαιο 4° : Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών.....	29
4.1 Εισαγωγή.....	32
4.2 Προετοιμασία του σεπιόλιθου για αξιολόγηση.....	32
4.3 Στάδια χαρακτηρισμού του δείγματος ελληνικού σεπιόλιθου.....	32
4.3.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD).....	32
4.3.2 Μέθοδος φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων - X (ED – XRF)	33
4.4 Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων	35
4.4.1 Παρασκευή πολφών σεπιολίθου.....	35
4.4.2 Ωρίμανση πολφών.....	37
4.4.3 Μέτρηση ιξώδους στο ιξωδόμετρο Grace 3500.....	38
4.4.4 Μέτρηση διηθητικής ικανότητας (LPLT).....	39
Κεφάλαιο 5° : Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του ελληνικού Σεπιολίθου.....	42
5.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X.....	42
5.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X.....	43
Κεφάλαιο 6° : Αποτελέσματα ρεολογικής μελέτης δειγμάτων.....	45
6.1 Ανάλυση Ρεογραμμάτων.....	45
6.2 Σύγκριση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικών και επαναληπτικών μετρήσεων για τον προσδιορισμό σφάλματος.....	48
6.3 Υπολογισμός των ρεολογικών παραμέτρων των ρευστών.....	53
6.3.1 Φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες.....	53
6.3.2 Προσδιορισμός τάσης διολίσθησης των ρευστών.....	54
6.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων διήθησης.....	55
6.4.1 Επεξεργασία μετρήσεων του όγκου διηθήματος των αιωρημάτων	56
6.4.2 Επεξεργασία μετρήσεων πάχους κέικ στο διηθητικό χαρτί.....	57
Κεφάλαιο 7° : Σύνοψη και Συμπεράσματα.....	58
7.1 Συμπεράσματα – Συζήτηση.....	58

7.2 Προτάσεις βελτίωσης χαρακτηρισμού των δειγμάτων.....	60
Βιβλιογραφία.....	61
Παράρτημα Ι.....	64
Παράρτημα ΙΙ.....	65
Παράρτημα ΙΙΙ.....	72

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Σεπιόλιθος, (πηγή: Δήμου-Χωνιανάκη, 2020).....	9
Εικόνα 1.2: Η κρυσταλλική δομή του σεπιόλιθου κατά τον άξονα c, σε συνθήκες RT (πηγή: Τσαμποδήμου, 2013).....	10
Εικόνα 1.3: Σεπιόλιθος SEM, χαρακτηριστική ινώδη μορφολογία (πηγή: Garcia-Romero, 2011)	10
Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση μιας κυψελίδας $1 \times 1 \times 2$ του τριοκταεδρικού σεπιόλιθου σε δύο επίπεδα a-b και b-c (πηγή: Garcia-Romero, 2011).....	11
Εικόνα 1.5: Αναδιπλωμένη δομή κατά μήκος μονοκλινούς άξονα c (πηγή: Post <i>et al.</i> , 2007)	11
Εικόνα 1.6: Δύο ξεχωριστά σεπιολιθικά δείγματα με διαφορετική διάταξη κρυστάλλων και διαφορετικό πορώδες (πηγή: Τσαμποδήμου, 2013).....	12
Εικόνα 2.1: Απεικόνιση στρωτής και τυρβώδους ροής (πηγή: Λευθεριώτης, 2022)	16
Εικόνα 2.2: Ρεολογικά μοντέλα Νευτώνιων και μη Νευτώνιων ρευστών (πηγή: Campos <i>et. al.</i> , 1993)	19
Εικόνα 2.3: Γραφική απεικόνιση ρεολογικών μοντέλων (πηγή: Ηλία, 2021).....	22
Εικόνα 2.4: Γραφική παράσταση θιζοτροπικών και ρεοπηκτικών ρευστών (πηγή: Christidis, 2011)	23
Εικόνα 2.5: Γραφική παράσταση Ιξωδοελαστικών ρευστών (πηγή: Παϊπέτης, 2013)	24
Εικόνα 3.1: Ταξινόμηση γεωτρητικών ρευστών (πηγή: Κολέτσης, 2016).....	25

Εικόνα 4.1: Ο σεπιόλιθος εντός του μεταλλικού δειγματοφορέα (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)	33
Εικόνα 4.2: Ομογενοποίηση σεπιολίθου με το συντηκτικό σε γουδί από αχάτη (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)	35
Εικόνα 4.3: φυγοκεντρικά φιαλίδια (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)	36
Εικόνα 4.4: Κελί ωρίμανσης με θερμικά επεξεργασμένο πολφό (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)	37
Εικόνα 4.5: Εργαστηριακός αναδευτήρας Hamilton Beach (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)	38
Εικόνα 4.6: Ιξωδόμετρο Grace M3500 (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)	39
Εικόνα 4.7: Πρέσα LPLT με φιάλη CO ₂ , εταιρείας FANN (πηγή: σημειώσεις εργαστηρίου Τεχνικής Γεωτρήσεων)	40
Εικόνα 4.8: Υμένιο « filter cake » (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)	41

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Δεδομένα σχέσης Reynolds	16
Πίνακας 2.2 Μονάδες μέτρησης διατμητικής τάσης, ρυθμού διάτμησης και του ιξώδους του ρευστού.	18
Πίνακας 2.3 Μονάδες μέτρησης των παραμέτρων της σχέσης Bingham Plastic	20
Πίνακας 2.4 Μονάδες μέτρησης των παραμέτρων της σχέσης Power Law	20
Πίνακας 2.5 Μονάδες μέτρησης των παραμέτρων της σχέσης Herschel-Bulkley	21
Πίνακας 5.1.: Ποσοτική Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων δείγματος	42
Πίνακας 5.2: Ανάλυση δείγματος με τη τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X	44
Πίνακας 6.3.1 : Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους ανά δείγμα για τους 25 ⁰ C	53
Πίνακας 6.3.2 : Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους ανά δείγμα για τους 100 ⁰ C	53
Πίνακας 6.3.3 : Αποτελέσματα τάσης διολίσθησης και λόγου ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες για τους 25 ⁰ C	54

Πίνακας 6.3.4 : Αποτελέσματα τάσης διολίσθησης και λόγου ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες για τους 100°C.....	55
---	----

Κατάλογος Διαγραμμάτων και Ιστογραμμάτων

Διάγραμμα 3.2 : Σύγκριση της μεταβολής του όγκου του διηθήματος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου (πηγή: Arjmand <i>et al.</i> , 2017).....	30
Διάγραμμα 5.1: Ακτινογράφημα ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης.....	43
Διάγραμμα 6.1.1: Ρεογράμματα δειγμάτων σεπιολίθου κορεσμένων με κατιόντα Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ και Sr^{2+} για τους 25°C.....	46
Διάγραμμα 6.1.2: Ρεογράμματα δειγμάτων σεπιολίθου κορεσμένων με κατιόντα Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ και Sr^{2+} για τους 100°C.....	47
Διάγραμμα 6.2.1: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Ca^{2+}	49
Διάγραμμα 6.2.2: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα K^+	50
Διάγραμμα 6.2.3: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Li^+	50
Διάγραμμα 6.2.4: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Mg^{2+}	51
Διάγραμμα 6.2.5: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Na^+	52
Διάγραμμα 6.2.6: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Sr^{2+}	52
Ιστόγραμμα 6.4.1: Απώλεια Διήθησης συναρτήσει θερμοκρασίας.....	56
Ιστόγραμμα 6.4.2: Πάχος υμενίου ανά εξεταζόμενο δείγμα.....	57
Διάγραμμα 7.1: Σύγκριση της απώλειας ρευστού για λάσπη με βάση τον μπετονίτη με και χωρίς νανοσωματίδια σεπιολίθου σε συνθήκες ταμιευτήρα (πηγή: Pourafshary <i>et al.</i> , 2016).....	60

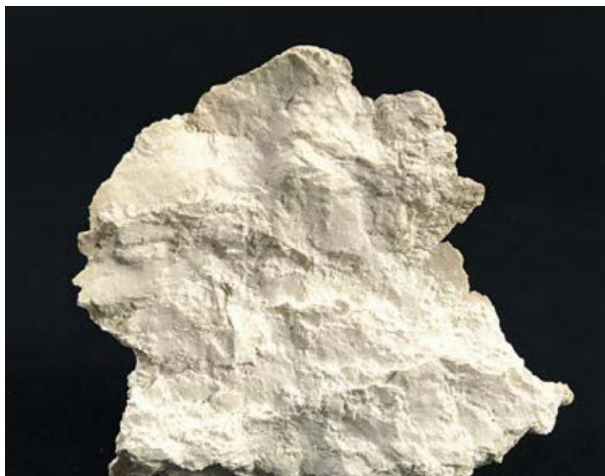
Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή στους σεπιόλιθους

1.1 Εισαγωγή στα αργιλικά ορυκτά

Τα αργιλικά ορυκτά κατατάσσονται στην κατηγορία των δευτερογενών φυλλοπηριτικών ορυκτών, με χαρακτηριστικά το μικρό μέγεθος κόκκου, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, την προσροφητική ικανότητα και τη φυλλώδη δομή τους. Ταξινομούνται ανάλογα με το χρώμα τους, την ορυκτολογική τους σύσταση και την προέλευσή τους (Θεοδωρίκας, 2013).

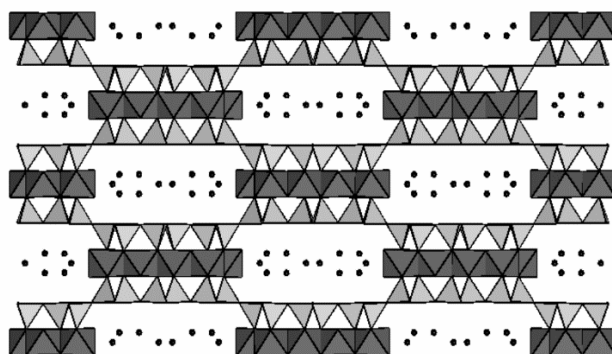
Ο σεπιόλιθος παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τον παλυγορσκήτη και διαφοροποιείται από τους κοινούς σμεκτίτες λόγω της ινώδους κρυσταλλικής δομής του. Σημαντικό στοιχείο της μορφολογίας των δύο ορυκτών είναι η ύπαρξη ενδοκρυσταλλικών διαύλων οι οποίοι έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν μόρια κρυσταλλικού και ζεολιθικού νερού. Οι σεπιόλιθοι διακρίνονται για την υψηλή προσροφητική τους ικανότητα, λόγω της αυξημένης ειδικής επιφάνειας, τις ρεολογικές τους ιδιότητες και τη δυνατότητα όξινης ενεργοποίησης (Meunier, 2005; Τσαμποδήμου, 2013).



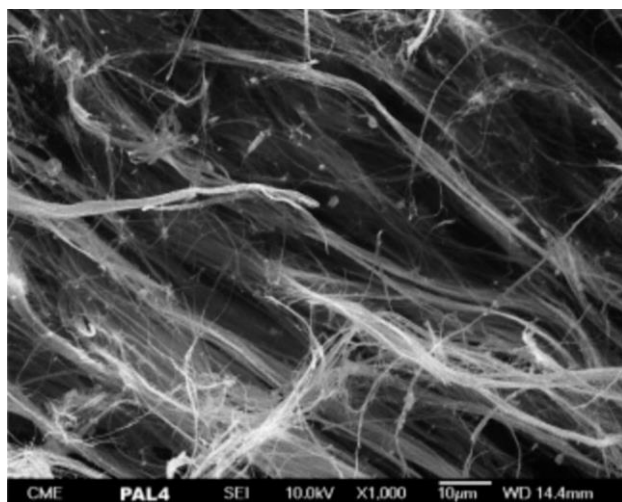
Εικόνα 1.1: Σεπιόλιθος, (πηγή: Δήμου-Χωνιανάκη, 2020).

1.2 Κρυσταλλική δομή σεπιόλιθου

Ο σεπιόλιθος ανήκει στην κατηγορία των 2:1 τριοκταεδρικών, φυλλοπυριτικών ορυκτών. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιγράφεται από την επαλληλία τριστρωματικών φύλλων, στα οποία μία οκταεδρική στιβάδα βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικές στιβάδες (εικόνα 1.2). Τα ανεστραμμένα τετράεδρα, δημιουργούν διαύλους διαστάσεων $4 \times 9.5 \text{ \AA}$. Η δομή του χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση εναλλασσόμενων διαύλων και δοκίδων κατά μήκος των ινών (c άξονας), κατά περιοδικό τρόπο και χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και ινώδη μορφολογία (εικόνα 1.3) (Meunier, 2005).

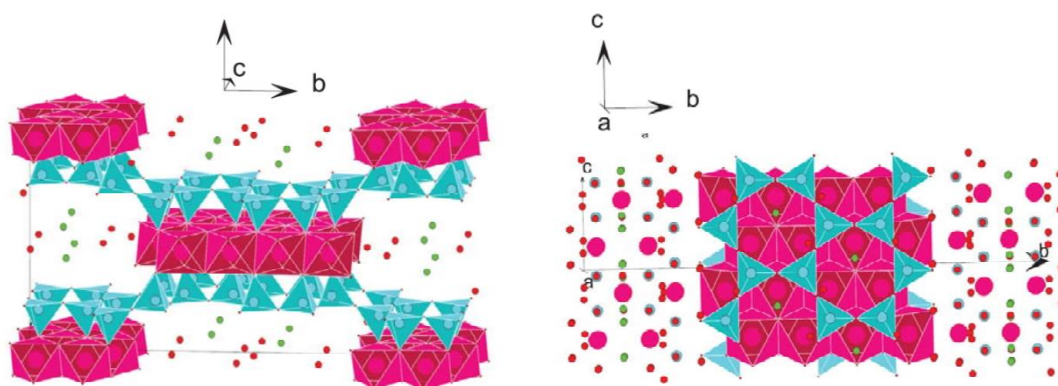


Εικόνα 1.2: Η κρυσταλλική δομή του σεπιόλιθου κατά τον άξονα c , σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου (πηγή: Τσαμποδήμου, 2013).



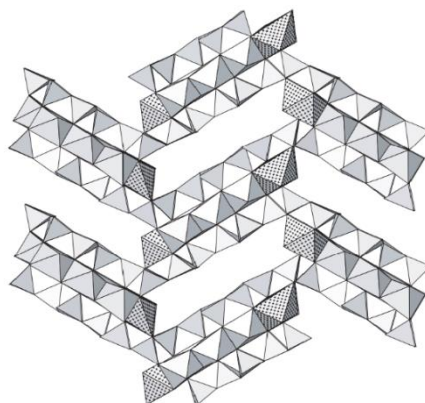
Εικόνα 1.3: Σεπιόλιθος φωτογραφία στο SEM, με χαρακτηριστική ινώδη μορφολογία (πηγή: Garcia-Romero, 2011).

Ο θεωρητικός μοριακός τύπος του σεπιολίθου είναι $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Οι κρύσταλλοί του περιγράφονται από ρομβική συμμετρία (εικόνα 1.4) και έχουν ινώδη μορφή (Brauner & Preisinger, 1956). Οι τρεις κενές θέσεις της οκταεδρικής στιβάδας καταλαμβάνονται από κατιόντα Mg^{2+} κατατάσσοντας τον σεπιόλιθο στα τριοκταεδρικά, φυλλοπηριτικά ορυκτά.



Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση μιας κυψελίδας $1 \times 1 \times 2$ του τριοκταεδρικού σεπιόλιθου σε δύο επίπεδα a-b και b-c (πηγή: Garcia-Romero, 2011).

Η κρυσταλλική δομή του σεπιόλιθου χαρακτηρίζεται από μία ιδιομορφία. Παρατηρείται πως με την απομάκρυνση του κρυσταλλικού OH^- δημιουργείται αλλαγή φάσης και προκύπτει μία νέα αναδιπλωμένη άνυδρη δομή (εικόνα 1.5). Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της περιστροφής των στιβάδων γύρω από τον άξονα c, ο οποίος διέρχεται από τους δεσμούς Si-O-Si (Post *et al.*, 2007).

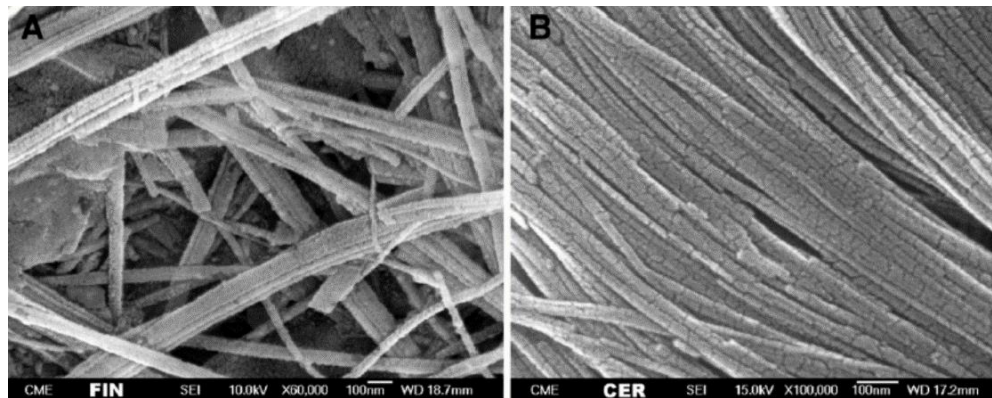


Εικόνα 1.5: Αναδιπλωμένη δομή σεπιόλιθου κατά μήκος μονοκλινούς άξονα c (πηγή: Post *et al.*, 2007).

1.3 Πορώδες σεπιολίθου

Οι Suárez & García-Romero (2007) συνοψίζουν τις παρατηρήσεις τους σχετικά με το πορώδες του σεπιολίθου καταλήγοντας στην ύπαρξη έντονης μεταβλητότητας στις επιφανειακές ιδιότητες του σεπιολίθου, η οποία συνδέεται με τη δομή και την μορφολογία του. Αναφέρεται πως υπάρχουν δύο τύποι μικρο-πορώδους: το δομικό, το οποίο συνδέεται με την ύπαρξη καναλιών (διαύλων) και εκείνο μεταξύ των ινών. Συνεπώς, υπάρχει μια ιεραρχική κατανομή του μεγέθους των πόρων που διαφέρει για κάθε σεπιόλιθο.

Στην εικόνα 1.6 απεικονίζονται δύο μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που αφορούν διαφορετικά δείγματα σεπιολίθου, με διαφορετική διάταξη κρυστάλλων. Οι ατάκτως διατεταγμένες ίνες της μικροφωτογραφίας Α δημιουργούν υψηλό πορώδες. Η μικροφωτογραφία Β παρουσιάζει ένα δείγμα σεπιολίθου με ομοιόμορφη κατανομή κρυστάλλων προς μία κατεύθυνση, με αποτέλεσμα τον περιορισμό του πορώδους. Οι διαφορές στα δύο αυτά δείγματα δείχνουν τη σχέση μεταξύ μικροπορώδους και κρυσταλλικής δομής.



Εικόνα 1.6: Δύο ξεχωριστά σεπιολιθικά δείγματα με διαφορετική διάταξη κρυστάλλων, και διαφορετικό πορώδες (πηγή: Τσαμποδήμου, 2013).

1.4 Περιβάλλοντα γένεσης

Σύνηθες περιβάλλον σχηματισμού του σεπιολίθου είναι οι αλμυρές λίμνες και λεκάνες σε συνδυασμό με ξηρό κλίμα. Η γένεση του σεπιολίθου προϋποθέτει την ύπαρξη χαμηλών συγκεντρώσεων σε Al^{3+} . Αυτό επιτυγχάνεται σε κεντρικά σημεία της λίμνης όπου ο σεπιόλιθος σχηματίζεται με καθίζηση (Χρηστίδης, 2012; Galan & Singer, 2011), ενώ δύναται

να σχηματιστεί σε και σε αλατούχα χωρίς βλάστηση εδάφη, σε συνδυασμό με ξηρό κλίμα, όπου το pH φτάνει το 7,8 με ταυτόχρονη καθίζηση ασβεστίτη (Meunier, 2005).

Ο σχηματισμός σε ηπειρωτικά περιβάλλοντα πραγματοποιείται είτε με εξαλλοίωση προϋπαρχόντων αργιλικών ορυκτών, είτε με απευθείας καθίζηση αλατούχων διαλυμάτων σε συνδυασμό με παλυγορσκή (Galan & Singer, 2011).

1.5 Εφαρμογές σεπιολίθου

Ο σεπιόλιθος έχει ένα ευρύ φάσμα χρήσεων και εφαρμογών λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων του, οι οποίες δύνανται να τροποποιηθούν με κατάλληλη επεξεργασία, όπως η όξινη ενεργοποίηση. Λόγω των προσροφητικών του ιδιοτήτων χρησιμοποιείται σε άμμους υγιεινής κατοικιδίων, απορροφητικά φίλτρα, χαρτί NCR, αντιπηκτικά, επιστρώσεις ασφάλτου, ρευστά γεωτρήσεων και σε γεωργικές και κτηνοτροφικές εφαρμογές (Alvarez, 2008).

Επιπλέον χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε χρώματα, ελαστικά, πλαστικά, υλικά καταλυτικών φορέων και στην παρασκευή ειδών καπνιστού (Χρηστίδης, 2012). Ο σεπιόλιθος διαθέτει περισσότερες από 100 εμπορικές χρήσεις στη βιομηχανία φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων καθώς και στη φαρμακευτική βιομηχανία (Jones & Galan 1988). Τέλος, πέρα από την ήδη υπάρχουσα χρήση του σεπιολίθου στη φαρμακοβιομηχανία, πραγματοποιούνται μελέτες σχετικές με βιολογικές/βιοχημικές εφαρμογές, όπως η επίτευξη της μείωσης της τοξικότητας στα ανθρώπινα κύτταρα (Brooks, 2022).

1.6 Κοιτάσματα σεπιολίθου

Σύμφωνα με τον Murray (2002) η Ισπανία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός σεπιόλιθου και αντιπροσωπεύει περίπου το 95% της παγκόσμιας παραγωγής. Το μεγαλύτερο κοιτάσμα σεπιόλιθου στον κόσμο βρίσκεται μεταξύ της Μαδρίτης και Τολέδου. Τα κύρια κοιτάσματα σεπιόλιθου στην Κίνα βρίσκονται στις περιοχές Liling και Luiyang (επαρχία Hunan) και Pingxiang (επαρχία Jiangxi), σύμφωνα με τους Zhang (1985) και Yang & Xu (1987).

