



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΑΦΝΗ ΤΟΥΛΙΚΑ

Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΤΥΠΩΝ ΑΡΓΙΛΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΟΥ
ΔΙΑΤΡΗΤΙΚΟΥ ΠΟΛΦΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2022



ΔΑΦΝΗ ΤΟΥΛΙΚΑ

Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5778

Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΤΥΠΩΝ ΑΡΓΙΛΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΟΥ ΔΙΑΤΡΗΤΙΚΟΥ ΠΟΛΦΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας,
Εργαστήριο Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων

Νικόλαος Καντηράνης



© Δάφνη Τουλίκα, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΤΥΠΩΝ ΑΡΓΙΛΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΤΟΥ ΔΙΑΤΡΗΤΙΚΟΥ ΠΟΛΦΟΥ – *Διπλωματική Εργασία*

© Dafni Toulika, School of Geology, Dept. of Mineralogy, Petrography, Economic Geology, 2022

All rights reserved.

THE USE OF THE DIFFERENT TYPES OF CLAY AS ADDITIVES TO THE DRILLING MUD – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον κ. Νικόλαο Καντηράνη, καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ , για το ενδιαφέρον του και την βοήθεια του στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την γεωλόγο και υποψήφια Διδάκτορα του Α.Π.Θ , Αποστολίδου Χριστίνα, για την υπομονή της και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε , αλλά και την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξη που μου παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας μέχρι την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος θέλω από τα βάθη της καρδιάς μου να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την ανεκτίμητη στήριξη τους, τόσο στην παρούσα εργασία, όσο και στην ολοκλήρωση των σπουδών μου.

Τουλίκα Δάφνη



Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	iv
Πίνακας Εικόνων	vi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vii
ABSTRACT	viii
Κεφάλαιο 1^ο. Εισαγωγή	1
1.1 Αργιλικά ορυκτά	1
1.2 Σχηματισμοί και τύποι αργίλων	2
1.3 Βασικές ιδιότητες αργίλου.....	7
Κεφάλαιο 2 ^ο . Διαδικασία επεξεργασίας και παραγωγής αργίλου	10
2.1 Εισαγωγή.....	10
2.2 Βασικά στοιχεία διαδικασίας παραγωγής και επεξεργασίας	12
Κεφάλαιο 3 ^ο . Ορυκτά αργίλου σε υγρά γεώτρησης, λειτουργίες & προκλήσεις	16
3.1 Εισαγωγή.....	16
3.2 Υγρά γεώτρησης με βάση τον μπεντονίτη.....	19
2.3 Υγρά γεώτρησης με βάση τον παλυγορσκήτη και σεπιόλιθο	24
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα	28
Βιβλιογραφία.....	30



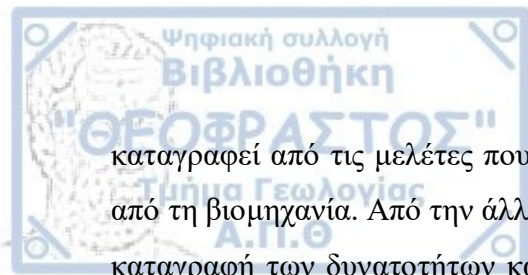
Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση και των δύο διαμορφώσεων στρώματος 1:1 και στρώματος 2:1 που σχηματίζουν δομές ορυκτών αργίλου (Yotsumoto, 2011)	3
Εικόνα 2. Καολινίτης	4
Εικόνα 3. Ιλλίτης	5
Εικόνα 4. Σμεκτίτης	6
Εικόνα 5. Παλγορσκήτης/ατταπουλγίτης	7
Εικόνα 6. Λίπανση κόκκων αργίλου με νερό (Miyahara, Ohtsubo, Nakaishi & Adachi, 2001)	8
Εικόνα 7. Φάσεις στεγνώματος (Paineau et.al., 2011b)	9
Εικόνα 8. Συστολή και διαστάσεις (Suárez & García-Romero, 2011)	10
Εικόνα 9. Διαδικασία επεξεργασίας ειδών αργίλου (Mineral Products Industry, 1995)	16
Εικόνα 10. Κύρια συστατικά των υγρών γεώτρησης (Benslimane et.al., 2016)	18
Εικόνα 11. Κυριότερες έρευνες αναφορικά με τις επιδράσεις της θερμοκρασίας στη ρεολογική συμπεριφορά των διασπορών μπεντονίτη	21
Εικόνα 12. Η δομή του σεπιόλιθου και οι πιθανές θέσεις των οργανικών τασιενεργών (OSep = οργανο-σεπιόλιθος) (Zhuang et al., 2017)	27