Τα κοιτάσματα του σεπιολίθου στην Τουρκία διαχωρίζονται σε τρεις τομείς λαμβάνοντας υπόψιν τις πόλεις Eskisehir-Konya, Denizli και Sivas. Τα καθιστά σημαντικά ως κοιτάσματα η εκτεταμένη κατανομή τους και η ποιότητά τους, με ιδιαίτερη αναφορά στα κοιτάσματα της λεκάνης του Eskisehir. Επιπλέον, ένα σημαντικό κοιτάσμα σεπιόλιθου

βρίσκεται στην έρημο Amargosa κατά μήκος των συνόρων Νεβάδα-Καλιφόρνια (Murray *et al.*, 2011).

Το 2002 η παγκόσμια παραγωγή του σεπιόλιθου ανήλθε σε περίπου 400.000 τόνους (Murray, 2002), ενώ το 2010 σε 850.000 τόνους (Murray *et al.*, 2011).

Κεφάλαιο 2^ο

Εισαγωγή στη ρεολογία και τη ρευστομηχανική

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εισαγωγή στις βασικές αρχές της ρευστομηχανικής, στον όρο ρευστό, στα είδη ροής, στις ρεολογικές ιδιότητες καθώς και στα ρεολογικά μοντέλα.

2.1 Εισαγωγή στη μηχανική των ρευστών

Η ρευστομηχανική (fluid mechanics) ή μηχανική των ρευστών αποτελεί ιδιαίτερο κλάδο της κλασικής μηχανικής. Το βασικό αντικείμενό της είναι η μελέτη της στατικής συμπεριφοράς (ρευστά σε ισορροπία) και της δυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών (ρευστά σε κίνηση). Επιπλέον, σημαντικός κλάδος της ρευστομηχανικής είναι η ρεολογία, με βασικό αντικείμενο μελέτης τη ροή της ύλης σε υγρή κατάσταση και της συμπεριφοράς των «μαλακών στερεών». Τα στερεά αυτά με την εφαρμογή τάσης αντί να παρουσιάσουν ελαστικές παραμορφώσεις, παρουσιάζουν πλαστική ροή.

Με τον όρο ρευστό αναφερόμαστε σε οποιαδήποτε ουσία που ενώ υφίσταται διατμητική τάση, δεν παραμένει σε κατάσταση στατικής ισορροπίας. Κατά συνέπεια, οι υπερκείμενες στοιχειώδεις μάζες του ρευστού ολισθαίνουν στα υποκείμενα στρώματά του (Πάντζαλης, 2017). Η εμφάνιση της ροής γίνεται είτε με την άμεση εφαρμογή διατμητικής τάσης, είτε με την έμμεση εμφάνιση διατμητικής τάσης, λόγω τριβών κατά την διαφορά πίεσης (Λύτρα, 2016).

2.1.2 Η σημασία του αριθμού Reynolds για τα ρευστά

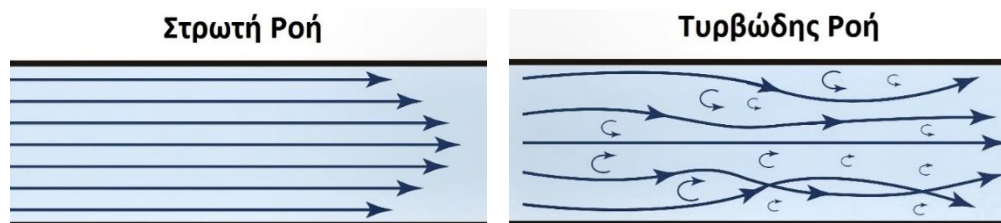
Ο αριθμός Reynolds έχει πάρει το όνομά του από τον Osborne Reynolds, ο οποίος το 1883 μελέτησε τη ροή σε ευθύγραμμο αγωγό κυκλικής διατομής. Είναι ένας αδιάστατος αριθμός και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του είδους ροής των ρευστών. Η στρωτή ροή χαρακτηρίζεται από διαχωρισμένες ροϊκές γραμμές και χαμηλούς ρυθμούς διασποράς. Η μεταβατική ροή αποτελείται από περιοχές στρωτής αλλά και τυρβώδους ροής. Η τυρβώδης ροή χαρακτηρίζεται από ανομοιομορφία και τυχαιότητα, περιλαμβάνει δίνες διαφόρων μεγεθών και αυξημένους ρυθμούς διασποράς (Λουκόπουλος, 2014). Ο αριθμός Reynolds μπορεί να καθοριστεί από τη σχέση (Λευθεριώτης, 2022):

$$Re = \frac{\rho U D}{\mu} \quad (2.1)$$

Πίνακας 2.1: Δεδομένα σχέσης Reynolds

Πυκνότητα Ρευστού	Ταχύτητα Ροής	Υδραυλική Διάμετρος Αγωγού	Ιξώδες Ρευστού
ρ	U	D	μ

Όταν ο αριθμός Reynolds έχει τιμές $Re \leq 2300$ η ροή θεωρείται στρωτή, για τιμές $2300 \leq Re \leq 4000$ η ροή θεωρείται μεταβατική και για τιμές $Re \geq 4000$ η ροή θεωρείται τυρβώδης (εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση στρωτής και τυρβώδους ροής (πηγή: Λευθεριώτης, 2022)

2.2 Εισαγωγή στη ρεολογία των ρευστών

Ως ιξώδες ορίζεται ο μοριακός συντελεστής μεταφοράς ορμής και χαρακτηρίζει την αντίσταση των ρευστών στη ροή. Κατά την εφαρμογή μίας διατμητικής τάσης σε ένα ρευστό το ιξώδες του καθορίζει το ποσοστό της απώλειας ενέργειας κατά τη ροή του (Γκουδούλας, 2003). Η μαθηματική σχέση που περιγράφει το ιξώδες εκφράζεται ως η αναλογία της διατμητικής τάσης σε σχέση με τον ρυθμό διάτμησης.

Για ένα Νευτώνειο ρευστό η θερμοκρασία καθώς και η μοριακή δομή του, αποτελούν τους δύο βασικότερους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το ιξώδες του. Η πίεση αποτελεί επίσης βασικό παράγοντα επιρροής του ιξώδους του ρευστού. Η βασική διαφορά ενός Νευτώνειου και μη Νευτώνιου ρευστού βρίσκεται στην έκφραση της σχέσης μεταξύ διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης. Για ένα μη Νευτώνειο ρευστό, όπου η σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης δεν περιγράφεται από μία ευθεία γραμμή που διαπερνά την αρχή των αξόνων, εισάγονται ως βοηθητικές έννοιες το φαινόμενο και το

πλαστικό ιξώδες, ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη περιγραφή των χαρακτηριστικών του ρευστού.

Το φαινόμενο ιξώδες (AV) προκύπτει από την ένδειξη του ιξωδομέτρου για ρυθμό διάτμησης ίσο με 600 rpm (1021.38 sec^{-1}) διά του 2 ($\theta_{600}/2$) (Μιχαλάκης, 2004). Οι βασικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το φαινόμενο ιξώδες είναι το μέγεθος, η ποσότητα και η μορφή των αργιλικών στερεών σωματιδίων του πολφού, το είδος των αναπτυσσόμενων δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων και το ιξώδες της συνεχούς φάσης του πολφού (Βλαχοκυριάκος, 2021).

Το πλαστικό ιξώδες (PV) προκύπτει από τη διαφορά της ένδειξης του ιξωδομέτρου μεταξύ των 600 rpm και των 300 rpm και αποτελεί μια παράμετρο του ρεολογικού μοντέλου Bingham. Γραφικά αναπαριστάται ως η κλίση της ευθείας του γραμμικού μοντέλου μεταξύ 300 rpm και 600 rpm. Η τιμή του πλαστικού ιξώδους αποτελεί κριτήριο για την ένδειξη της καταλληλότητας ενός γεωτρητικού πολφού για την εφαρμογή του στη βιομηχανία, ενώ για τα υπόλοιπα ρευστά δεν έχει κάποια φυσική σημασία (A.S.M.E., 2005).

2.2.1 Νευτώνια ρευστά

Τα ρευστά που ικανοποιούν τον πειραματικό νόμο του Ισαάκ Νεύτωνα χαρακτηρίζονται ως Νευτώνεια ρευστά. Σε αυτή την περίπτωση, η διατμητική τάση (τ) που εφαρμόζεται στο ρευστό είναι ανάλογη του ρυθμού διάτμησης (γ) και ο λόγος τους δίνει την τιμή του ιξώδους του ρευστού (μ). Ο ρυθμός διάτμησης είναι η μεταβολή της διατμητικής τάσης ανά μονάδα χρόνου, ενώ η διατμητική τάση είναι η εφαπτομενική δύναμη που εφαρμόζεται ανά μονάδα επιφάνειας. Το ιξώδες είναι ένα μέτρο που δηλώνει την αντίσταση στη ροή του ρευστού. Οι μονάδες μέτρησης των παραπάνω μεγεθών αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 Μονάδες μέτρησης διατμητικής τάσης, ρυθμού διάτμησης και του ιξώδους του ρευστού.

Διατμητική Τάση (τ)	Ρυθμός Διάτμησης (γ)	Ιξώδες (μ)
$\frac{\text{N}\cdot\text{sec}}{\text{m}^2}$ ή $\text{Pa}\cdot\text{sec}$	$\frac{1}{\text{sec}}$ ή s^{-1}	$1 \text{ Poise} = \frac{\text{gr}}{\text{cm}\cdot\text{sec}}$ ή $\text{cP} = 0,01\text{P}$

Το ιξώδες των νευτώνειων ρευστών αναπαριστάται γραφικά ως διάγραμμα της διατμητικής τάσης (τ) και του ρυθμού διάτμησης (γ). Η γραφική απεικόνιση της διατμητικής τάσης ως προς το ρυθμό διάτμησης χαρακτηρίζεται ως ρεόγραμμα, το οποίο απεικονίζει μία ευθεία γραμμή που διαπερνά την αρχή των αξόνων. Η κλίση αυτής της ευθείας προσδιορίζει το ιξώδες:

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.2)$$

Νευτώνια θεωρούνται τα ρευστά όπως το νερό, το μέλι, το μελάνι, όλα τα αέρια και τα τηγμένα μέταλλα (Aswad et al., 1996). Επιπλέον, η παραπάνω σχέση (2.2) ισχύει για σχετικά χαμηλές ταχύτητες διάτμησης, όπου η ροή που εμφανίζεται είναι στρωτή. Αντίθετα στην περίπτωση μεγάλων ταχυτήτων όπου η ροή που εμφανίζεται είναι τυρβώδης, ο υπολογισμός του μεγέθους του ιξώδους γίνεται με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων (Λύτρα, 2016).

2.2.2 Μη Νευτώνεια ρευστά & ρεολογικά μοντέλα

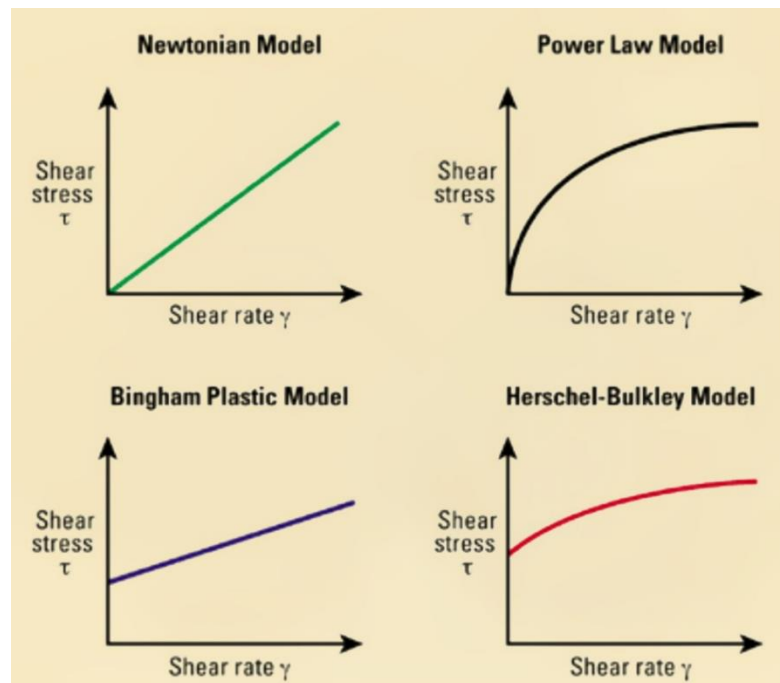
Η υποενότητα αυτή αφορά τα ρευστά που δεν ικανοποιούν τον πειραματικό νόμο του Ισαάκ Νεύτωνα. Η γραφική παράσταση μεταξύ της διατμητικής τάσης (τ) και του ρυθμού διάτμησης (γ) του ρευστού δεν είναι ευθεία γραμμή που διαπερνά την αρχή των αξόνων. Στα μη-νευτώνεια ρευστά το ιξώδες εμφανίζεται ως εξαρτημένο από τον χρόνο, ως ανεξάρτητο του χρόνου ή μπορεί ακόμη και να εμφανίσει ελαστικές ικανότητες στερεού σώματος. Έτσι τα μη-νευτώνεια ρευστά διαχωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες οι οποίες παρατίθενται ως εξής:

I. Ρευστά με ιξώδες ανεξάρτητο του χρόνου

Η μεταβολή του φαινομένου ιξώδους εξαρτάται από την διατμητική τάση (τ) ή τον ρυθμό διάτμησης (γ) όπως δίνεται από την σχέση:

$$\tau = f(\gamma) \quad (2.3)$$

Τα συνηθέστερα ρεολογικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των μη-νευτώνειων ρευστών είναι το Bingham Plastic, Power Law και Herschel-Bulkley.



Εικόνα 2.2: Ρεολογικά μοντέλα Νευτώνιων και μη Νευτώνιων ρευστών (πηγή: Campos et. al., 1993)

Μοντέλο Bingham Plastic

Η αναγνώριση των πλαστικών ρευστών έγινε το 1922 από τον Bingham. Τα πλαστικά ρευστά Bingham έχουν ομοιότητες με τα Νευτώνεια ρευστά, καθώς εκφράζονται από μία γραμμική σχέση (2.4). Η βασική διαφορά είναι ότι στο μοντέλο Bingham για να μεταβεί το ρευστό από την ακινησία σε κατάσταση ροής, η διατμητική τάση πρέπει να υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή, η οποία ονομάζεται τάση διολίσθησης (yield point). Η μαθηματική σχέση που περιγράφει τη ρεολογία των ρευστών είναι η παρακάτω (Rao, 2010):

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

Πίνακας 2.3 Μονάδες μέτρησης των παραμέτρων της σχέσης Bingham Plastic .

Διατμητική Τάση (τ)	Τάση Διολίσθησης (τ_0)	Πλαστικό ιξώδες (μ_p)	Ρυθμός Διάτμησης (γ)
Pa	Pa	Pa*sec	s ⁻¹

Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται το πλαστικό ιξώδες (εικόνα 2.3) (Κελεσιδής, 2002). Με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης το φαινόμενο ιξώδες ελαττώνεται. Το μοντέλο Bingham Plastic χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία πετρελαίου, για το ρεολογικό χαρακτηρισμό των ρευστών γεωτρήσεων, καθώς και στη τσιμεντοβιομηχανία. Τα γεωτρητικά ρευστά εμφανίζουν χαμηλές τιμές του πλαστικού ιξώδους σε υψηλές ταχύτητες διάτμησης (Καλδέλη, 2019).

Μοντέλο Power Law

Στο μοντέλο Power Law η σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης και ταχύτητα διάτμησης είναι εκθετική. Το μοντέλο Power Law περιγράφεται από την εξίσωση:

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

Πίνακας 2.4 Μονάδες μέτρησης των παραμέτρων της σχέσης Power Law.

Διατμητική Τάση (τ)	Δείκτης Συνάφειας (K)	Ρυθμός Διάτμησης (γ)	Δείκτης Συμπεριφοράς Ροής ή Εκθέτης Power Law (n)
Pa	Pa*sec	s ⁻¹	

Η τιμή του δείκτη συμπεριφοράς ροής (n) καθορίζει την απόκλιση της συμπεριφοράς του ρευστού από ένα Νευτώνειο ρευστό. Όταν ο δείκτης (n) ισούται με τη μονάδα, το ρευστό είναι Νευτώνειο. Όταν ο δείκτης (n) είναι μεγαλύτερος της μονάδας, το ρευστό χαρακτηρίζεται ως διασταλλόμενο (dilatant or shear thickening). Ενώ όταν το n είναι

μικρότερο της μονάδας, τότε το ρευστό χαρακτηρίζεται ως ψευδοπλαστικό (shear thinning) και το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Ο δείκτης συνάφειας (K) σχετίζεται έμμεσα με το ιξώδες του ρευστού. Για μεγαλύτερους ρυθμούς διάτμησης αποτελεί ένα δείκτη της ποσότητας των στερεών στο ρευστό. Για την ακρίβεια, όσο αυξάνεται η τιμή του δείκτη συνάφειας τόσο πιο παχύρευστο είναι το ρευστό (Αθανασάκης, 2019).

Μοντέλο Herschel-Bulkley

Η διαφορά του ρεολογικού μοντέλου Herschel-Bulkley και του Power Law, έγκειται στη δυνατότητα υπολογισμού της τάσης διολίσθησης, όπως προκύπτει και από την παρακάτω μαθηματική σχέση:

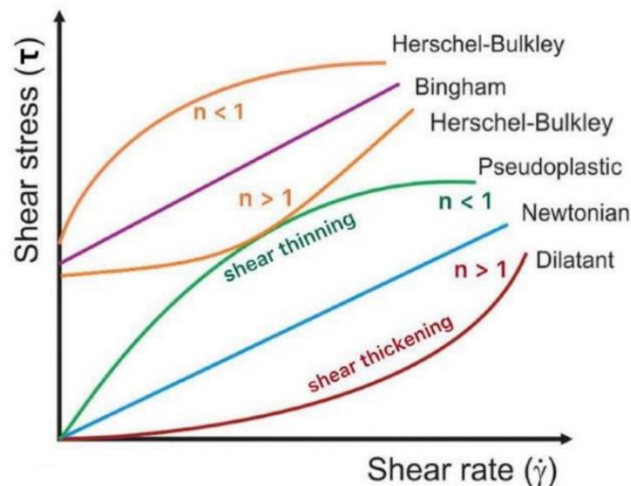
$$\tau = \tau_0 + K * \gamma^n \quad (2.6)$$

Πίνακας 2.5 Μονάδες μέτρησης των παραμέτρων της σχέσης Herschel-Bulkley

Διατμητική Τάση (τ)	Τάση Διολίσθησης (τ_0)	Δείκτης Συνάφειας (K)	Ρυθμός Διάτμησης (γ)	Δείκτης Συμπεριφοράς Ροής ή Εκθέτης Power Law (n)
Pa	Pa	Pa*sec	s ⁻¹	

Το μοντέλο Herschel-Bulkley συνδυάζει τα μοντέλα Power Law και Bingham Plastic. Όταν η τιμή της τάσης διολίσθησης (τ_0) είναι μηδενική, ταυτίζεται με την σχέση που περιγράφει το μοντέλο Power Law. Όταν η τιμή του δείκτη συμπεριφοράς ροής (n) είναι ίση με τη μονάδα, ταυτίζεται με τη σχέση που περιγράφει το Bingham Plastic. Σε περίπτωση που καλύπτονται και οι δύο παραπάνω συνθήκες, τότε η σχέση που προκύπτει περιγράφει τα Νευτώνεια ρευστά.

Το μοντέλο Herschel-Bulkley έχει περισσότερες πρακτικές εφαρμογές στη πετρελαϊκή βιομηχανία τα τελευταία χρόνια. Δεδομένης της απουσίας ηλεκτρονικών μέσων στο παρελθόν, η μαθηματική επίλυση ήταν υπερβολικά χρονοβόρα (Campos *et.al.*, 1993). Βασικά πλεονεκτήματα του μοντέλου είναι η ακριβέστερη εκτίμηση της τάσης διολίσθησης, καθώς και η ακριβέστερη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων του ρευστού για όλο το φάσμα που καλύπτουν οι τιμές του ρυθμού διάτμησης (Nwosu & Ewulonu, 2014).



Εικόνα 2.3: Γραφική απεικόνιση ρεολογικών μοντέλων (πηγή: Ηλία, 2021)

II. Ρευστά με ιξώδες εξαρτημένο από το χρόνο

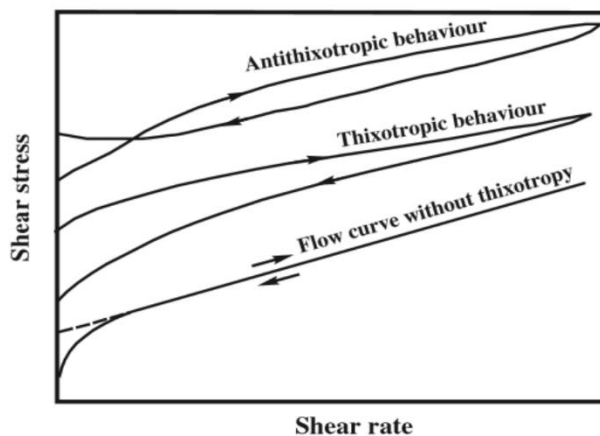
Η μεταβολή του φαινόμενου ιξώδους εξαρτάται από τον χρόνο που διαρκεί η εφαρμογή της διατμητικής τάσης όπως δίνεται από την σχέση: $\tau = f(t, \gamma)$ (2.7). Η γραφική παράσταση της διατμητικής τάσης με τον ρυθμό διάτμησης εξαρτάται από το χρονικό διάστημα κατά το οποίο ασκήθηκε η διάτμηση. Τα ρευστά αυτά διακρίνονται στα θιξοτροπικά και τα ρεοπηκτικά.

Θιξοτροπικά Ρευστά

Η λέξη θιξοτροπία προέρχεται από τις ελληνικές «θίξις» (ανάδευση) και «τρέπω» (αλλαγή) και χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Peterfi το 1929 (Barnes, 2006). Θιξοτροπία είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το ιξώδες ενός ρευστού μειώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου ενώ υπόκειται σε σταθερή διάτμηση. Τα θιξοτροπικά ρευστά (thixotropic fluids) βρίσκονται αρχικά σε κατάσταση ηρεμίας, η οποία στη συνέχεια μεταβάλλεται καθώς ασκείται διάτμηση με σταθερό ρυθμό. Το φαινόμενο ιξώδες ελαττώνεται με το χρόνο μέχρι μία τιμή ισορροπίας και προκύπτουν μικρότερες διατμητικές τάσεις. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται ορισμένα αιωρήματα και γαλακτώματα (Παϊπέτης, 2013).

Ρεοπηκτικά Ρευστά

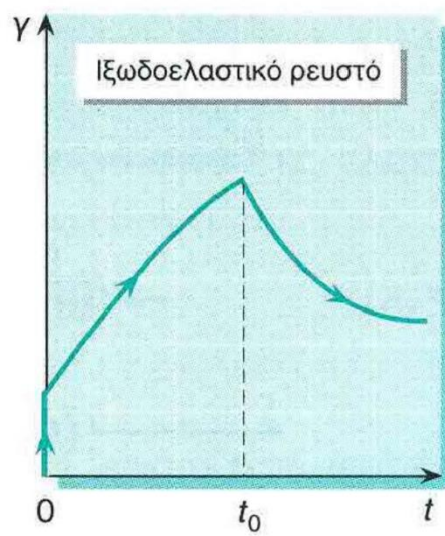
Η ρεοπηξία (αντι-θιξοτροπία) ως φαινόμενο είναι το αντίθετο της θιξοτροπίας. Στα ρεοπηκτικά ρευστά (anti-thixotropic fluids) παρατηρείται πως με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης μειώνεται το φαινόμενο ιξώδες, ενώ η διατμητική τάση αυξάνεται με τον χρόνο. Ως ρεοπηκτικό χαρακτηρίζεται ένα ρευστό, το οποίο παρουσιάζει αυξημένη αντίσταση στη ροή του με την εφαρμογή χαμηλού ρυθμού διάτμησης. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελούν τα πυκνά διαλύματα ενυδρού γύψου (Μαάιτα, 2019).



Εικόνα 2.4: Γραφική παράσταση θιξοτροπικών και ρεοπηκτικών ρευστών (πηγή: Christidis, 2011).

III. Ιξωδοελαστικά ρευστά

Τα ιξωδοελαστικά ρευστά (viscoelastic fluids) εμφανίζουν συμπεριφορά μεταξύ ρευστού και στερεού. Παρουσιάζουν ιδιότητες των στερεών σωμάτων, όπως η ελαστικότητα και ιδιότητες των ρευστών, όπως η δημιουργία ιξώδους, ιδιαίτερα σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα πολυμερή (Γκουδούλας, 2003).



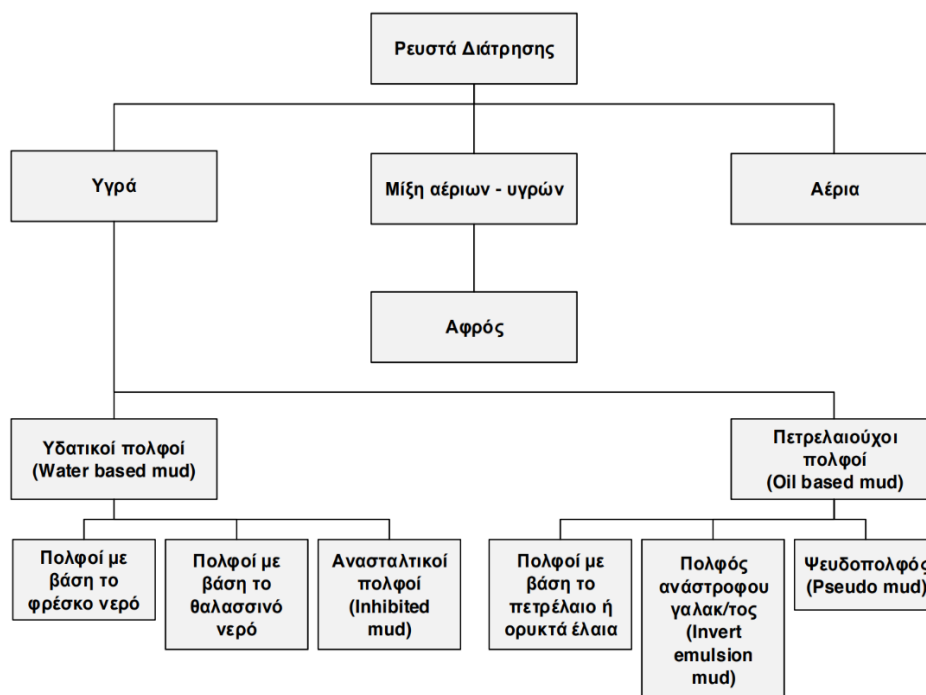
Εικόνα 2.5: Γραφική παράσταση συμπεριφοράς ιξωδοελαστικών ρευστών (πηγή: Παϊπέτης, 2013).

Κεφάλαιο 3^ο

Εισαγωγή στα γεωτρητικά ρευστά

3.1 Πολφοί και γεωτρητικά ρευστά

Ο όρος αιώρημα ή πολφός αφορά ένα ρευστό ετερογενές μείγμα, αποτελούμενο από αέριο ή υγρό διαλύτη καθώς και τα στερεής φάσης εν αιωρήσει σωματίδια. Καίριο παράγοντα για την αποτελεσματικότητα μίας διάτρησης αποτελεί ο πολφός της γεώτρησης. Τα γεωτρητικά ρευστά (drilling fluids) ταξινομούνται σε πολφούς με βάση το νερό (water based muds), πολφούς με βάση το πετρέλαιο (oil-based mud), σε πολφούς με βάση το αέριο-φυσικό αέριο (gas-based muds), σε πολφούς που αποτελούν μίγμα αέριων-υγρών (αφρός) και σε πολφούς γαλακτώματα (Κολέτσης, 2016).



Εικόνα 3.1: Ταξινόμηση γεωτρητικών ρευστών (πηγή: Κολέτσης, 2016)

Τα πιο κοινότυπα είδη ρευστών γεωτρήσεων είναι οι υδατικοί και οι πετρελαϊκοί πολφοί. Η χρήση του αέρα ως ρευστό γεώτρησης αφορά περιοχές όπου χαρακτηρίζονται από αδιαπέρατους σχηματισμούς. Τα μείγματα αερίων-υγρών (αφρός), χρησιμοποιούνται σε σχηματισμούς όπου οι πιέσεις των πόρων των σχηματισμών είναι πολύ χαμηλές, με

αποτέλεσμα να υπάρχουν σημαντικές απώλειες με την χρήση διαφορετικού είδους γεωτρητικού ρευστού (Καλδέλη, 2019). Πλέον μελετούνται πολφοί με χρήση πρόσθετων όπως τα νανοσωματίδια και τα πολυμερή (Gomari, 2015).

3.2 Η συμβολή των πολφών στη γεωτρητική διαδικασία

Οι πολφοί των γεωτρήσεων οφείλουν να καλύψουν μία πληθώρα αναγκών και λειτουργιών (Mckee & Geehan, 1989):

1. Η λίπανση και ψύξη του κοπτικού άκρου του γεωτρήπανου.
2. Η διατήρηση της σταθερότητας της γεώτρησης με την άσκηση υδροστατικής πίεσης στα τοιχώματα του φρέατος.
3. Η μεταφορά των θρυμματισμένων από το περιστροφικό κοπτικό άκρο πετρωμάτων, στην επιφάνεια.
4. Η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της γεωτρητικής διαδικασίας.
5. Η ενίσχυση των ρυθμών διάτρησης.
6. Η δημιουργία στεγανοποιητικού λεπτού στρώματος (filter cake) προς αποφυγή απομάκρυνσης πολφού.
7. Η αποφυγή διάβρωσης των σχηματισμών που έρχονται σε επαφή.
8. Ο περιορισμός της διάβρωσης των σωληνώσεων της γεώτρησης και η διατήρηση της καλής κατάστασης του φρέατος έως ότου γίνει η επένδυση του σωλήνα.

Η επιλογή ενός πολφού για την χρήση του ως ρευστό γεώτρησης απαιτεί μία σειρά ελέγχων, όπως η μέτρηση του pH, οι μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους του πολφού για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ο έλεγχος της διηθητικής ικανότητας του πολφού κ.α. (Λύτρα, 2016).

3.3 Γεωτρητικά ρευστά με βάση το νερό (Water Based Muds)

Το νερό ως βάση σε γεωτρητικά ρευστά (γλυκό ή θαλασσινό) είναι η οικονομικότερη και η πιο άμεσα διαθέσιμη πηγή. Το θαλασσινό νερό είναι εύκολα διαθέσιμο στις θαλάσσιες ερευνητικές ή παραγωγικές γεωτρήσεις. Τα συνηθέστερα γεωτρητικά ρευστά είναι αυτά που έχουν ως βάση το νερό και αποτελούνται κυρίως από:

- το νερό, το οποίο είναι η συνεχής φάση και παρέχει το αρχικό ιξώδες

- τα ενεργά στερεά, για την ενίσχυση του επιθυμητού ιξώδους
- τα αδρανή στερεά, για την επίτευξη της απαιτούμενης πυκνότητας

Ενεργά στερεά καλούνται τα στερεά σωματίδια που αντιδρούν με το νερό και τα πρόσθετα χημικά του πολφού. Τα στερεά που δεν αντιδρούν με τα συστατικά του πολφού καλούνται ανενεργά στερεά (Σταματάκη, 2003).

Για την εκτέλεση των παραπάνω λειτουργιών απαιτείται αυξημένο ιξώδες στο ρευστό της γεώτρησης. Η επίτευξη της αύξησης του ιξώδους στα γεωτρητικά ρευστά με βάση το νερό γίνεται με την ανάμιξη αργιλικού ορυκτού ή/και πολυμερών. Όταν γίνεται χρήση θαλασσινού νερού, η υδροφιλική συμπεριφορά των αργίλων που προστίθενται για να αυξήσουν το ιξώδες, μειώνεται λόγω συγκέντρωσης αλάτων. Κατά συνέπεια, προκαλείται κροκίδωση των αργιλικών σωματιδίων και το νερό απομακρύνεται από τα σωματίδια της αργίλου. Το φαινόμενο αυτό αποτρέπεται με την πρόσθεση αντικροκιδωτικών στον πολφό. Παράλληλα, το υψηλό pH μειώνει τις αρνητικές επιδράσεις άλλων ουσιών κατά τη διαλυτοποίηση, επιτρέποντας την αποτελεσματική διασπορά των σωματιδίων (Βλαχοκυριάκος, 2021).

3.4 Δημιουργία πηκτώματος (γέλης , gel) για πολφό γεώτρησης

Ο πολφός μετά το πέρας της ανακυκλοφορίας του, βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας και η μορφή του γίνεται πιο παχύρρευστη. Η ικανότητα πήξης του πολφού συμβάλει στην αποφυγή της συσσώρευσης τεμαχιδίων στον πυθμένα της γεώτρησης. Επιπλέον τα τυχόν θραύσματα που παράγει το κοπτικό άκρο μεταφέρονται στην επιφάνεια, δίχως να εμποδίζουν την πρόοδο της γεώτρησης (Αθανασάκης, 2019).

Η δημιουργία γέλης ενισχύει την ακαμψία του πολφού, γι' αυτό το λόγο η αντοχή της (gel strength) αποτελεί σημαντικό παράγοντα που λαμβάνεται υπόψιν για την καταλληλότητα και την επιλογή του πολφού στο πεδίο. Η αντοχή της γέλης προσδιορίζεται από την τιμή της διατμητικής τάσης που αναγράφει το ιξωδόμετρο, για χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Το ρευστό βρίσκεται σε ηρεμία για 10 sec και έπειτα λαμβάνεται η μέτρηση με ταχύτητα περιστροφής του ιξωδομέτρου 3 rpm . Οι μετρήσεις επαναλαμβάνονται για τους χρόνους των 10 min και 30 min, ενώ δύναται να ληφθούν μετρήσεις και για μεγαλύτερους χρόνους όπως 16 hr (Βλαχοκυριάκος, 2021).

Με την πρόσθεση ιόντων όπως Ca^+ , K^+ , Mg^{2+} στον πολφό μπορούν να τροποποιηθούν οι ιδιότητες της αιωρούμενης αργίλου. Με τον τρόπο αυτό, οι ιδιότητες της λάσπης με βάση το νερό μπορούν να ελεγχθούν (Μιχαλάκης, 2004).

3.5 Πυκνότητα πολφού

Ο πολφός υψηλής πυκνότητας δημιουργεί άνωση εντός της γεώτρησης και ενισχύει την ανύψωση των προϊόντων της διάτρησης προς την επιφάνεια. Επιπλέον εξασφαλίζει τον αποτελεσματικό καθαρισμό της γεώτρησης ακόμα και υπό χαμηλές ταχύτητες ρευστού στον δακτύλιο (Κολέτσης, 2016). Η πυκνότητα του πολφού ρυθμίζεται έτσι ώστε να ασκεί ικανή υδροστατική πίεση στη γεώτρηση, εξισορροπώντας την πίεση των ρευστών των πετρωμάτων, αλλά όχι τόσο υψηλή ώστε να προκαλέσει θραύση των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Η πυκνότητα ρυθμίζεται με τη χρήση πρόσθετων υλικών, τα οποία θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη σχετική πυκνότητα από ότι του νερού και επιπλέον να μην επηρεάζουν τις διηθητικές και ρεολογικές ιδιότητες του πολφού (Mitchell & Miska, 2011).

3.6 Ιξώδες πολφού

Οι πολφοί που διαθέτουν υψηλό ιξώδες καλύπτουν μία πληθώρα αναγκών και λειτουργιών στη γεωτρητική διαδικασία. Σε γεωτρήσεις με πολφούς χαμηλού ιξώδους, τα θρύμματα δυσκολεύουν την κυκλοφορία του ρευστού, εν αντιθέση με αυτούς που διαθέτουν υψηλό ιξώδες (Κολέτσης, 2016). Η αύξηση του ιξώδους στους πολφούς γίνεται κυρίως με τη χρήση αργίλων. Με την προσρόφιση νερού, οι άργιλοι διογκώνονται και προσδίδεται ιξώδες στο μίγμα, δημιουργώντας συνήθως ένα μη νευτώνειο αιώρημα (Κελεσιδής, 2012).

Συνήθως για τη ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων είναι επιθυμητή η αύξηση του ιξώδους του πολφού, ενώ αντίθετα σε κάποιες περιπτώσεις καθιστάται αναγκαία η μείωση του. Με την προσθήκη διασπορέων, αντικροκιδωτικών και λεπτυντών επιτυγχάνεται η μείωση του ιξώδους του πολφού. Αυτό συμβαίνει διότι επιδρούν στις φυσικοχημικές αντιδράσεις μεταξύ των διαλυμένων αλάτων και των στερεών του πολφού (Βλαχοκυριάκος, 2021).

3.7 Η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στο ιξώδες

Η επίδραση της πίεσης στους υδατικούς πολφούς είναι ελάχιστη για περιβάλλοντα με μικρά βάθη. Αντιθέτως για περιβάλλοντα μεγάλου βάθους όπου η πίεση έχει υψηλές τιμές παρατηρούνται μεταβολές στη ρεολογική συμπεριφορά του πολφού (Briscoe et al., 1994). Η

επίδραση της θερμοκρασίας στα γεωτρητικά ρευστά είναι μεγάλη, καθώς επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό οι ρεολογικές ιδιότητές τους (Gray & Darley, 1980). Οι δυνάμεις συνεκτικότητας που συγκρατούν τα μόρια του υγρού μειώνονται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, και επιφέρουν μεταβολή του ιξώδους του.

Η θέρμανση του πολφού προκαλείται από τους περιβάλλοντες σχηματισμούς. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται στον πυθμένα της γεώτρησης, ενώ με την άνοδο του πολφού προς την επιφάνεια παρατηρούνται μικρότερες θερμοκρασίες, καθώς συναντώνται ψυχρότεροι σχηματισμοί (Αθανασάκης, 2019).

Η ανάγκη της αγοράς για εκμετάλλευση κοιτασμάτων υδρογονανθράκων σε μεγαλύτερα βάθη συνεχώς αυξάνεται. Συνεπώς είναι απαραίτητη η δημιουργία ρευστών με αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες δημιουργούν λέπτυνση, πάχυνση και στερεοποίηση του πολφού. Με την λέπτυνση μειώνεται το ιξώδες και ο πολφός καθίσταται ανίκανος να μεταφέρει τα τεμαχίδια του θραυσμένου πετρώματος στην επιφάνεια. Κατά την πάχυνση, το ιξώδες αυξάνεται και κατά συνέπεια με τη γήρανση του πολφού αυξάνεται και η τάση διολίσθησης. Ο πολφός χάνει τη ρευστότητα του και μετατρέπεται σε γέλη. Ενώ κατά τη στερεοποίηση ο πολφός οδηγείται στην απώλεια των ρεολογικών του ιδιοτήτων (Bland, 2006).

3.8 Διηθητικές ιδιότητες πολφών

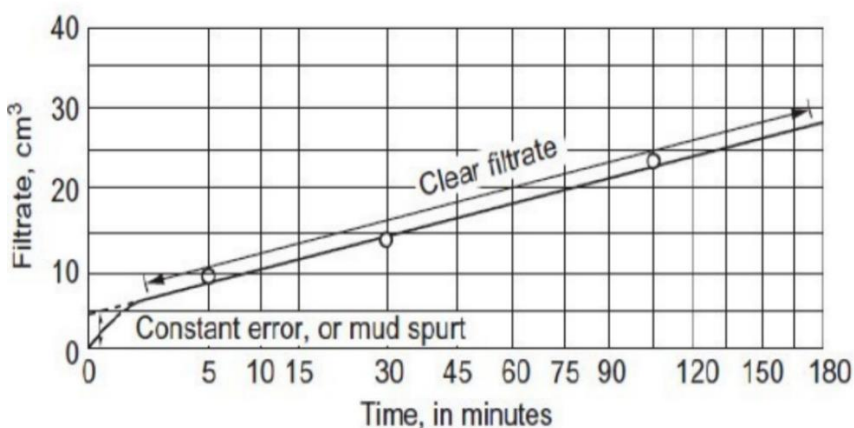
Σημαντικό κριτήριο για την αποτελεσματική λειτουργία μίας γεώτρησης αποτελεί η απώλεια του ρευστού λόγω διήθησης (fluid loss). Απαραίτητη συνθήκη για την διατήρηση της σταθερότητας των τοιχωμάτων και την αποφυγή της εισροής ρευστών σχηματισμών σε μία γεώτρηση, είναι ότι η πίεση των πόρων των περιβάλλοντων σχηματισμών πρέπει να είναι μικρότερη της υδροστατικής πίεσης του πολφού στα τοιχώματα (Caenn *et al.*, 2011). Το υμένιο (filtercake) στα εσωτερικά τοιχώματα της γεώτρησης έχει την ικανότητα να σφραγίζει τα διαρρηγμένα πετρώματα από το γεωτρώπανο, ενισχύοντας περαιτέρω την ισορροπία των απωλειών του ρευστού (Λύτρα, 2016). Στη μηχανική γεωτρήσεων για τον έλεγχο των διηθητικών ιδιοτήτων γίνεται αναφορά σε δύο τύπους διήθησης, τη στατική και τη δυναμική διήθηση (Μιχαλάκης, 2004).

3.8.1 Στατική διήθηση

Το φαινόμενο της στατικής διήθησης αφορά ρευστά τα οποία βρίσκονται σε ακινησία. Ειδικότερα σε συνθήκες γεώτρησης, το ρευστό δεν ρέει και το πάχος του υμενίου της λάσπης που βρίσκεται στα τοιχώματα της γεώτρησης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Σύμφωνα με το API (Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου) για τις μετρήσεις των διηθητικών ικανοτήτων των πολφών γίνεται χρήση της απλού τύπου φιλτρόπρεσσας και της φιλτρόπρεσσας υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών (Κελεσιδής, 2012).

Απλή Φιλτρόπρεσσα

Η απλή φιλτρόπρεσσα δεν μπορεί να προσφέρει αντιπροσωπευτική προσομοίωση σε συνθήκες ταμειυτήρα, αλλά επιτυγχάνει ποιοτικό έλεγχο του ρευστού. Οι συνθήκες στις οποίες λειτουργεί είναι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η πίεση που ασκείται στον πολφό αντιστοιχεί σε 6.9 atm (100 psi). Η μη ορθή προσομοίωση της απώλειας του ρευστού, οφείλεται στη χρήση διηθητικού χαρτιού που έχει ως αποτέλεσμα να συγκρατούνται τα σωματίδια στην επιφάνειά του (A.S.M.E., 2005). Το πάχος του υμενίου και ο όγκος του διηθήματος αυξάνονται συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου (Arjmand *et al.*, 2017).



Διάγραμμα 3.2 : Σύγκριση της μεταβολής του όγκου του διηθήματος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου (πηγή: Arjmand *et al.*, 2017)

Φιλτρόπρεσσα H.T.H.P.

Η φιλτρόπρεσσα υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών προσφέρει την πιο αντιπροσωπευτική προσομοίωση σε συνθήκες ταμειυτήρα, για τον λόγο αυτό δίνει και πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση του ιξώδους του πολφού και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διήθησης του ρευστού, εν αντιθέσει με την αύξηση της πίεσης, που μειώνει τη διαπερατότητα του υμενίου. Η πίεση δεν έχει σημαντικό αντίκτυπο στη διήθηση (Miska & Mitchell, 2011).

3.8.2 Δυναμική διήθηση

Το φαινόμενο της δυναμικής διήθησης αφορά ρευστά τα οποία βρίσκονται σε κίνηση-ροή. Ειδικότερα σε συνθήκες γεώτρησης, το ρευστό κυκλοφορεί εντός της γεώτρησης και το παχός του υμενίου της λάσπης αυξάνεται έως την επίτευξη της εξισορρόπησης της διατμητικής αντοχής του υμενίου, με την διατμητική τάση που ασκεί ο πολφός (A.S.M.E., 2005). Παρατηρείται μείωση της απώλειας του ρευστού και αύξηση του πάχους του υμενίου καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των εν αιωρήσει στερεών. Η διαπερατότητα του υμενίου εξαρτάται από τις ιδιότητες και το μέγεθος των κόκκων του σεπιολίθου (Αθανασάκης, 2019).

Σε συνθήκες γεώτρησης παρατηρείται φθορά του φρέατος λόγω διάβρωσης από τον πολφό, καθώς και η μηχανική φθορά του από τη διατρητική στήλη. Κατά συνέπεια κατά την προχώρηση μίας γεώτρησης σε μεγάλα βάθη η διήθηση γίνεται δυναμική (Darley & Gray, 1988).