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα αργιλικά ορυκτά είναι από τα πιο σημαντικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό τομέα και στις βιομηχανίες. Οι άργιλοι ταξινομούνται στις ομάδες του Καολίνη, του Σμεκτίτη ή Μοντοριλονίτη, του Βερμικουλίτη, του Σεπιόλιθου και του Πυλοφυλλίτη και σχηματίζονται από την ενυδάτωση των πυριτικών αλάτων, από τη διάλυση ασβεστολιθικών πετρωμάτων, από τη διάβρωση της αργίλου που βρίσκεται σε ιζηματογενή πετρώματα και ως προϊόν υδροθερμικής αποσύνθεσης γρανιτικών πετρωμάτων. Σε γενικές γραμμές οι άργιλοι ταξινομούνται σε μια πληθώρα κατηγοριών ανάλογα με το ορυκτό το οποίο είναι επικρατέστερο, τη χρήση τους, την πλαστικότητα, την περιεκτικότητα σε αργιλικό υλικό καθώς και με βάση τη θέση σχηματισμού των αργίλων. Στόχος της εργασίας αυτής είναι η αποτύπωση, καταγραφή και εκτίμηση των διάφορων ιδιοτήτων και τύπων αργίλου ως πρόσθετα του διατρητικού πολφού. Τα υγρά γεώτρησης (drilling fluids), γνωστά και ως λάσπες γεώτρησης (drilling muds), είναι βασική παράμετρος στη μηχανική γεωτρήσεων πετρελαίου, φυσικού αερίου και αρχιτεκτονικής μηχανικής, παρέχοντας μια σημαντική αγορά για μπεντονίτη, παλυγορσκήτη και σεπιόλιθο καθώς μπορούν να πετυχαίνουν το κατάλληλο ιξώδες σε όλη τη διάρκεια της γεώτρησης. Κάθε τύπος ορυκτού παρέχει τα δικά του ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα, με τον παλυγορσκήτη να προσφέρει τα μέγιστα δυνατά οφέλη λόγω των εξαιρετικών κολλοειδών ιδιοτήτων (αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, αντοχή σε άλατα-αλκάλια και υψηλή απορροφητική ικανότητα). Φυσικά θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι αρκετά περιορισμένες και αφορνε αποκλειστικά τους συγκεκριμένους τύπους αργίλου, κάτι το οποίο χρήζει την πραγματοποίηση περισσότερων ερευνών. Τα υγρά γεώτρησης παρέχουν μια σημαντική αγορά για την άργιλο, ενώ ο σημαντικός ρόλος των αργίλων στη λάσπη γεώτρησης σχετίζεται με την ικανότητά τους να επιτυγχάνουν κατάλληλο ιξώδες σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στερεών και να διατηρούν το επιθυμητό ιξώδες σε όλη τη διάρκεια της γεώτρησης. Η θετική επίδραση των συγκεκριμένων τύπων αργίλου έχει



καταγραφεί από τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για αυτό και ως υλικό χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία. Από την άλλη πλευρά όμως, ιδιαίτερο ενδιαφέρον η περαιτέρω μελέτη και καταγραφή των δυνατοτήτων και ιδιοτήτων και των άλλων τύπων αργίλου, προκειμένου να υπάρχει μια εκτενέστερη και πιο σφαιρική εικόνα των ορυκτών αργίλου ως υγρά γεώτρησης.

Λέξεις-κλειδιά: **Αργιλικά ορυκτά, Λάσπες γεώτρησης, Ιδιότητες αργίλου**

ABSTRACT

Clay minerals are among the most important minerals used in construction and industries. Clays are classified into the groups of Kaolin, Smectite or Montmorillonite, Vermiculite, Sepiolite and Pyrophyllite and are formed from the hydration of silicates, from the dissolution of limestone rocks, from the weathering of clay found in sedimentary rocks and as a product of hydrothermal decomposition of granitic rocks. In general, clays are classified into a multitude of categories depending on the mineral that is predominant, their use, plasticity, content of clay material as well as based on the place of formation of the clays. The purpose of this work is to capture, record and evaluate the various properties and types of clay as additives to the drilling pulp. Drilling fluids, also known as drilling muds, are a key parameter in oil, gas and architectural engineering, providing an important market for bentonite, palygorskite and sepiolite as they can achieve the appropriate viscosity in throughout the drilling. Each type of mineral provides its own competitive advantages, with palygorskite offering the greatest possible benefits due to its excellent colloidal properties (high temperature resistance, salt-alkali resistance and high absorbent capacity). Of course, it should be noted that the research that has been carried out is quite limited and concerns only the specific types of clay, something that needs more research. Drilling fluids provide an important market for clay, and the important role of clays in drilling mud is related to their ability to achieve appropriate viscosity at relatively low solids concentrations and maintain the desired viscosity throughout drilling. The positive effect of specific types of clay has been recorded by the studies carried out on it and as a material it is used by industry. On the other hand, it is of particular interest to further study and record the possibilities, obstacles, challenges and properties of other types of clay, in order to have a wider and more global picture of clay minerals as drilling fluids.