Κεφάλαιο 4^ο

Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά των πειραματικών διαδικασιών και των εργαστηριακών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και δίνονται λεπτομέρειες για την λειτουργία τους. Το υπό εξέταση δείγμα ήταν σεπιόλιθος ελληνικής προέλευσης, κορεσμένο με κατιόντα Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και Sr^{2+} . Το αρχικό δείγμα χαρακτηρίστηκε χημικά (ED-XRF) και ορυκτολογικά (XRD), ενώ παρασκευάστηκαν αιωρήματα, με βάση τα κορεσμένα με κατιόντα δείγματα, περιεκτικότητας 4,5% κ.β. σε στερεά. Τα αιωρήματα αφέθηκαν να ενυδατωθούν (25°C) και να ωριμάσουν θερμικά στους 100°C για 16 ώρες, ώστε να εξεταστούν πιθανές μεταβολές στη ρεολογική συμπεριφορά τους.

4.2 Προετοιμασία του σεπιόλιθου για αξιολόγηση

Για τη λειοτρίβηση του σεπιόλιθου χρησιμοποιήθηκε ο πλανητικός σφαιρόμυλος του εργαστηρίου Εμπλουτισμού (Laboratory of ore processing). Ο μύλος ρυθμίστηκε για χρονικό διάστημα 20 min στις 200 rpm. Ακολούθησε κοσκίνηση με κόσκινο μεγέθους 75 μm . Λόγω της τάσης του σεπιόλιθου να προσροφά υγρασία, προηγήθηκε η ξήρανσή του για ένα βράδυ στους 105°C, στο φούρνο του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να αποφευχθεί το φαινόμενο της συσσωμάτωσης του σεπιόλιθου κατά τη λειοτρίβηση. Προκειμένου να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας μετά την ξήρανση, ο σεπιόλιθος μεταφέρθηκε στον ξηραντήρα για να επανέλθει η θερμοκρασία του σε συνθήκες δωματίου. Μετά το πέρας της λειοτρίβησης ακολούθησε η διαδικασία αξιολόγησής του.

4.3 Στάδια χαρακτηρισμού του δείγματος ελληνικού σεπιόλιθου

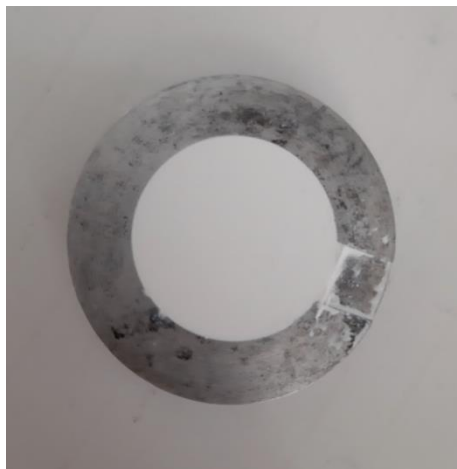
Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η διαδικασία των πειραμάτων που εκτελέστηκαν για τον χημικό και ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του δείγματος του σεπιόλιθου.

4.3.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων - X είναι μία αναλυτική, μη καταστρεπτική μέθοδος που

αποσκοπεί στον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό των ορυκτολογικών φάσεων σε πετρώματα και ιζήματα. Αρχή της μεθόδου είναι η μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων, οι οποίες περιθλώνται σε συγκεκριμένες γωνίες πρόσπτωσης στο εκάστοτε δείγμα κρυσταλλικής κόνεως, ενώ παράλληλα καταγράφονται οι γωνίες περίθλασης (Κωστάκης, 2005).

Στη συγκεκριμένη μέθοδο δημιουργήθηκε μη προσανατολισμένο δείγμα (bulk) (εικόνα 4.1). Για τη δημιουργία του χρησιμοποιήθηκαν περίπου 1,5 g κονιοποιημένου σεπιόλιθου, ο οποίος εισήχθη σε ειδικά διαμορφωμένο μεταλλικό δειγματοφορέα προς αποφυγήν του προσανατολισμού των κρυστάλλων.



Εικόνα 4.1: Ο σεπιόλιθος εντός του μεταλλικού δειγματοφορέα
(πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)

Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων του δείγματος. Για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων έγινε χρήση του λογισμικού Diffrac Plus - EVA[®] που χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων JCPDS. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό AutoQuan[®] vs 2.80 που έχει ως αρχή λειτουργίας την εκλέπτυνση κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Rietveld.

4.3.2 Μέθοδος φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων - X (ED – XRF)

Η τεχνική ED – XRF είναι μία βασική μέθοδος ανάλυσης της χημικής σύστασης στερεών και υγρών υλικών. Το φαινόμενο του φθορισμού περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας – X προερχόμενη από μία πηγή υψηλής ενέργειας με τα άτομα που απαρτίζουν

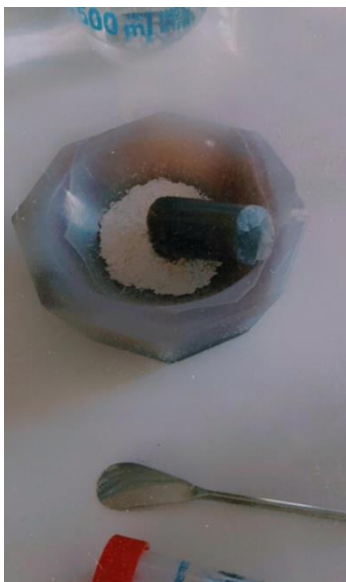
το υπό εξέταση δείγμα. Οι ακτίνες – X, λόγω της υψηλής διεισδυτικότητάς τους, απομακρύνουν ηλεκτρόνια από τις χαμηλότερες ενεργειακές στιβάδες των ατόμων, δημιουργώντας κενά στα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά επίπεδα. Για την κάλυψη των κενών αυτών, ηλεκτρόνια από υψηλότερες ενεργειακές στιβάδες υποβιβάζονται στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται ακτίνες - X, χαρακτηριστικές για το εκάστοτε άτομο. (Στεργιούδης, 2007).

Μέσω της τεχνικής XRF υπάρχει δυνατότητα ανάλυσης δείγματος με δύο τρόπους: i) δείγμα σε μορφή ταμπλέτας (φυσική μορφή) και ii) υαλοποιημένο δείγμα (συντετηγμένο). Η διακριτική ικανότητα στο υαλοποιημένο δείγμα υπερτερεί της ταμπλέτας, διότι η τήξη και η απότομη στερεοποίηση που υπέστησε το δείγμα διέσπασε την κρυσταλλική δομή του, με αποτέλεσμα τον πιο αποτελεσματικό εντοπισμό των ατόμων (σε μορφή οξειδίων) (Αθανασάκης, 2019).

Για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης αρχικά τοποθετήθηκε στον εργαστηριακό φούρνο η κεραμική πυρίμαχη κάψα στους 105°C για 30 λεπτά για την αποβολή της υγρασίας και κατά συνέπεια τη σταθεροποίηση του βάρους της. Έπειτα, αφού έγινε μέτρηση του βάρους της με ζυγό ακριβείας, εισάχθηκαν στην κάψα 2,5 g ξηρού δείγματος. Στη συνέχεια αφού ζυγίστηκε ξανά το συνολικό βάρος κάψας και δείγματος, τοποθετήθηκαν στον εργαστηριακό φούρνο για 4 ώρες στους 1050°C. Η πύρωση του δείγματος στοχεύει στην διάσπαση των πλεγμάτων των πυριτικών ορυκτών και την απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού και των ανθρακικών, οργανικών και θειικών ενώσεων για να επιτευχθεί ασφαλής σύντηξη (Λύτρα, 2016). Μετά το πέρας της πύρωσής τους (δείγμα και κάψα), ζυγίστηκαν ξανά ώστε να προσδιοριστεί το ποσοστό της απώλειας πύρωσης του δείγματος σεπιόλιθου σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (4.1).

$$LOI = \frac{\text{Βάρος Δείγματος}(105^{\circ}\text{C}) - \text{Βάρος Δείγματος}(1050^{\circ}\text{C})}{\text{Βάρος Δείγματος}(105^{\circ}\text{C})} * 100\% \quad (4.1)$$

Για την παρασκευή της υαλοποιημένης ταμπλέτας, ζυγίστηκαν 1,5 γραμμάρια πυρωμένου δείγματος και 7,5 γραμμάρια τετραβορικού/μεταβορικού δι-λιθίου (50:50) (ως συντηκτικό) και ομογενοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη (εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2: Ομογενοποίηση σεπιολίθου με το συντηκτικό σε γουδί από αχάτη (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)

Το ομογενοποιημένο μείγμα μεταφέρθηκε σε χωνευτήριο λευκόχρυσου ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της σύντηξης, η οποία διήρκησε 20 min. Η υαλοποιημένη ταμπλέτα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα μέχρι την ανάλυσή της.

4.4 Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων

Στην ενότητα αυτή γίνεται αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρασκευής των πολφών του σεπιόλιθου, καθώς και των πειραματικών διαδικασιών που έχουν ως στόχο τη μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολφών.

4.4.1 Παρασκευή πολφών σεπιολίθου

Η παρασκευή των πολφών του σεπιόλιθου έγινε βάση του προτύπου API 13A. Παρασκευάστηκαν περίπου 200 mL πολφού για κάθε ένα δείγμα, περιεκτικότητας σε στερεά 4,5% κ.β. Οι βιομηχανικοί πολφοί έχουν περιεκτικότητα σε στερεά 6.42% κ.β. σύμφωνα με το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου. Δημιουργήθηκαν συνολικά 24 δείγματα πολφών σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και Sr^{2+} . Η διαδικασία προπαρασκευής των πολφών διήρκησε τρεις ημέρες:

Ημέρα πρώτη

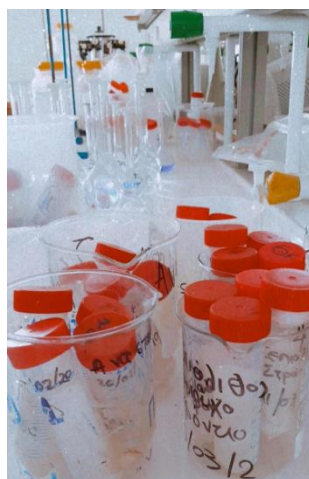
Αφού ζυγίστηκαν με ακρίβεια 5,1 gr ξηρού λειοτριβημένου σεπιόλιθου, εισήχθησαν σε 30 mL διαλύματος χλωριούχου άλατος των υπό εξέταση κατιόντων σε φυγοκεντρικά φιαλίδια (εικόνα 3.3). Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν στην συσκευή υπερήχων για ανάδευση διάρκειας 20 sec και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στη φυγόκεντρο, όπου φυγοκεντρήθηκαν με ταχύτητα περιστροφής 9000 rpm για 20 min, με σκοπό τον διαχωρισμό της στερεής από την υγρή φάση. Μετά την απομάκρυνση του υγρού, η διαδικασία επαναλήφθηκε για ακόμη μία φορά και έπειτα τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για ένα βράδυ.

Ημέρα δεύτερη

Μετά το πέρας της τρίτης φυγοκέντρωσης, απομακρύνθηκε η υγρή φάση και προστέθηκαν 30 mL διαλύματος χλωριούχου άλατος του εκάστοτε κατιόντος. Έπειτα το φιαλίδιο τοποθετείται στη συσκευή υπερήχων για 20 sec και αφέθηκε σε ηρεμία για ένα βράδυ.

Ημέρα τρίτη

Αρχικά έγινε φυγοκέντρωση με ταχύτητα περιστροφής 9000 rpm για 20 min και απομακρύνθηκε η υγρή φάση. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία της ανάδευσης στη συσκευή υπερήχων και έπειτα της φυγοκέντρωσης, τρεις φορές με αλκοόλη και δύο φορές με απιονισμένο νερό. Μετά την ολοκλήρωση της προπαρασκευής, ο όγκος του αιωρήματος αυξήθηκε με την πρόσθεση επιπλέον απιονισμένου νερού, ώστε η περιεκτικότητα σε σεπιόλιθο να είναι 4,5%.



Εικόνα 4.3: φυγοκεντρικά φιαλίδια (πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)

4.4.2 Ωρίμανση πολφών

Η ωρίμανση των πολφών έχει ως σκοπό την προσομοίωση των συνθηκών θερμοκρασίας που θα εκτεθούν οι πολφοί σεπιολίθου. Η ωρίμανση μπορεί να επιτευχθεί με την στατική και δυναμική γήρανση καθώς και με την ενυδάτωση των πολφών (Makwashi & Ahmed, 2016).

Στη στατική γήρανση λαμβάνεται μέτρηση του ιξώδους όταν ο πολφός θερμαίνεται έως το σημείο βρασμού και στην συνέχεια επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται με στόχο την κατάρρευση του πολφού. Έτσι επιτυγχάνεται μία εργαστηριακή προσομοίωση της διατηρητικής διαδικασίας από την υψηλή θερμοκρασία στο κοπτικό άκρο έως την θερμοκρασία σε συνθήκες επιφανείας.

Στη δυναμική γήρανση γίνεται εισαγωγή του πολφού σε κυλινδρικά μεταλλικά αυτόκλειστα ωρίμανσης (εικόνα 4.4) τα οποία τοποθετούνται σε ειδικά διαμορφωμένο φούρνο. Τα αυτόκλειστα περιστρέφονται στις προσαρμοσμένες βάσεις του φούρνου, σε σταθερή θερμοκρασία για 16 ώρες. Στη συνέχεια, ο πολφός επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου και γίνεται μέτρηση του ιξώδους.

Η ενυδάτωση των πολφών επιτυγχάνεται αφήνοντας τα αιωρήματα στα δοχεία τους για δεκαέξι ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ενυδάτωση έχει ως σκοπό την προσρόφηση νερού στον ενδοστρωματικό χώρο του σεπιολίθου.



Εικόνα 4.4: Κελί ωρίμανσης με θερμικά επεξεργασμένο πολφό.

(πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)

Προετοιμασία πολφών

Η προετοιμασία των πολφών διαφέρει ανάλογα με τη μέθοδο ωρίμανσης. Σε αυτή την μελέτη οι πολφοί σεπιολίθου υπέστησαν ενυδάτωση στους 25°C και δυναμική γήρανση στους 100°C.

Για την ωρίμανση ο πολφός μεταφέρθηκε στο δοχείο του αναδευτήρα, και αναδεύτηκε στις 10.000 rpm (εικόνα 4.5) για 5 min. Έπειτα, αφαιρέθηκε η προσκολλημένη ποσότητα σεπιολίθου από τις πλευρές του δοχείου και συνεχίστηκε η ανάδευση για ακόμη 15 min. Το περιεχόμενο μεταφέρθηκε σε δοχείο των 600 mL και καλύφθηκε με ειδική ύαλο για 16 ώρες. Την επόμενη μέρα, έγινε ανάδευση για 5 min πριν τη μέτρηση του ιξώδους.

Για την δυναμική γήρανση ο πολφός μεταφέρθηκε στα ειδικά μεταλλικά αυτόκλειστα ωρίμανσης. Μετά το πέρας της καθορισμένης ώρας των κελιών στον εργαστηριακό φούρνο, ο πολφός αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου (25°C). Τέλος έγινε ανάδευση για 5 min στον εργαστηριακό αναδευτήρα πριν τη μέτρηση του ιξώδους.



Εικόνα 4.5: Εργαστηριακός αναδευτήρας Hamilton Beach

(πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)

4.4.3 Μέτρηση ιξώδους στο ιξωδόμετρο Grace 3500

Έπειτα από την διαδικασία ωρίμανσης και την επαναφορά των πολφών σε θερμοκρασία δωματίου, ακολούθησε η μέτρηση του ιξώδους στο εργαστήριο Τεχνικής Γεωτρήσεων και Ρευστομηχανικής στο ιξωδόμετρο Grace 3500 (εικόνα 4.6), το οποίο είναι τύπου Couette. Η διεξαγωγή της λήψης των δεδομένων των μετρήσεων έγινε μέσω του

λογισμικού M3600, σε μορφή υπολογιστικών φύλλων excel.

Κατά τη διαδικασία της μέτρησης, ο πολφός τοποθετήθηκε μεταξύ δύο ομοαξονικών κυλίνδρων, του rotor sleeve (εξωτερικός) και του bob (εσωτερικός). Το γεγονός ότι ο εξωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται με τον πολφό στον εδιάμεσο χώρο μεταξύ των κυλίνδρων, επιφέρει εμφάνιση ροπής στον εσωτερικό ακίνητο κύλινδρο. Ο bob συνδέεται με ελατήριο στρέψης το οποίο προβάλλει αντίσταση στη ροπή που τείνει να το περιστρέψει (Αθανασάκης, 2019). Έπειτα καταγράφονται οι μετρήσεις του ιξώδους του ρευστού που είναι ανάλογο της γωνίας στροφής του εσωτερικού κυλίνδρου της διάταξης.



Εικόνα 4.6: Ιξωδόμετρο Grace M3500

(πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)

Για τον προσδιορισμό του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες ταχύτητες περιστροφής: 5rpm, 10 rpm, 25 rpm, 50 rpm, 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm , 500 rpm και 600 rpm. Ακόμη με τις ανηγμένες μετρήσεις του ιξωδομέτρου FANN (Fann F1 Reading (deg)), υπολόγιστηκαν τα μεγέθη του πλαστικού ιξώδους, του φαινομενικού ιξώδους και της τάσης διολίσθησης με τις ακόλουθες σχέσεις:

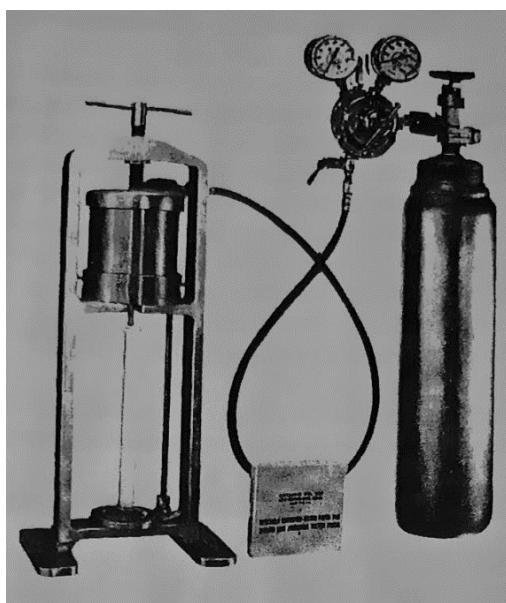
- Πλαστικό ιξώδες: $PV (cP) = \Phi_{600} - \Phi_{300}$ (3.2)
- Φαινομενικό ιξώδες: $AV (cP) = \Phi_{600} / 2$ (3.3)
- Τάση διολίσθησης: $YP = \Phi_{300} - \text{πλαστικό ιξώδες}$ (3.4)

4.4.4 Μέτρηση διηθητικής ικανότητας (LPLT)

Μετά το πέρας της μέτρησης του ιξώδους των πολφών σεπιόλιθου, ακολούθησε η

δοκιμή της απώλειας διήθησής τους. Ο πολφός υπόκειται σε στατική διήθηση με τη βοήθεια της φιλτρόπρεσσας χαμηλών πιέσεων και χαμηλών θερμοκρασιών (LPLT) (εικόνα 4.7).

Ο πολφός εισάγεται στο δοχείο, στον πυθμένα του οποίου βρίσκεται το διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια βιδώνεται στη διάταξη της φιλτρόπρεσσας. Η πίεση εφαρμόζεται στην πρέσα με τη χρήση φιάλης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Η πίεση που δέχεται το ρευστό (100 psi ή 6,9 atm) καταγράφεται από μανομέτρο. Το αποβληθέν υγρό συγκεντρώνεται σε ογκομετρικό κύλινδρο, ώστε να καταγραφεί η απώλεια διήθησης (fluid loss).



Εικόνα 4.7: Πρέσα LPLT με φιάλη CO_2 , εταιρείας FANN
(πηγή: σημειώσεις εργαστηρίου Τεχνικής Γεωτρήσεων)

Η συνολική πειραματική διαδικασία διήρκεσε 30 λεπτά. Στα πρώτα 5 λεπτά καταγράφεται η απώλεια ανά 1 λεπτό. Από το πέμπτο λεπτό και έπειτα εκτελείται καταγραφή ανά 5 λεπτά. Το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου (API) προτείνει να μην λαμβάνεται υπόψιν ο όγκος του υγρού που αποβλήθηκε μέχρι τα πρώτα 7.5 λεπτά. Τέλος, συλλέχθηκε το υμένιο «filter cake» που δημιουργήθηκε και μετρήθηκε το πάχος του (εικόνα 4.8). Η διαπερατότητα του υμενίου εξαρτάται από τη διάταξη και το σχήμα των σωματιδίων του ορυκτού.



Εικόνα 4.8: Υμένιο « filter cake »
(πηγή: φωτογραφία διπλωματικής)

Κεφάλαιο 5°

Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του ελληνικού σεπιόλιθου

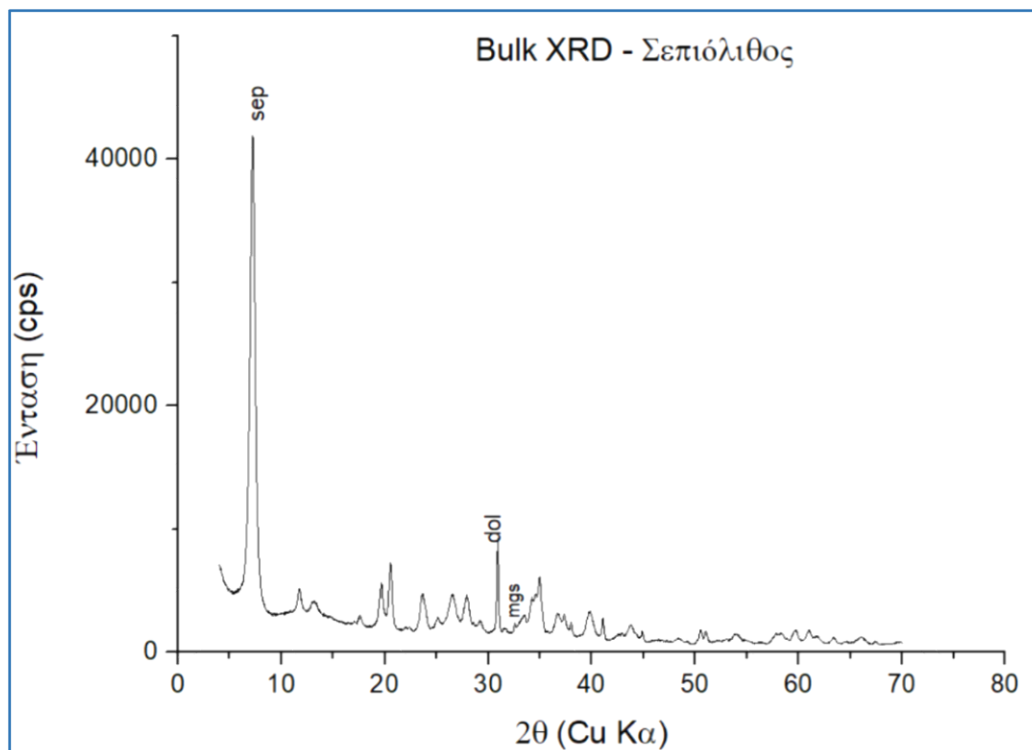
5.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκαν ολικά μη προσανατολισμένα δείγματα (bulk), για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων που συνυπάρχουν στο δείγμα.

Πίνακας 5.1.: Ποσοτική Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων δείγματος.

XRD	Σεπιόλιθος (%)	Δολομίτης (%)	Μαγνησίτης (%)
Ελληνικός Σεπιόλιθος	86,5	12,5	1

Σε όλες τις αναλύσεις το σφάλμα προσέγγισης των ορυκτολογικών φάσεων (%Rwp) που εμπεριέχεται είναι μικρότερο από 10%. Έτσι οι αναλύσεις των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος κρίνονται ως αξιόπιστες.



Διάγραμμα 5.1: Ακτινογράφημα ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης
(sep=σεπιόλιθος, dol=δολομίτης, mgs= μαγνησίτης)

Το παραπάνω διάγραμμα 5.1 δημιουργήθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος Origin. Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε σεπιόλιθο ξεπερνάει το 86%, ενώ συνυπάρχει με μικρό ποσοστό ο δολομίτης και ακολουθεί ο μαγνησίτης.

5.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X

Η χημική ανάλυση του δείγματος, πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Με τη τεχνική XRF, δόθηκε η ποσοστιαία περιεκτικότητα σε διάφορα οξείδια. Στον πίνακα 5.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, ώστε να δοθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα της χημικής σύστασης του δείγματος του σεπιολίθου. Επιπλέον, στον ακόλουθο πίνακα έχει γίνει η αναγωγή των αποτελεσμάτων ως προς την απώλεια πύρωσης.

Πίνακας 5.2: Ανάλυση δείγματος με τη τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X

XRF	Na₂O (%)	MgO (%)	K₂O (%)	CaO (%)	TiO₂ (%)	MnO (%)	Fe₂O₃ (%)	Al₂O₃ (%)	SiO₂ (%)	P₂O₅ (%)	L.O.I (%)	Total (%)
(%)	3,43	25,59	0	1,17	0	0	0,06	0,6	55,61	0	13,65	100,1

Αρχικά, παρατηρείται ότι το άθροισμα επί της εκατό (%) των περιεκτικοτήτων του δείγματος δεν αποκλίνει πολύ από το 100% και γι αυτό τον λόγο θεωρείται αξιόπιστο. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στο δείγμα που εξετάστηκε υπάρχει έντονη παρουσία διοξειδίου του πυριτίου SiO₂, το οποίο είναι αναμενόμενο διότι ο σεπιόλιθος είναι φυλλοπυριτικό ορυκτό.

Στη συνέχεια, παρατηρείται έντονη παρουσία οξειδίου του μαγνησίου MgO. Ακολουθεί με πολύ μικρό ποσοστό το οξείδιο του νατρίου Na₂O και με ακόμη μικρότερο το οξείδιο του ασβεστίου CaO. Τα οξείδια του αργιλίου Al₂O₃ και του σιδήρου Fe₂O₃ εμφανίζονται με ποσοστά πολύ μικρότερα της μονάδας. Το δείγμα του ελληνικού σεπιόλιθου φαίνεται να μην έχει πολλές προσμίξεις, αφού πολλά οξείδια που δεν συνδέονται με το χημισμό του σεπιόλιθου έχουν μηδενικές τιμές.

Κεφάλαιο 6^ο

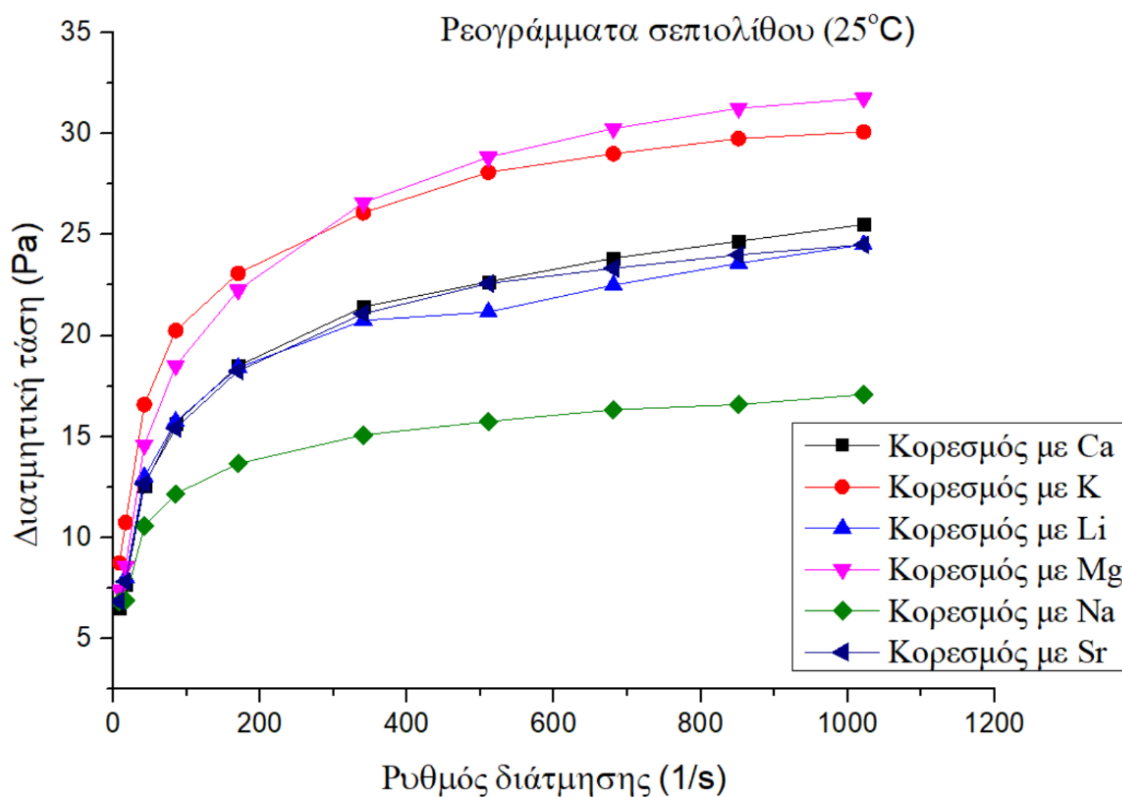
Αποτελέσματα ρεολογικής μελέτης δειγμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται λεπτομερής παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων των ρεολογικών πειραμάτων όπως οι μετρήσεις του ιξώδους και ο προσδιορισμός των διηθητικών ικανοτήτων των δειγμάτων. Παράλληλα, προσδιορίζονται οι ρεολογικές παράμετροι του φαινομένου και πλαστικού ιξώδους, καθώς και η τάση διολίσθησης. Επιπλέον πραγματοποιείται η ανάλυση σφάλματος, ώστε να είναι εμφανείς οι πιθανές αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων για τα δείγματα που πραγματοποιήθηκε επαναληπτική ρεολογική εξέταση. Τέλος παρατίθενται τα αποτελέσματα από την απώλεια διήθησης καθώς και της μέτρησης του πάχους του υμενίου του κάθε δείγματος.

6.1 Ανάλυση Ρεογραμμάτων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ρεογράμματα των πολφών σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ και Sr^{2+} σε θερμοκρασίες ωρίμανσης 25 °C και 100 °C. Η περιεκτικότητα του σεπιολίθου σε κάθε πολφό ήταν 4,5% κ.β. Τα ρεολογικά μοντέλα που εξετάστηκαν είναι τα Power Law, Bingham Plastic και Herschel & Buckley. Τα δείγματα των ρευστών δεν ήταν Νευτώνεια, αλλά ακολουθούν το ρεολογικό μοντέλο Herschel & Buckley.

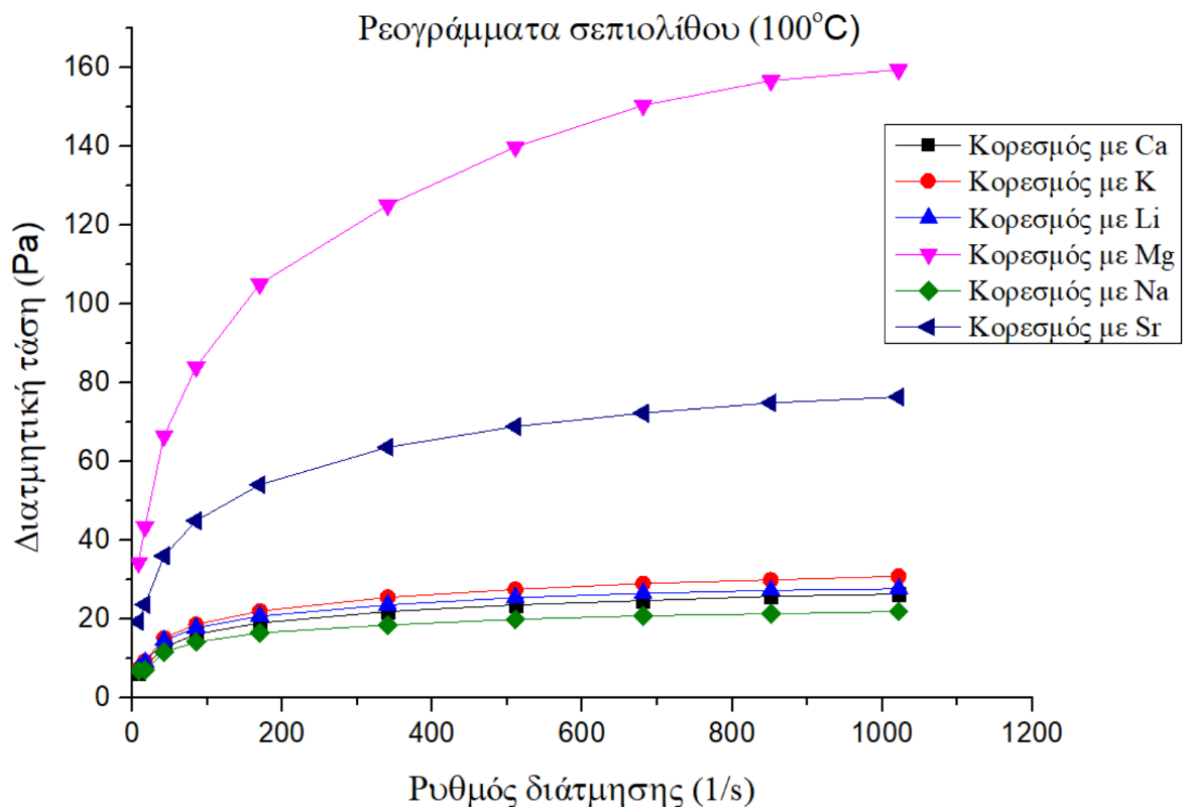
Τα δεδομένα των ρεογραμμάτων που ακολουθούν προέκυψαν από το λογισμικό Best Fitting. Τα ρεογράμματα μεταφέρθηκαν στο πρόγραμμα Origin, από το οποίο και προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα. Οι τιμές των ρεολογικών παραμέτρων παρατίθενται στην ενότητα 6.3.



Διάγραμμα 6.1.1: Ρεογράμματα δειγμάτων σεπιολίθου κορεσμένων με κατιόντα Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ και Sr^{2+} στους 25°C.

Στο Διάγραμμα 6.1.1 παρουσιάζεται η ρεολογική συμπεριφορά των πολφών σεπιολίθου κατά την ενυδάτωσή τους στους 25°C. Από το διάγραμμα προκύπτει πως η συμπεριφορά των πολφών εκφράζεται από το ρεολογικό μοντέλο Herschel & Buckley. Παρατηρείται ότι οι τιμές της διατμητικής τάσης του πολφού που αφορούν τα ιόντα Mg και K είναι αρκετά αυξημένες. Αντίθετα οι τιμές της διατμητικής τάσης που αφορούν τα ιόντα Na είναι οι πιο χαμηλές. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της διατμητικής τάσης ανάλογα τα ιόντα που είναι κορεσμένος ο κάθε πολφός ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$.

Από τα δισθενή ιόντα είναι αναμενόμενο οι πολφοί κορεσμένοι σε ιόντα Mg και Ca να έχουν υψηλές τιμές διατμητικής τάσης. Αντίστοιχα από τα μονοθενή ιόντα είναι αναμενόμενο οι πολφοί κορεσμένοι σε ιόντα Li και Na να έχουν τις χαμηλότερες τιμές διατμητικής τάσης.



Διάγραμμα 6.1.2: Ρεογράμματα δειγμάτων σεπιολίθου κορεσμένων με κατιόντα Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ και Sr^{2+} στους 100°C.

Στο Διάγραμμα 6.1.2 παρουσιάζεται η ρεολογική συμπεριφορά των πολφών σεπιόλιθου κατά την ωρίμανσή τους θερμικά στους 100°C. Από το διάγραμμα προκύπτει πως η συμπεριφορά των πολφών εκφράζεται από το ρεολογικό μοντέλο Herschel & Buckley. Παρατηρείται ότι για τους πολφούς που αφορούν τα ιόντα K, Li, Ca και Na οι τιμές της διατμητικής τάσης είναι αρκετά χαμηλές παρά την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Αντίθετα, οι τιμές της διατμητικής τάσης του πολφού που αφορούν τα ιόντα Mg είναι αρκετά αυξημένες. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της διατμητικής τάσης ανάλογα τα ιόντα που είναι κορεσμένος ο κάθε πολφός ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά $\text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$.

Παρατηρείται συστηματικότητα στο εύρος των τιμών της διατμητικής τάσης και για τις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν για τους πολφούς κορεσμένους με ιόντα Na, ενώ από τα μονοσθενή κατέχει σταθερά τις χαμηλότερες τιμές διατμητικής τάσης. Αντίθετα ενώ από τα δισθενή το Mg κατέχει σταθερά τις υψηλότερες τιμές, παρατηρείται αυξημένη μεταβολή του εύρους τιμών της διατμητικής τάσης στους 100°C. Συμπερασματικά από τα ρεογράμματα

που προέκυψαν οι πολλοί κορεσμένοι με δισθενή ιόντα έχουν υψηλότερες τιμές διατμητικής τάσης με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Οι πολλοί κορεσμένοι με μονοσθενή ιόντα κατέχουν μικρότερες τιμές διατμητικής τάσης, αλλά σταθερό εύρος τιμών και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

6.2 Σύγκριση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικών και επαναληπτικών μετρήσεων για τον προσδιορισμό σφάλματος

Για τον προσδιορισμό της επαναληψιμότητας των μετρήσεων, έγινε λήψη επαναληπτικών ρεολογικών μετρήσεων στη θερμοκρασία των 100°C, στις οποίες και πραγματοποιήθηκε ανάλυση σφάλματος. Έγινε εισαγωγή του συνολικού σφάλματος για κάθε ζεύγος διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης ως error bars στα ρεογράμματα που παρατίθενται παρακάτω, όπου απεικονίζεται η ρεολογική συμπεριφορά του αρχικού και του επαναληπτικού αιωρήματος κάθε δείγματος. Με το τρόπο αυτό ορίζεται ένα εύρος τιμών (αβεβαιότητα), μέσα στο οποίο αναμένεται η πραγματική τιμή. Η πραγματική τιμή έχει θεωρητικό υπόβαθρο, γιατί στις πειραματικές διαδικασίες εισάγονται και τα συστηματικά ή τυχαία σφάλματα. Όσο μικρότερο το εύρος τιμών της αβεβαιότητας τόσο μεγαλύτερη είναι η αξιοπιστία των μετρήσεων.

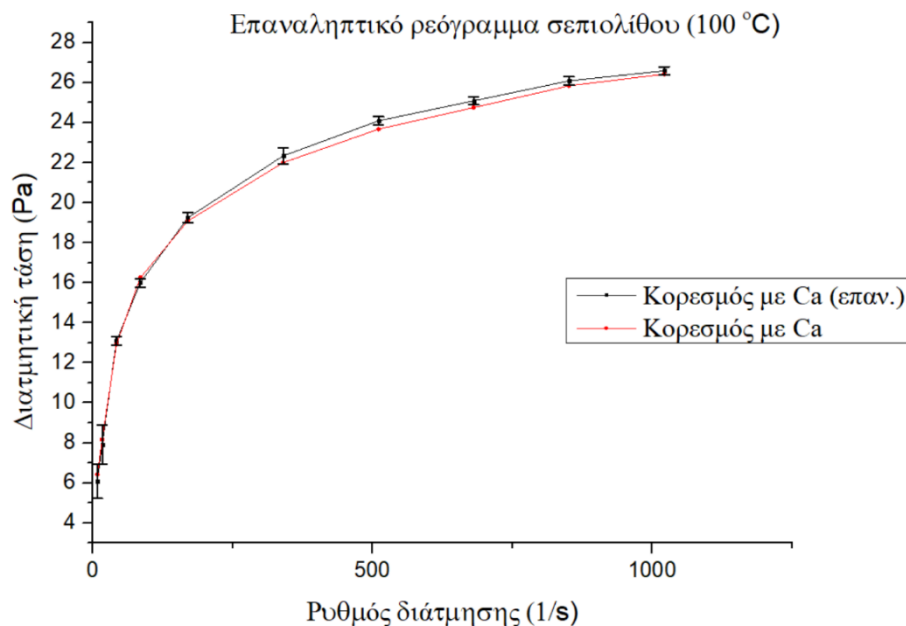
Αρχικά λήφθηκαν υπόψιν ως παράγοντες αβεβαιότητας, η επαναληψιμότητα των έξι μετρήσεων της διατμητικής τάσης, οι οποίες λαμβάνονταν από το ιξωδόμετρο και η διακριτική ικανότητα του ιξωδόμετρου ($5 \text{ dyn /cm}^2 = 0,5 \text{ Pa}$). Το σφάλμα που μεταβάλλεται είναι η επαναληψιμότητα, ενώ σταθερό είναι το σφάλμα που εισάγεται λόγω της διακριτικής ικανότητας του οργάνου. Για τον προσδιορισμό της επαναληψιμότητας, υπολογίζεται ο μέσος όρος των έξι μετρήσεων της διατμητικής τάσης για κάθε ρυθμό διάτμησης και γίνεται ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (σχέση 7.1).

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - X_m)^2}{n-1}} \quad (7.1)$$

Με τη χρήση του πίνακα κατανομής T- Student, η τιμή για επίπεδο εμπιστοσύνης είναι 68% ($T=1.368$). Η τιμή αυτή πολλαπλασιάζεται με την τυπική απόκλιση και προκύπτει μία τιμή που εκφράζει το σφάλμα επαναληψιμότητας. Ο υπολογισμός του συνολικού σφάλματος γίνεται με τη βοήθεια της σχέσης 7.2.

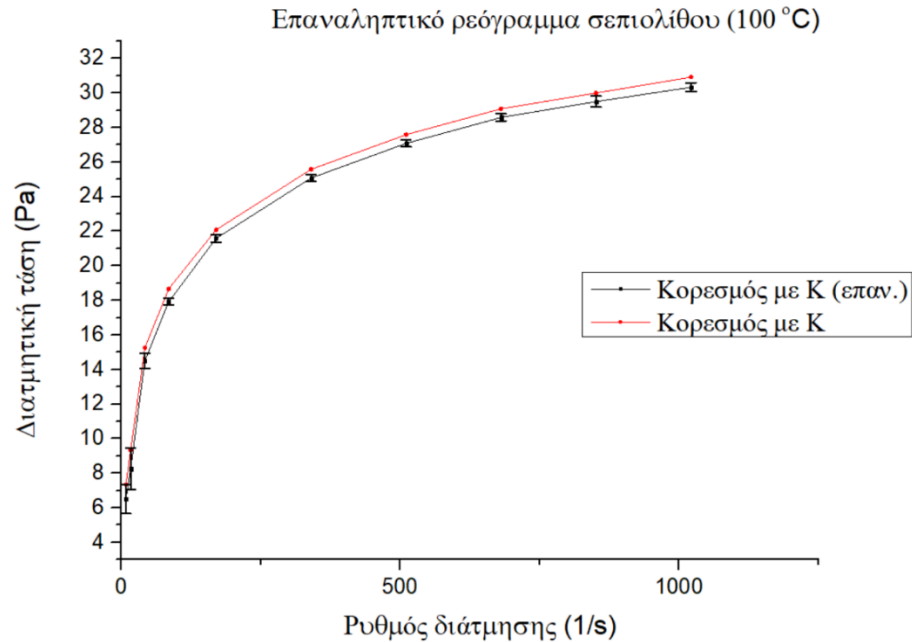
$$U_{total} = \sqrt{U_{dial}^2 + U_{rep}^2} \quad (7.2)$$

Παρακάτω απεικονίζονται τα ρεολογικά διαγράμματα των αρχικών και επαναληπτικών μετρήσεων ξεχωριστά για κάθε δείγμα, τα οποία δημιουργήθηκαν με το πρόγραμμα Origin.



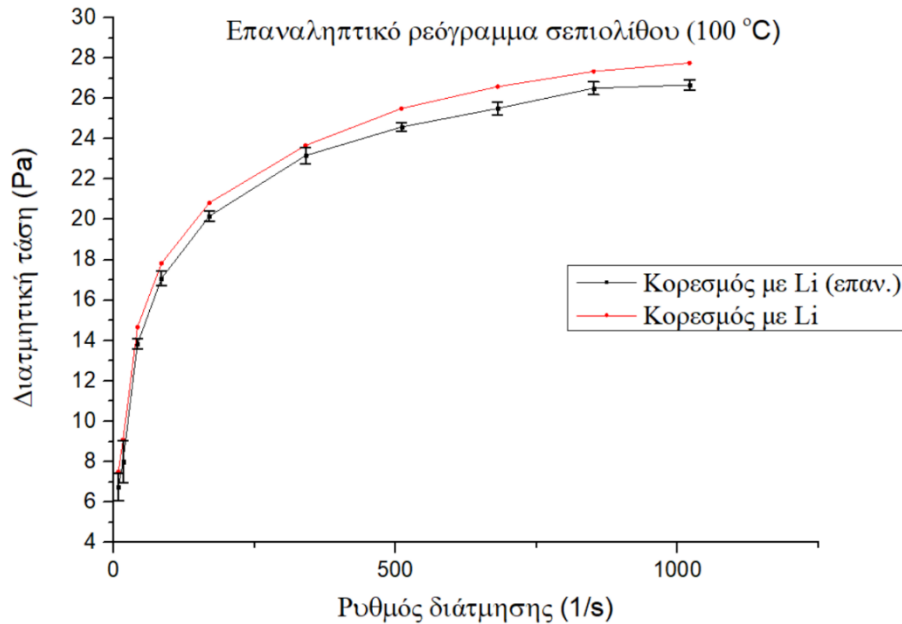
Διάγραμμα 6.2.1: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Ca^{2+} .

Στο παραπάνω διάγραμμα 6.2.1 παρατηρείται καλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις στους χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης από ότι στους μεσαίους, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν είναι αποδεκτή η επαναληψιμότητα στις μετρήσεις αυτές. Το εύρος της αβεβαιότητας είναι αυξημένο για τις δύο πρώτες τιμές του ρυθμού διάτμησης.



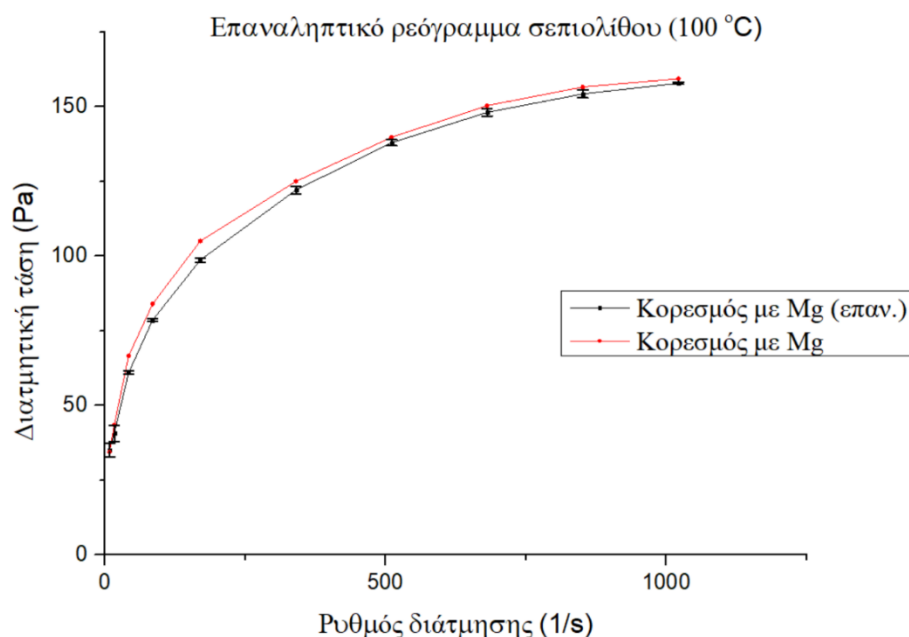
Διάγραμμα 6.2.2: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολυβού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα K^+ .

Στο παραπάνω διάγραμμα 6.2.2 παρατηρείται καλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις στους χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν είναι αποδεκτή η επαναληψιμότητα στις υπόλοιπες μετρήσεις. Πάλι, το εύρος αβεβαιότητας είναι αυξημένο για τις δύο πρώτες τιμές του ρυθμού διάτμησης.



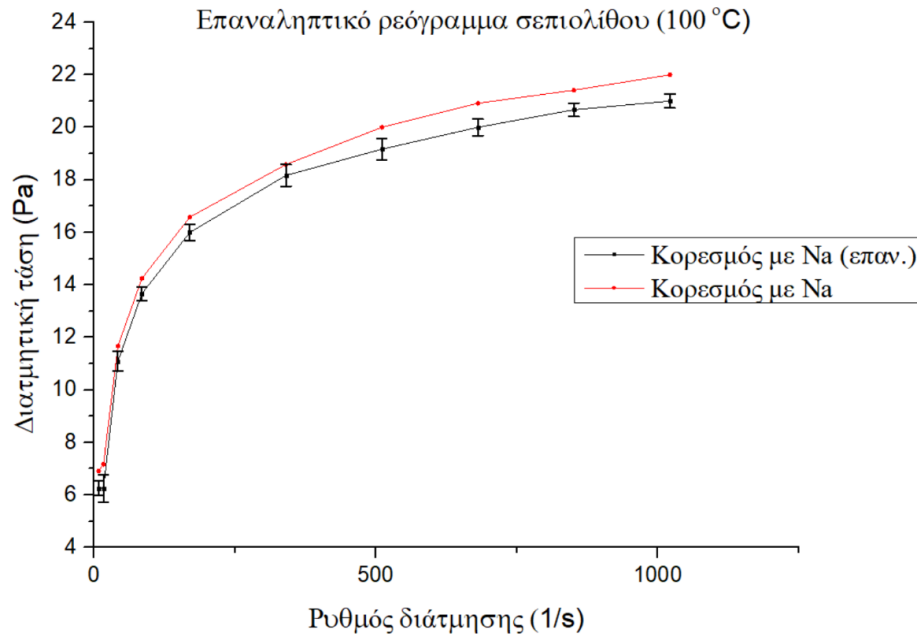
Διάγραμμα 6.2.3: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολυβού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Li^+ .

Στο παραπάνω διάγραμμα 6.2.3 παρατηρείται καλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις στους χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, όσο αυξάνουν οι ρυθμοί διάτμησης μειώνεται η επαναληψιμότητα. Το εύρος της αβεβαιότητας είναι αυξημένο για τις πρώτες τιμές του ρυθμού διάτμησης.



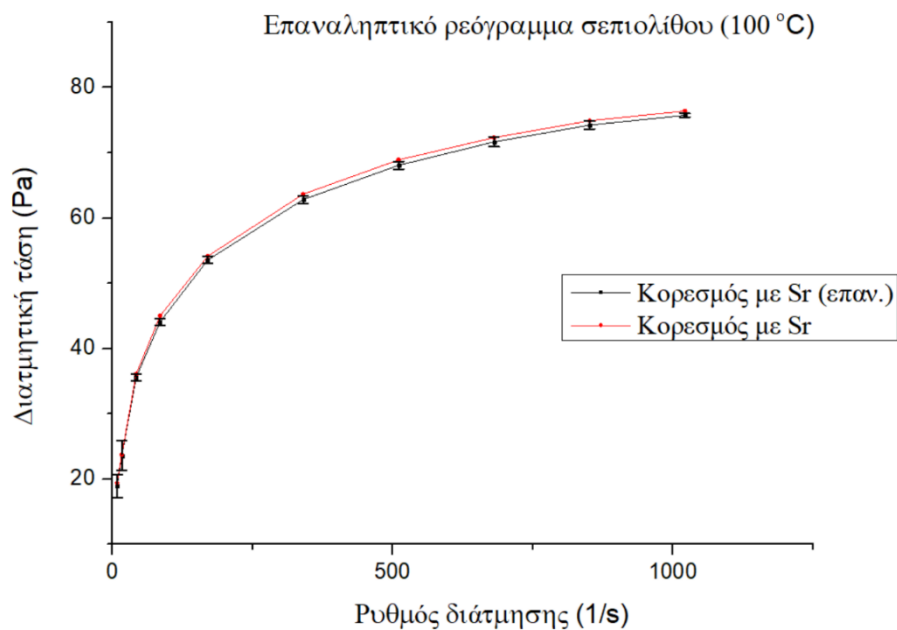
Διάγραμμα 6.2.4: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Mg^{2+} .

Στο παραπάνω διάγραμμα 6.2.4 παρατηρείται καλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις στους χαμηλούς και υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν είναι αποδεκτή η επαναληψιμότητα στις μεσαίες μετρήσεις. Πάλι, το εύρος της αβεβαιότητας είναι μικρό για όλες τιμές του ρυθμού διάτμησης.



Διάγραμμα 6.2.5: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Na^+ .

Στο παραπάνω διάγραμμα 6.2.5 παρατηρείται καλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις στους χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν είναι αποδεκτή η επαναληψιμότητα στις υπόλοιπες μετρήσεις. Το εύρος της αβεβαιότητας παρατηρείται αυξημένο σε όλες τις μετρήσεις, έχοντας την μεγαλύτερη απόκλιση στους μεσαίους ρυθμούς διάτμησης.



Διάγραμμα 6.2.6: Απεικόνιση ρεολογικής συμπεριφοράς αρχικού και επαναληπτικού πολφού σεπιολίθου κορεσμένου με κατιόντα Sr^{2+} .

Στο παραπάνω διάγραμμα 6.2.6 παρατηρείται καλή επαναληψιμότητα σε όλες τις μετρήσεις. Το εύρος της αβεβαιότητας είναι αυξημένο για τις δύο πρώτες τιμές του ρυθμού διάτμησης.

6.3 Υπολογισμός των ρεολογικών παραμέτρων των ρευστών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται ξεχωριστά για τις θερμοκρασίες των 25 °C και 100 °C το φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες των δειγμάτων. Προσδιορίζεται η τάση διολίσθησης YP και ο λόγος της τάσης διολίσθησης προς το πλαστικό ιξώδες YP / PV. Οι υπολογισμοί έγιναν βάση των προτύπων του Αμερικάνικου Ινστιτούτου Πετρελαίου.

6.3.1 Φαινόμενο και πλαστικό ιξώδες

Στο Πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται οι τιμές του πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους των ρευστών στη θερμοκρασία 25°C.

Πίνακας 6.3.1 : Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους ανά δείγμα για τους 25°C .

Πολφός Σεπιολίθου 25°C	Κορεσμός με Na	Κορεσμός με K	Κορεσμός με Li	Κορεσμός με Sr	Κορεσμός με Mg	Κορεσμός με Ca
PV (cP)	2,61	3,91	6,52	3,75	5,70	5,54
AV (cP)	16,71	29,43	23,97	23,97	31,07	24,95

Στο Πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται οι τιμές του πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους των ρευστών στη θερμοκρασία 100°C.

Πίνακας 6.3.2 : Τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους ανά δείγμα για τους 100°C .

Πολφός Σεπιολίθου 100°C	Κορεσμός με Na	Κορεσμός με K	Κορεσμός με Li	Κορεσμός με Sr	Κορεσμός με Mg	Κορεσμός με Ca
PV (cP)	3,91	6,52	4,4	14,68	38,32	5,38

AV (cP)	21,53	30,25	27,15	74,77	155,98	25,85
----------------	--------------	--------------	--------------	--------------	---------------	--------------

Από τους παραπάνω πίνακες, παρατηρείται ότι για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με δισθενή ιόντα, υψηλότερες τιμές πλαστικού και φαινομενικού ιξώδους για τους 25°C και τους 100°C έχει ο πολφός που είναι κορεσμένος με ιόντα Mg. Για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με μονοσθενή ιόντα, υψηλότερες τιμές φαινομενικού ιξώδους για τους 25°C και τους 100°C έχει ο πολφός που είναι κορεσμένος με ιόντα K, ενώ για τους 25°C μεγαλύτερη τιμή πλαστικού ιξώδους έχει ο πολφός που είναι κορεσμένος με ιόντα Li.

Παρατηρείται ότι οι τιμές του ιξώδους είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται από τη βιομηχανία και ότι οι τιμές του ιξώδους στους 25 °C είναι κατά κύριο λόγο μικρότερες από αυτές στους 100 °C. Συμπερασματικά, καλύτερη συμπεριφορά έχει ο πολφός σεπιόλιθου κορεσμένος με κατιόντα Mg^{2+} , αφού τόσο στη θερμοκρασία των 25 °C, όσο και στη θερμοκρασία των 100 °C έχει τις μεγαλύτερες τιμές φαινομενικού ιξώδους, ενώ για τους 100 °C έχει και την υψηλότερη τιμή πλαστικού ιξώδους.

6.3.2 Προσδιορισμός τάσης διολίσθησης των ρευστών

Η τάση διολίσθησης ως μέγεθος, είναι σημαντική στους πολφούς γεωτρήσεων, διότι βοηθά στην εκτίμηση της ικανότητας του πολφού να μεταφέρει θραύσματα από τον πυθμένα, στη επιφάνεια της γεώτρησης. Συνδέεται άμεσα με τις δυνάμεις Van der Waals και με τις ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων του αιωρήματος.

Η αναλογία του ορίου διαρροής στο πλαστικό ιξώδες YP / PV είναι ένα μέτρο της ψευδοπλαστικότητας. Όσο υψηλότερη είναι η αναλογία τόσο μεγαλύτερη είναι ψευδοπλαστική συμπεριφορά του ρευστού (Caenen, 2011).

Πίνακας 6.3.3 : Αποτελέσματα τάσης διολίσθησης και λόγου ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες για τους 25°C.

Πολφός Σεπιολίθου 25°C	Κορεσμός με Na	Κορεσμός με K	Κορεσμός με Li	Κορεσμός με Sr	Κορεσμός με Mg	Κορεσμός με Ca
Τάση Διολίσθησης (lb/100 ft²)	14,27	18,27	14,27	14,27	15,49	13,57

YP / PV	5,46	4,67	2,19	3,8	2,71	2,45
----------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------	-------------

Πίνακας 6.3.4 : Αποτελέσματα τάσης διολίσθησης και λόγου ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες για τους 100°C.

Πολφός Σεπιολίθου 100°C	Κορεσμός με Na	Κορεσμός με K	Κορεσμός με Li	Κορεσμός με Sr	Κορεσμός με Mg	Κορεσμός με Ca
Τάση Διολίσθησης (lb/100 ft²)	14,44	15,31	15,66	40,55	71,88	13,4
YP / PV	3,69	2,35	3,56	2,76	1,87	2,49

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται ότι για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με δισθενή ιόντα, ο πολφός με τη μεγαλύτερη τιμή τάσης διολίσθησης στους 25°C και 100°C είναι ο πολφός που είναι κορεσμένος με ιόντα Mg. Για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με μονοσθενή ιόντα, στους 25°C μεγαλύτερη τιμή τάσης διολίσθησης έχει ο πολφός σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα K, ενώ στους 100°C ο πολφός σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Li.

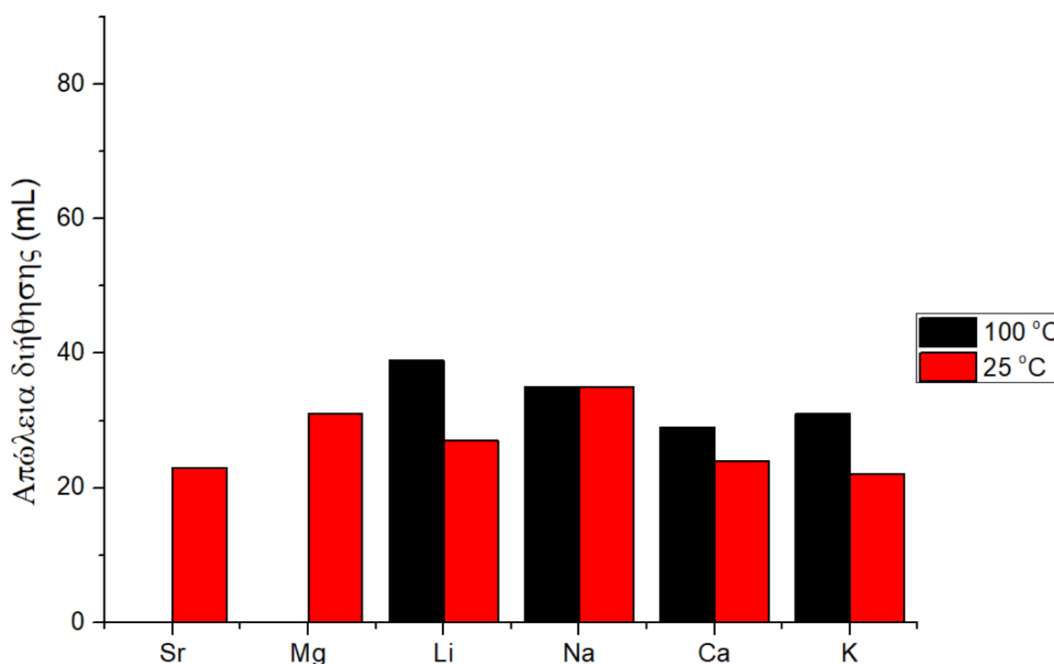
Για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με δισθενή ιόντα, ο λόγος του ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες, έχει την μεγαλύτερη τιμή όταν ο πολφός είναι κορεσμένος με ιόντα Sr και για τις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με μονοσθενή ιόντα, ο λόγος του ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες έχει τις υψηλότερες τιμές για πολφό κορεσμένο με ιόντα Na και για τις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

6.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων διήθησης

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατικής διήθησης των αιωρημάτων σεπιόλιθου. Τα αποτελέσματα από την απώλεια διήθησης καθώς και του πάχους του υμενίου που παρέμεινε στο διηθητικό χαρτί του κάθε δείγματος, εισήχθησαν στο πρόγραμμα Origin και δημιουργήθηκαν τα παρακάτω ιστογράμματα για την ευκολία σύγκρισης των τιμών.

6.4.1 Επεξεργασία μετρήσεων του όγκου διηθήματος των αιωρημάτων

Στο ιστόγραμμα 6.4.1 παρουσιάζεται ο όγκος του διηθήματος των δειγμάτων στις θερμοκρασίες των 25°C και 100 °C. Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα δεν συμφωνούν με τα πρότυπα του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου, τα οποία επιβάλλουν ανώτατο όριο απολεσθέντα υγρού όγκου τα 15 mL.

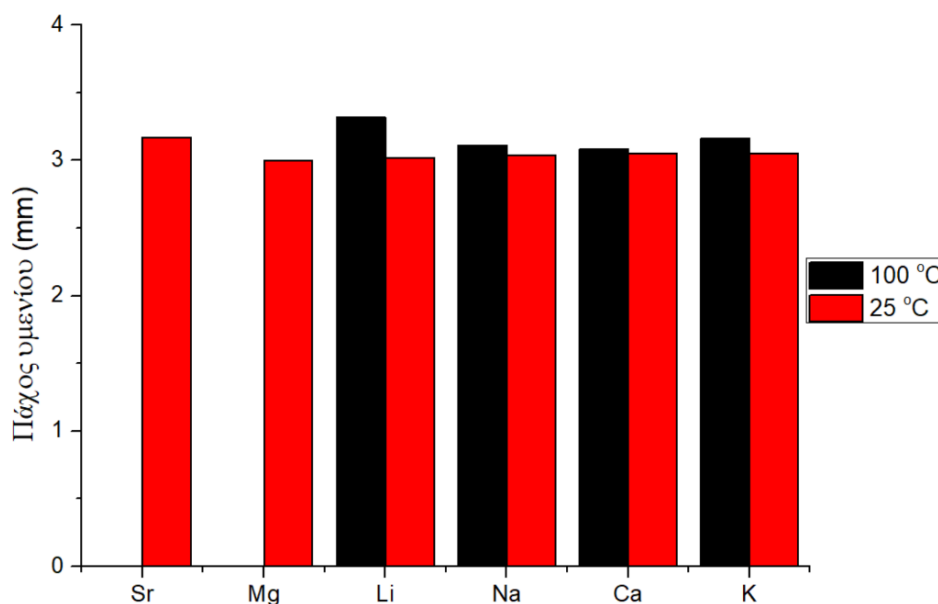


Ιστόγραμμα 6.4.1: Απώλεια Διήθησης συναρτήσει θερμοκρασίας.

Από το παραπάνω ιστόγραμμα προκύπτει ότι τα δείγματα έχουν μία διακύμανση απώλειας διήθησης από 20 mL έως και λίγο λιγότερο από 40 mL. Είναι εμφανές ότι το δείγμα που είναι κορεσμένο σε κατιόντα Na^+ έχει την ίδια απώλεια διήθησης και στις δύο θερμοκρασίες. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, η απώλεια διήθησης στους 25°C είναι εμφανέστατα μικρότερη από ότι στους 100°C. Το δείγμα που είναι κορεσμένο σε κατιόντα Li^+ έχει την μεγαλύτερη απώλεια διήθησης από τα δείγματα στους 100 °C. Συμπερασματικά, δεν μπορεί κανένα από τα υπό μελέτη δείγματα να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία γεωτρήσεων αυτούσιο. Θα χρειαστεί να βελτιωθούν οι διηθητικές τους ιδιότητες με τη χρήση πρόσθετων. Στην περίπτωση που τα δείγματα αντιπροσώπευαν βιομηχανικούς πολφούς και είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στερεά, η απώλεια του διηθήματος των δειγμάτων θα ήταν μικρότερη.

6.4.2 Επεξεργασία μετρήσεων πάχους υμενίου στο διηθητικό χαρτί

Όπως αναφέρθηκε και στο τέταρτο κεφάλαιο, στην ενότητα 4.4.4 το υμένιο «filter cake» που συλλέχθηκε μετά το πέρας της απώλειας διήθησης μετρήθηκε με τη βοήθεια του παχύμετρου. Στο ιστόγραμμα 6.4.2 παρουσιάζονται τα πάχη του υμενίου των δειγμάτων για τις θερμοκρασίες των 25°C και 100°C.



Ιστόγραμμα 6.4.2: Πάχος υμενίου ανά εξεταζόμενο δείγμα.

Από το παραπάνω ιστόγραμμα φαίνεται ότι το πάχος του κέικ δεν ξεπέρασε σε κανένα δείγμα τα 3,5 mm. Παρατηρείται ότι τα πάχη των δειγμάτων που θερμάνθηκαν στους 100°C αυξάνονται εμφανώς, χωρίς όμως να υπάρχει μεγάλη απόκλιση από τα αντίστοιχα δείγματα στους 25°C. Το δείγμα με το μεγαλύτερο πάχος υμενίου είναι αυτό που είναι κορεσμένο με κατιόντα Li^+ στους 100°C. Το ίδιο δείγμα, παρουσιάζει την μεγαλύτερη απώλεια διήθησης από τα υπόλοιπα δείγματα στην ίδια θερμοκρασία (ιστόγραμμα 6.4.1). Στην περίπτωση που τα δείγματα αντιπροσώπευαν βιομηχανικούς πολφούς και είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στερεά, οι πολφοί θα ήταν πυκνότεροι και κατά συνέπεια το υμένιο του κάθε δείγματος πιθανώς θα είχε μεγαλύτερο πάχος.

Κεφάλαιο 7^ο

Σύνοψη και Συμπεράσματα

7.1 Συμπεράσματα – Συζήτηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το βασικό ερευνητικό αντικείμενο είναι ο χαρακτηρισμός ελληνικού σεπιολίθου και η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολφών που παρασκευάστηκαν. Ο χαρακτηρισμός του σεπιολίθου έγινε με ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, με την χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), καθώς και με τη χημική ανάλυση με την χρήση της τεχνικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (ED-XRF). Παρατηρήθηκε ότι η ορυκτολογική σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος σε σεπιόλιθο ξεπερνάει το 86%, ενώ συνυπάρχει με ποσοστό 12,5% ο δολομίτης και ακολουθεί ο μαγνησίτης με 1%. Από την ανάλυση της χημικής σύστασης του δείγματος προέκυψε έντονη παρουσία διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 , καθώς και του οξειδίου του μαγνησίου MgO .

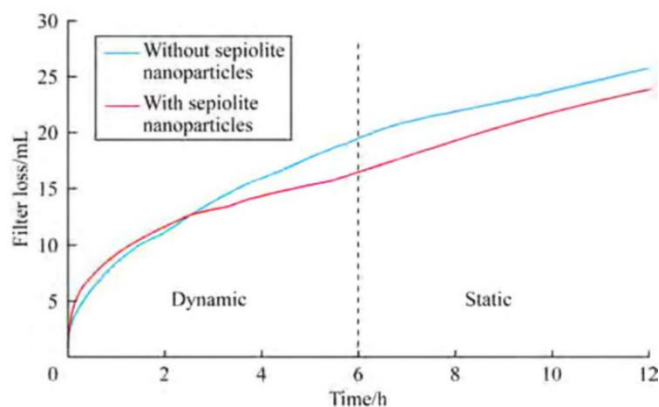
Τα δείγματα πολφού σεπιολίθου που παρασκευάστηκαν είχαν περιεκτικότητα σε στερεά 4,5 %κ.β., ενώ οι προδιαγραφές που έχει ορίσει το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου είναι 6,42 % κ.β. Έπειτα αφού ενυδατώθηκαν στους 25°C και εκτέθηκαν σε δυναμική γήρανση στους 100°C έγινε μέτρηση του ιξώδους με ιξωδόμετρο Grace 3500. Τα ρεογράμματα που προέκυψαν εμφάνισαν συμπεριφορά σύμφωνα με το μοντέλο Herschel-Bulkley. Βασικός παράγοντας για τη ρεολογική συμπεριφορά των δειγμάτων είναι το σχήμα των αργιλικών σωματιδίων τα οποία έχουν ινώδη μορφή, η δομή του πολφού και το γεγονός ότι κάθε πολφός είχε κορεστεί με διαφορετικά ιόντα.

Οι πολφοί που ήταν κορεσμένοι με δισθενή ιόντα είχαν υψηλότερες τιμές διατμητικής τάσης από τους πολφούς που είχαν κορεστεί με μονοσθενή ιόντα. Από τα δισθενή, ο πολφός που ήταν κορεσμένος με ιόντα Mg εμφάνισε τις μεγαλύτερες τιμές διατμητικής τάσης, αλλά αυξημένη μεταβολή στο εύρος των τιμών της διατμητικής τάσης στους 100°C. Αντίθετα οι πολφοί που ήταν κορεσμένοι με μονοσθενή ιόντα εμφάνισαν σταθερό εύρος τιμών και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι καλύτερη συμπεριφορά ιξώδους, έχει ο πολφός σεπιόλιθου κορεσμένος με κατιόντα Mg^{2+} , αφού και στις δύο θερμοκρασίες έχει τις μεγαλύτερες τιμές φαινομενικού ιξώδους και στους 100 °C έχει και την υψηλότερη τιμή πλαστικού ιξώδους.

Η ικανότητα του πολφού να μεταφέρει θραύσματα από τον πυθμένα, στη επιφάνεια της γεώτρησης εξαρτάται από την τάση διολίσθησης. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με μονοσθενή ιόντα, στους 25°C την μεγαλύτερη τιμή τάσης διολίσθησης την έχει ο πολφός σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα K, ενώ στους 100°C ο πολφός σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Li. Για τους πολφούς που είναι κορεσμένοι με δισθενή ιόντα, ο πολφός με τη μεγαλύτερη τιμή τάσης διολίσθησης στους 25°C και 100°C είναι ο πολφός που είναι κορεσμένος με ιόντα Mg. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι ο λόγος του ορίου διαρροής προς το πλαστικό ιξώδες για τα μονοσθενή ιόντα έχει μεγαλύτερη τιμή για τον πολφό σεπιολίθου κορεσμένου σε ιόντα Na, ενώ για τα δισθενή ιόντα έχει μεγαλύτερη τιμή για τον πολφό σεπιολίθου κορεσμένου με ιόντα Sr, και για τις δύο θερμοκρασίες.

Η μέτρηση της διηθητικής ικανότητας του κάθε δείγματος έγινε στη φιλτρόπρεσσα (LPLT), συλλέχθηκε το υμένιο «filter cake» που δημιουργήθηκε και μετρήθηκε το πάχος του, όπου παρατηρήθηκε αυξημένο ποσοστό της απώλειας διήθησης. Το τελικό συμπέρασμα που προκύπτει από τη παραπάνω αξιολόγηση του ελληνικού σεπιολίθου είναι ότι πρακτικά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ρευστά γεωτρήσεων. Αυτό συμβαίνει, διότι τα ρευστά των σεπιολίθων, εμφάνισαν σχετικά χαμηλές τιμές ιξώδους και μεγάλη απώλεια διήθησης, το οποίο πιθανώς να οφείλεται και στην χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά των πολφών. Συνεπώς η χρήση σεπιόλιθου ως κύριο στερεό πολφού πιθανόν να χρειάζεται χημικά πρόσθετα τα οποία θα βελτιώσουν τις ρεολογικές τους ιδιότητες και θα μειώσουν την απώλεια όγκου διηθήματος, αλλά με οικονομικό κόστος το οποίο πιθανώς είναι απαγορευτικό.

Από τα παραπάνω συμπεράσματα, προκύπτει ότι ο σεπιόλιθος δεν έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως κύριο στερεό σε ένα γεωτρητικό ρευστό. Παρόλα αυτά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως νανοπρόσθετο (Pourafshary *et al.*, 2016), έχοντας εμφανίσει ενθαρρυντικά ρεολογικά αποτελέσματα σε πολφούς (Εικόνα 7.1).



Διάγραμμα 7.1: Σύγκριση της απώλειας ρευστού για λάσπη με βάση τον μπετονίτη με και χωρίς νανοσωματίδια σεπιολίθου σε συνθήκες ταμιευτήρα (πηγή: Pourafshary *et al.*, 2016).

7.2 Προτάσεις βελτίωσης χαρακτηρισμού των δειγμάτων

Η περιεκτικότητα του εξεταζόμενου πολφού σε στερεά πρέπει να αυξηθεί ώστε να ανταποκρίνεται στα πρότυπα του API, διότι τα δείγματα των πολφών που δημιουργήθηκαν στην παρούσα εργασία είχαν περιεκτικότητα 4,5% κ.β. σε στερεά. Στη συνέχεια, θα χρειαστεί να γίνουν εκ νέου οι πειραματικές διαδικασίες και οι συγκρίσεις των ρεολογικών μοντέλων των νέων πολφών που θα προκύψουν.

Οι πολφοί που προορίζονται για γεωτρήσεις για να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις των συνθηκών μίας γεώτρησης, θα πρέπει να μελετηθούν για αντίστοιχες θερμοκρασίες και πιέσεις. Για την προσέγγιση λοιπόν των πραγματικών θερμοκρασιών γεώτρησης θα πρέπει η δυναμική γήρανση του πολφού πέρα από την θερμοκρασία των 100°C, να γίνει και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σημαντική κρίνεται και η μέτρηση του ιξώδους των δειγμάτων που δημιουργήθηκαν με κλειστού τύπου ιξωδόμετρο, για την προσομοίωση της θερμοκρασίας διάτρησης, καθώς και ο αναλυτικός έλεγχος της θιξοτροπίας τους.

Επιπλέον, θα πρέπει να γίνουν μετρήσεις του pH για κάθε δείγμα πολφού ώστε να επιτευχθεί η κατανόηση της δομής των χημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων των πολφών. Τέλος, μπορεί να γίνει λήψη μικροφωτογραφιών με τη χρήση TEM (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης), ενώ κρίνεται απαραίτητη η μέτρηση του επιφανειακού φορτίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αθανασάκης Ν.(2019), Ρεολογικές ιδιότητες πολφών μαγνησιούχων μπετονιτών και σεπιολίθων σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Βλαχοκυριάκος Χ.(2021), Προσδιορισμός ρεολογικής συμπεριφοράς μπετονιτών μετά από θερμική ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Γκουδουλάς Θ.Β.(2003), Ρεολογία και ευστάθεια πυκνών αιωρημάτων λιγνίτη- νερού, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνική Σχολή Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Καλδέλη Κέλου Α.(2019), Βελτιστοποίηση γεωτρητικών ρευστών με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων, Μεταπτυχιακή Εργασία.

Κελεσίδης Β. (2002), Τεχνική Γεωτρήσεων, Σημειώσεις Εργαστηρίου Ρευστομηχανικής, Πολυτεχνείο Κρήτης .

Κολέτσης Γ.(2016), Τεχνικο-οικονομική αξιολόγηση ρευστών διάτρησης με βάση το νερό και ρευστών διάτρησης με βάση το πετρέλαιο στην όρξη γεωτρήσεων, στο κοίτασμα ΠΡΙΝΟΣ, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Λευθεριώτης Γ.(2022), Σημειώσεις διαλέξεων «Εφαρμοσμένη Υδραυλική» Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λουκόπουλος Β.(2014), Σημειώσεις διαλέξεων «Μηχανική των Ρευστών», Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λύτρα Σ.(2016), Ρεολογικές ιδιότητες πολφών μπετονίτη μετά από ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μαάιτα Τζ. Ο.(2019), Σημειώσεις διαλέξεων «Νευτώνια και μη Νευτώνια ρευστά», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

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

Παϊπέτης Α.(2013), Σημειώσεις διαλέξεων «Νευτώνικα και μη νευτώνικα ρευστά», Μηχανική Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Παντζαλής Ν.(2017), Μηχανική των ρευστών, Εκπαιδευτικό Εγχειρίδιο, Αθήνα.

Σταματάκη Σ.(2003), Τεχνολογία Γεωτρήσεων τόμος Ι , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Τσαμποδήμου Μ.Κ.(2014), Μελέτη αφυδάτωσης αργίλων με τεχνικές θερμοβαρυτικής ανάλυσης και φασματοσκοπίας υπερύθρου, Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Χρηστίδης Γ.(2012), Κοιτασματολογία ΙΙ, Σημειώσεις μαθήματος «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα», Πολυτεχνείο Κρήτης.

Χρηστίδης, Γ. (2010). Μοριακά χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων νερού-αργίλων, Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Διεθνής Βιβλιογραφία

Al- Malki N., Pourafshary P., Al-Hadrami H. & Abdo J. (2016), Controlling bentonite-based drilling mud properties using sepiolite nanoparticles, Petroleum Exploration and Development, 43, 717-723.

American Society of Mechanical Engineers (A.S.M.E.) (2005), Drilling Fluids Processing Handbook, 19.

Arjmand Y., Latifi B. & Dehvedar M. (2017), An overview on mud filtration in oil wells and its relations, Conference: 4th international conference on recent innovations in chemistry & chemical engineering, Iran, Tehran.

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

Christidis, G.E., (2011), European Mineralogical Union, Notes in Mineralogy, 11, 341- 414.

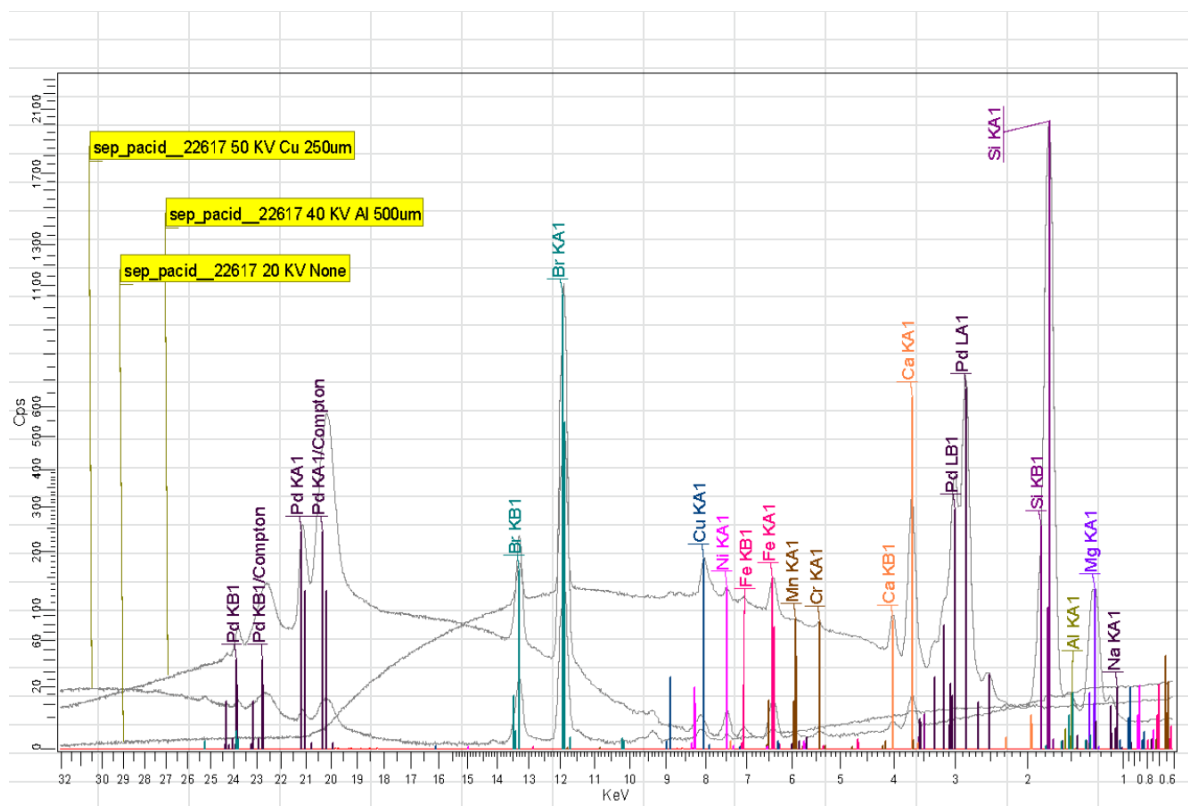
Christidis, G.E., (2011), European Mineralogical Union, Notes in Mineralogy, 9.

Darley H.C.H and Gray G.R (1988), Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Gulf Publishing Company, 5th edition, Houston, Texas USA, 1-643.

- Galan, E., Singer, A. (2011), Palygorskite and sepiolite deposits in continental environments, *Developments in clay science*, 3, 125-173.
- Gomari, S.R. (2015), Selection and application of drilling fluids. *Drilling Engineering and Well Completion*, Teesside University, 72, 134-148.
- Hemphill, T., Campos W. & Pilehvari A. (1993), Yield-Power Law Model More Accurately Predicts Mud Rheology, *Oil & Gas Journal*, 91, 45-50.
- Mckee, A., Geehan T. (1989), Drilling mud: Monitoring it and Managing it, *Oil Fields Review* 1, 41-52.
- Meunier, A. (2005) *Clays*, Springer , University of Poitiers.
- Mitchell, R.F., Miska S.Z. (2011), Fundamentals of drilling engineering, *Society of Petroleum Engineering, SPE Textbook Series* 12, 113-127.
- Murray H., Pozo M., Galán E. (2011), Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, *An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits Location*, 3, 85-99.
- Neaman A., Singer A. (2000), Rheological Properties of Aqueous Suspensions of Palygorskite, *Clays and Clay Minerals* 64, 427-436.
- Post J., Bish D., Heaney P. (2007), Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite, *American Mineralogist*, 92, 91-97.
- Suárez M. & García-Romero E. (2011), Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite, *Developments in Clay Science*, 3, 33-65.
- Zhang J.R., Xu M.D., Christidis G. E., Zhou C.H. (2020), *Clay Minerals in Drilling Fluids: Functions and Challenges*, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland., 1, 1-24.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

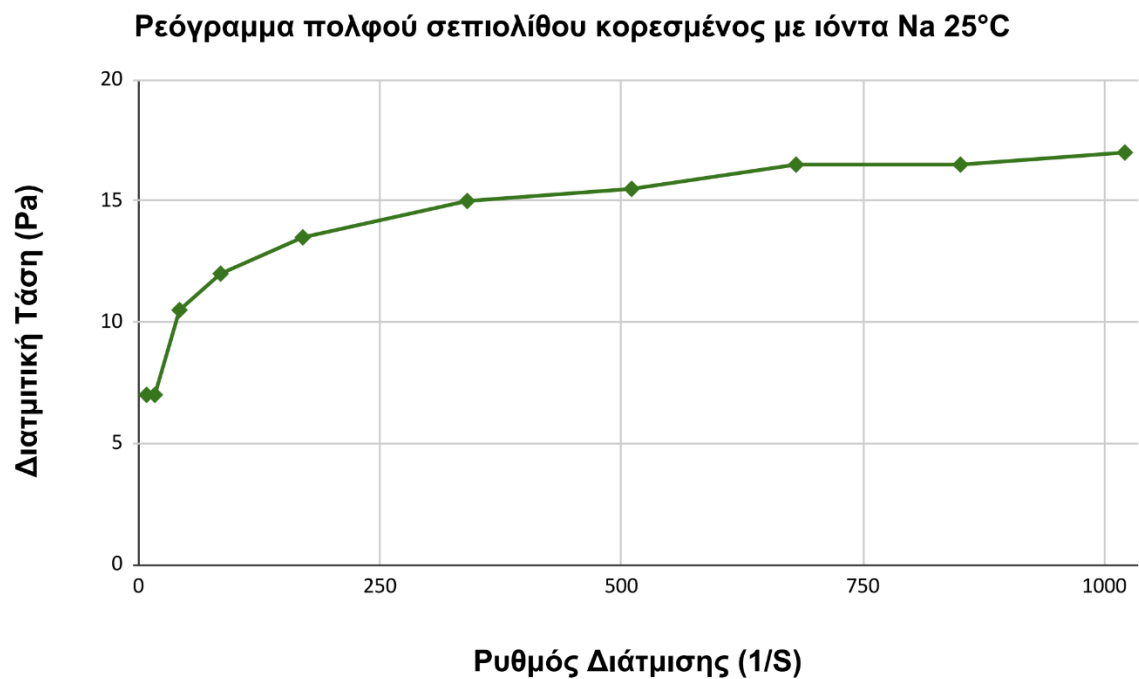
Παρακάτω παρατίθεται το φασματικό διάγραμμα διηθήματος από την ανάλυση XRF. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δείγματος με τη τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X δίνονται στο πέμπτο κεφάλαιο, στην ενότητα 5.2.



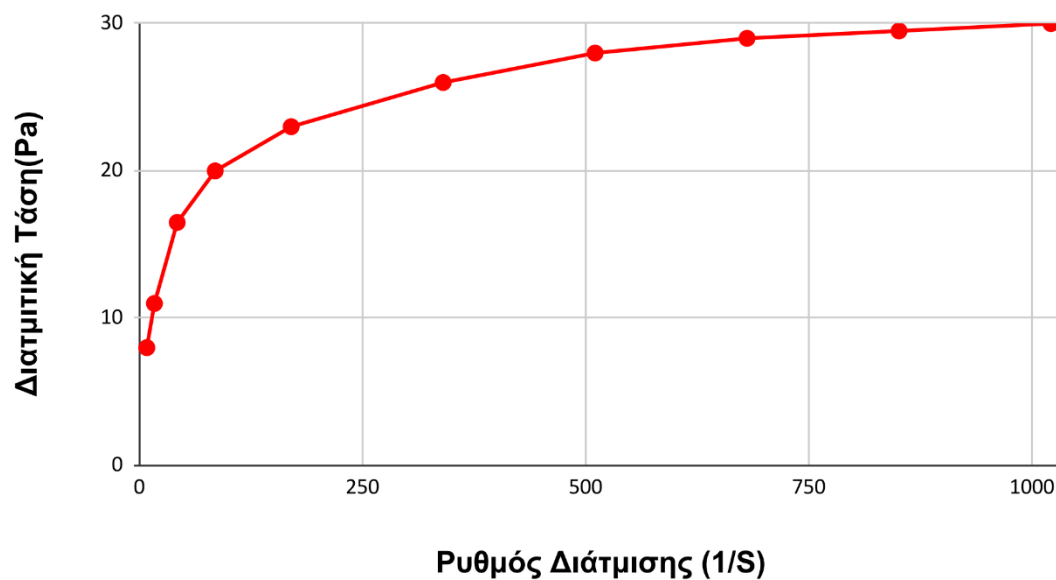
Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Energy Dispersive S2 Ranger Bruker AXS. Η προετοιμασία του δείγματος ήταν η δημιουργία γυάλινου δισκίου από την σύντηξη του δείγματος με συντηκτικό LiT :LiM 50:50 και προσθήκη 5 σταγόνων ρευστοποιητή LiBr μέσα σε κάψα λευκοχρύσου με τη βοήθεια της αυτόματης μηχανής σύντηξης Claisse M4 .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

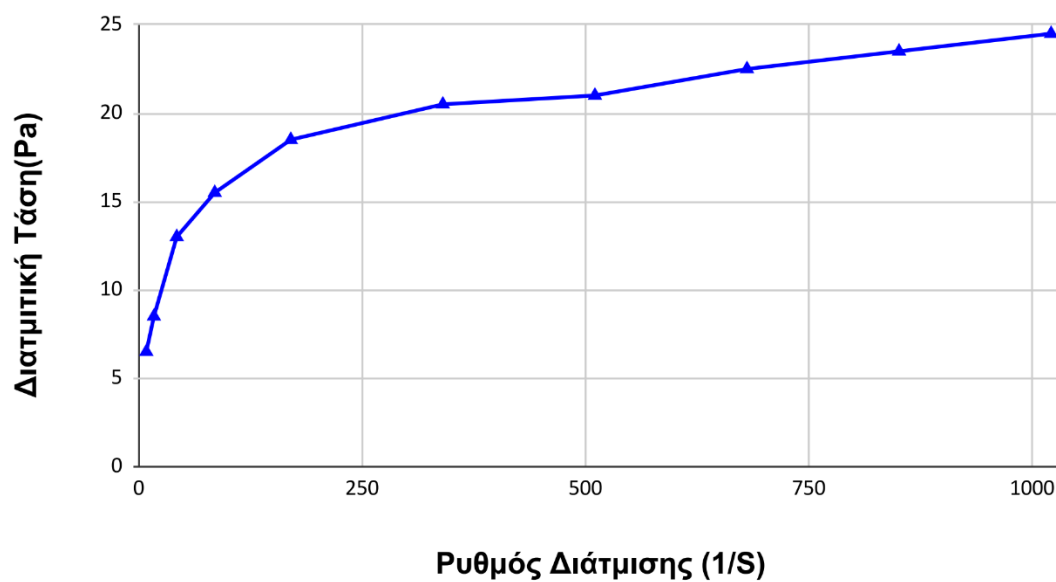
Στο έκτο κεφάλαιο, στις ενότητες 6.1 και 6.2 παρουσιάζονται τα ρεογραμμάτα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία συγκεντρωτικά ώστε να επιτευχθεί ευκολότερα η σύγκριση μεταξύ των ρεογραμμάτων και η εξαγωγή συμπερασμάτων. Παρακάτω παρουσιάζονται μεμονομένα τα ρεογράμματα που προκύπτουν από κάθε δείγμα για τις θερμοκρασίες των 25°C και 100 °C.



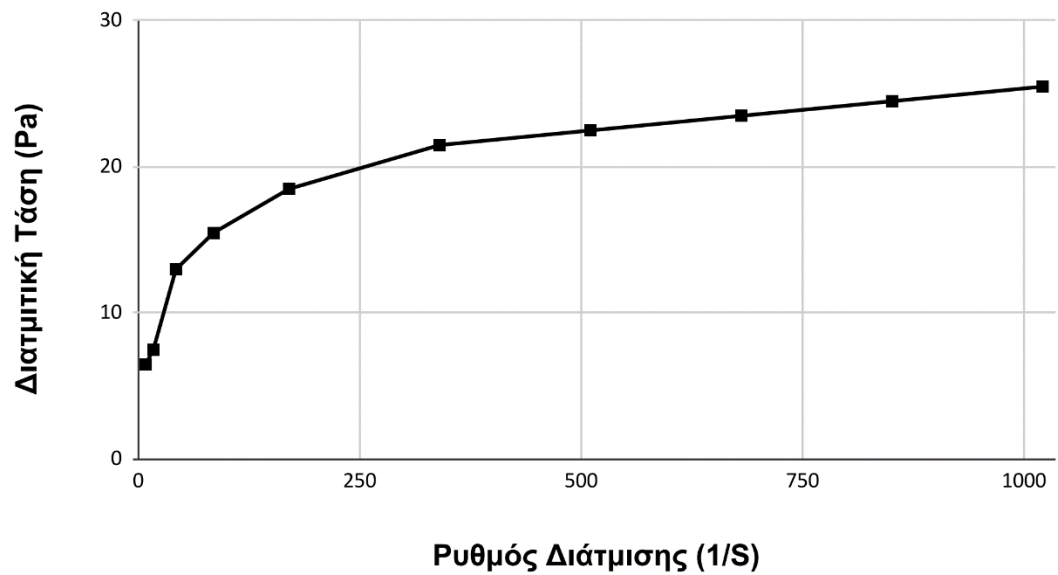
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα K 25°C



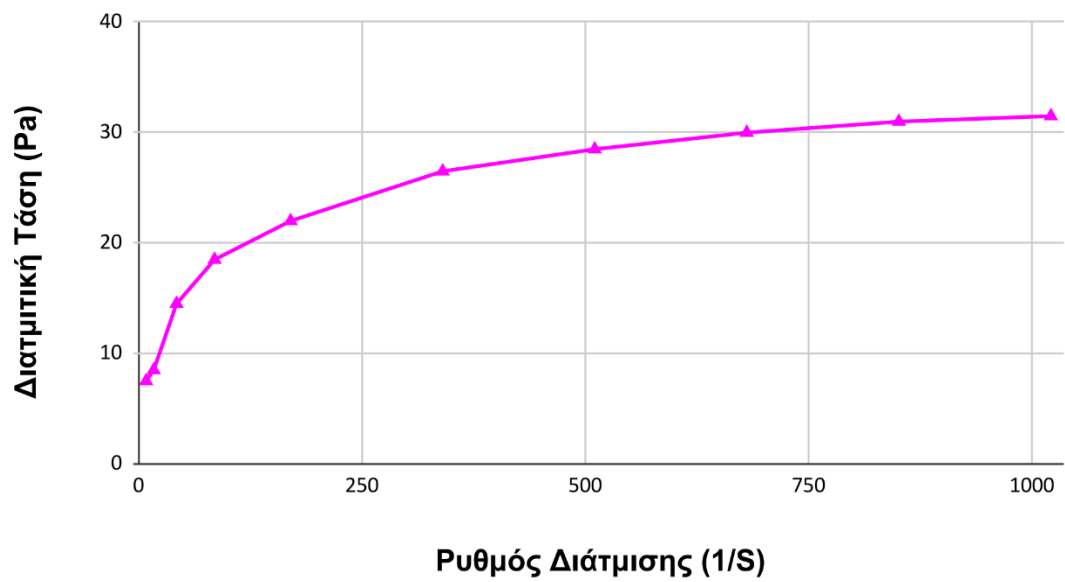
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Li 25°C



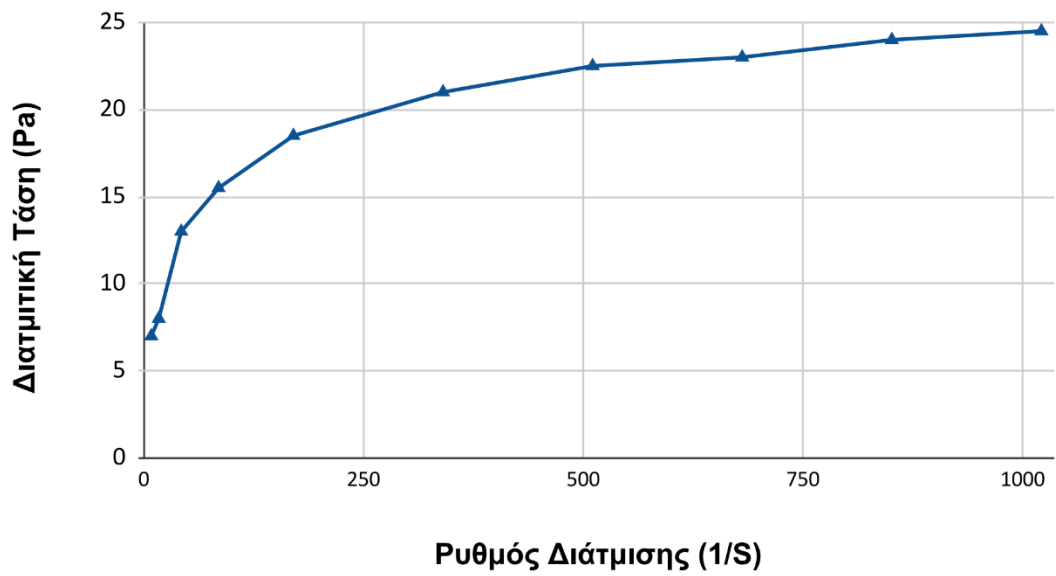
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Ca 25°C



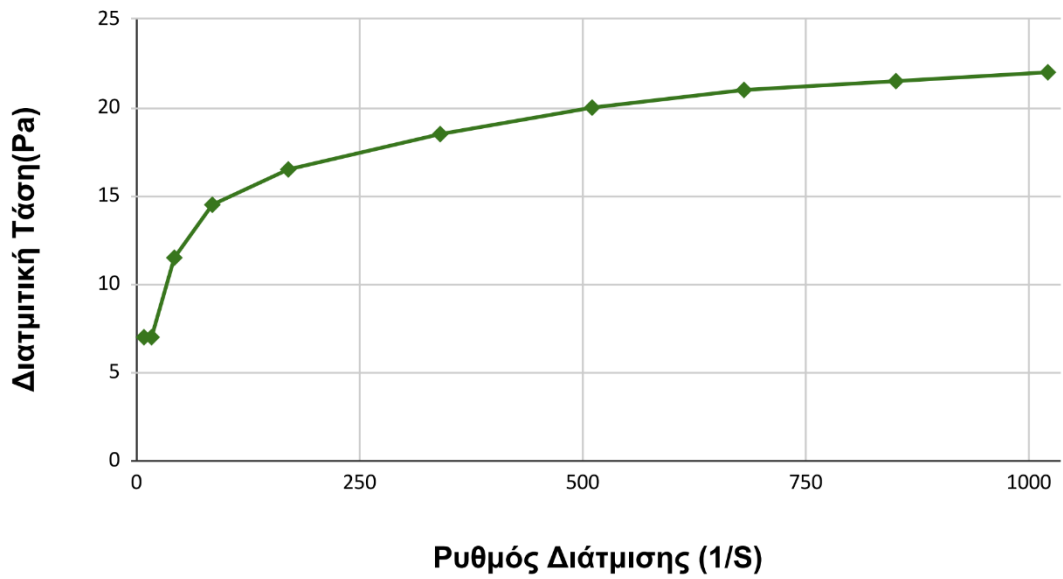
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Mg 25°C



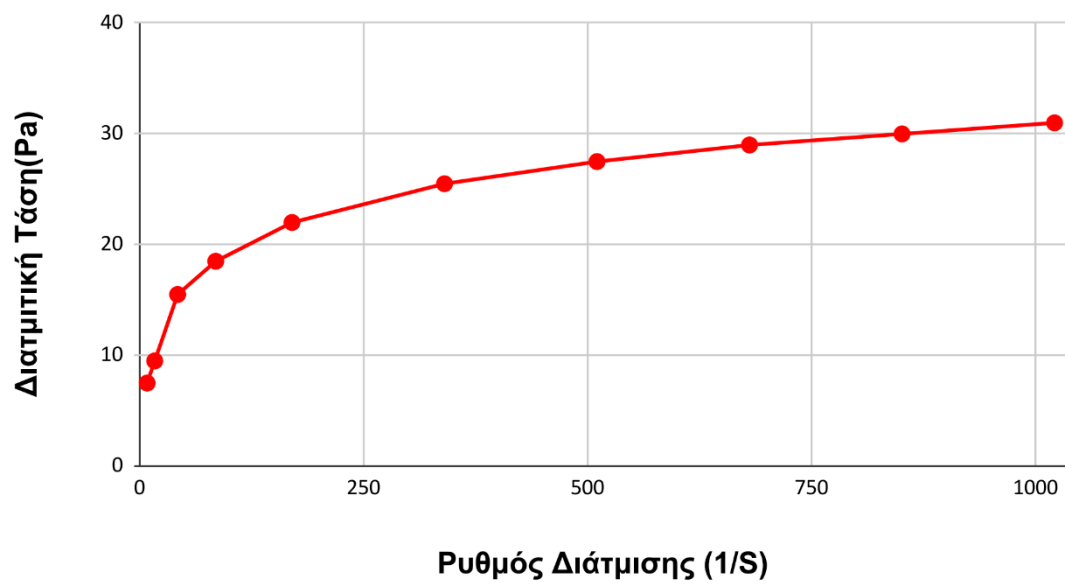
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Sr 25°C



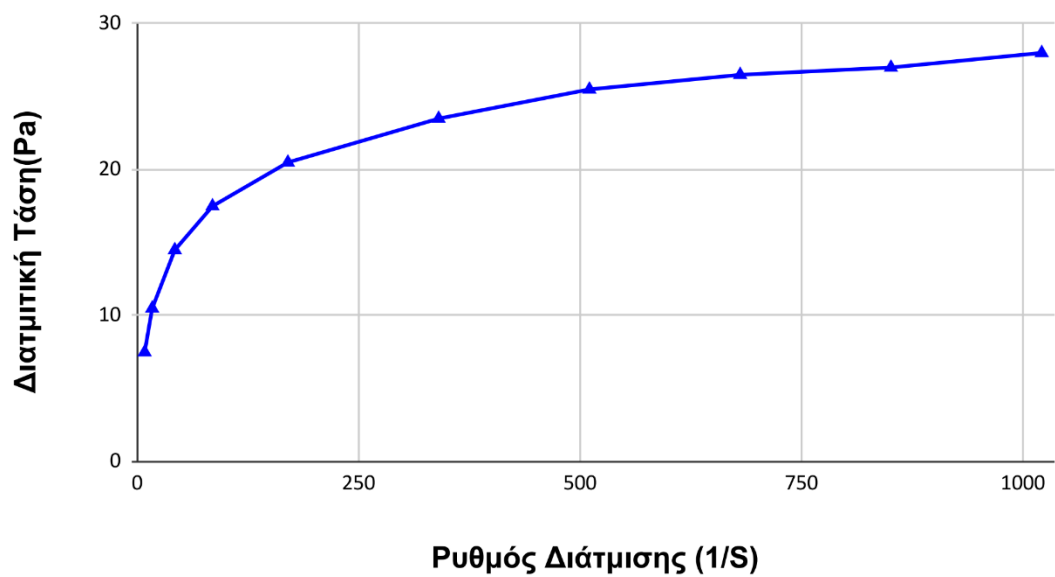
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Na 100°C



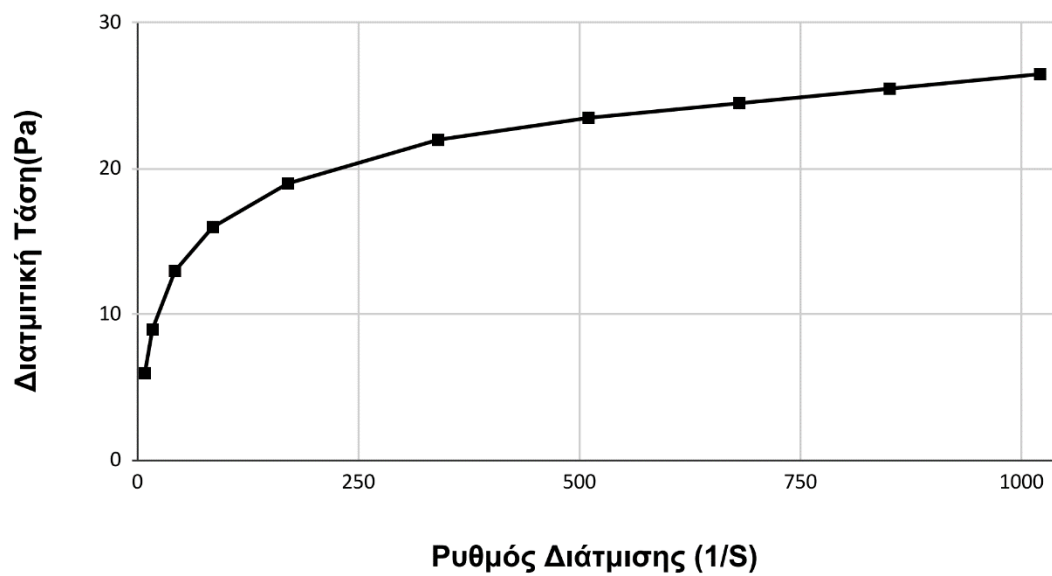
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα K 100°C



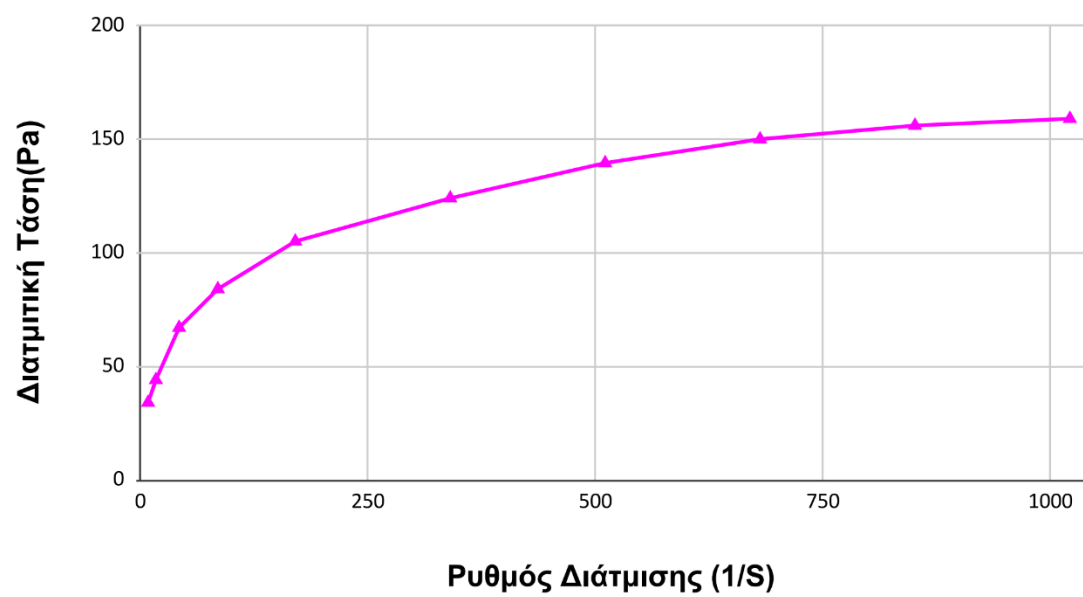
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Li 100°C



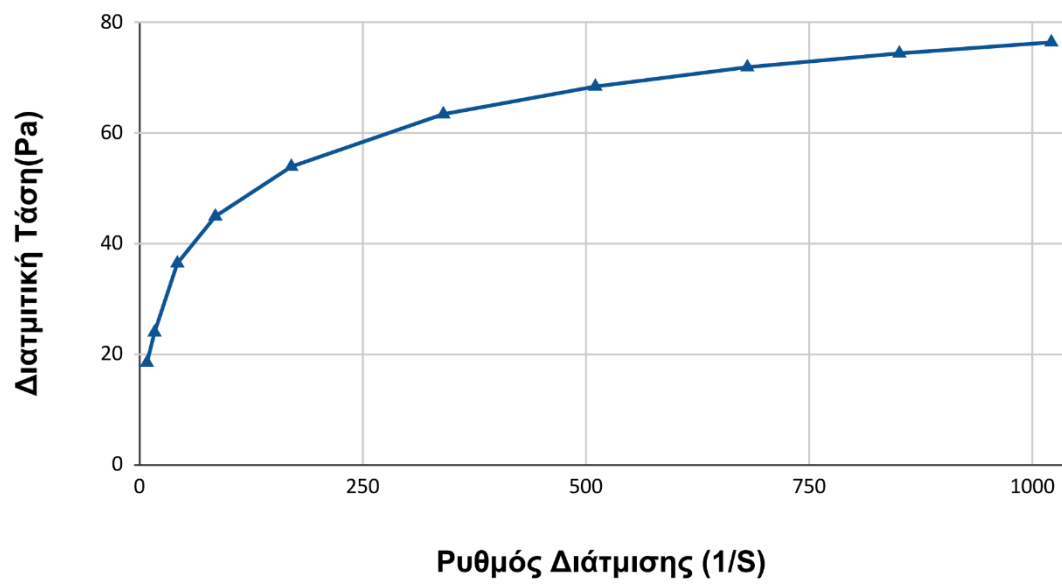
Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Ca 100°C



Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Mg 100°C



Ρεόγραμμα πολφού σεπιολίθου κορεσμένος με ιόντα Sr 100°C



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Στο έκτο κεφάλαιο, στην ενότητα 6.2 γίνεται χρήση σχέσεων και εννοιών που αφορούν τη θεωρία των σφαλμάτων των πειραματικών μετρήσεων. Οι μετρήσεις ενός φυσικού μεγέθους χαρακτηρίζονται από μία αβεβαιότητα που ονομάζεται σφάλμα. Το σφάλμα πρακτικά περιγράφεται με τη σχέση:

Τιμή \pm αβεβαιότητα

Η έννοια του σφάλματος αναφέρεται στην ακρίβεια της μέτρησης δηλαδή στην αβεβαιότητα των μετρήσεων, τα οποία εξαρτώνται από τα όργανα μέτρησης, την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς και από τις συνθήκες διεξαγωγής του εκάστοτε πειράματος (Χριστοπούλου, 2005).

Τα συστηματικά σφάλματα σχετίζονται με την αξιοπιστία των μετρήσεων και μπορεί να οφείλονται στην λανθασμένη βαθμονόμηση και χρήση των οργάνων. Τα συστηματικά σφάλματα τείνουν να μετατοπίσουν όλες τις μετρήσεις με συστηματικό τρόπο. Τα σφάλματα των μετρήσεων μπορούν να είναι σταθερά και ανεπηρέαστα από την επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ενώ μπορούν να μεταβάλλονται περιοδικά ακολουθώντας την κανονική κατανομή.

Τα τυχαία σφάλματα σχετίζονται με την ακρίβεια των μετρήσεων και περιγράφουν τις διακυμάνσεις μεταξύ των μετρήσεων. Μπορεί να οφείλονται στην έλλειψη ακριβούς απόκρισης του οργάνου ή στον εξωτερικό θόρυβο. Όσο περισσότερες είναι οι μετρήσεις τόσο μικρότερο το σφάλμα που οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες. Τα τυχαία σφάλματα είναι αναπόφευκτα και περιγράφονται με τη στατιστική θεωρία.

Συμπερασματικά τα τυχαία σφάλματα αφορούν μία απρόβλεπτη διαταραχή που εμφανίζεται στα αποτελέσματα των πειραμάτων γνωστής όμως πηγής. Τα τυχαία σφάλματα δεν μπορούν να αποφευχθούν, ενώ τα συστηματικά σφάλματα μπορούν (Χριστοπούλου, 2005).