Key-words: **Clay minerals, Drilling muds, Clay properties**

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Αργιλικά ορυκτά

Οι άργιλοι αποτελούν κυρίως αργιλοπυριτικές ενώσεις, οι οποίες είναι μικτές ενώσεις αργιλίου, νερού και πυριτίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις αργίλους υπάρχει και μια περιεκτικότητα από ξένες ουσίες (προσμίξεις) όπως νάτριο, ασβέστιο, οξείδια του σιδήρου κ.ά. Ως άργιλος μπορεί να χαρακτηριστεί κάθε ιζηματογενές πέτρωμα, το οποίο έχει μεγάλα ποσοστά υλικού με μέγεθος κόκκων μέχρι 2 μικρά (2μm) ή 0,002 χιλιοστά (0.002mm) (Guggenheim and Martin, 1995). Οι άργιλοι προέρχονται κυρίως από τους αστρίους, ιδιαίτερα από τους Καλλιούχους αστρίους (ορθόκλαστο), με τον χημικό τους τύπο να είναι $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Η μετατροπή των κρυστάλλων αστρίων πραγματοποιείται από το νερό (τις βροχές και τα χιόνια) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), σε ανθρακικό κάλιο, σε οξείδια του αργιλίου και σε οξείδια του πυριτίου, μέσω της διαδικασίας που καλείται υδρόλυση. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά διαθέτουν κρυσταλλικές δομές οι οποίες είναι αρκετά περίπλοκες και χαρακτηρίζονται φυλλώδεις (φυλλοπυριτικά ορυκτά). Η ανάμιξη της αργίλου με το νερό (δημιουργία πηλού), έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια του νερού, τα οποία έχουν το ρόλο του λιπαντικού, να παρεμβληθούν ανάμεσα στα στρώματα, τα οποία στη συνέχεια ολισθαίνουν πιο εύκολα μεταξύ τους (Lee, 1999). Οι επιφάνειες αυτές περιλαμβάνουν υδροξύλια (OH^-), τα οποία κατόπιν θέρμανσης αφυδατώνονται (Abdo & Haneef, 2013). Αυτό σημαίνει ότι από δυο υδροξύλια απομακρύνεται ένα μόριο νερού και σύμφωνα με τους δεσμούς, δημιουργείται με τον τρόπο αυτό μια «γέφυρα οξυγόνου», καθώς αυτό που παραμένει είναι ένα οξυγόνο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολλών τέτοιων γεφυρών, οι οποίες συνδέουν τα στρώματα μεταξύ τους και δεν επιτρέπουν την παρεμβολή του νερού στα διάκενα των στρωμάτων (Abdo & Haneef, 2013), ενώ η κατάσταση αυτή εξηγεί και τον λόγο τον οποίο τα κεραμικά τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία δεν διαλύονται στο νερό.

Τα διάφορα αργιλικά ορυκτά (clay minerals), αποτελούν κυρίως δευτερογενή ορυκτά και προκύπτουν ως αποτέλεσμα της χημικής εξαλλοίωσης των πρωτογενών πυριτικών ορυκτών (Abdo, Al-Sharji & Hassan, 2016). Τα καινούρια ορυκτά τα οποία είναι ένυδρα ορυκτά, σχηματίζονται στο φυσικό περιβάλλον ύστερα από την επίδραση του νερού. Οι άργιλοι ταξινομούνται στις ομάδες του Καολίνη, του Σμεκτίτη η Μοντμοριλονίτη, του Βερμικουλίτη, του Σεπιόλιθου και του Πυλοφυλλίτη (Guggenheim and Martin, 1995). Σχηματίζονται από την ενυδάτωση των πυριτικών αλάτων, από τη διάλυση ασβεστολιθικών πετρωμάτων, από τη

διάβρωση της αργίλου που βρίσκεται σε ιζηματογενή πετρώματα και ως προϊόν υδροθερμικής αποσύνθεσης γρανιτικών πετρωμάτων (Lee, 1999).

Σε γενικές γραμμές οι άργιλοι ταξινομούνται σε μια πληθώρα κατηγοριών ανάλογα με το ορυκτό το οποίο είναι επικρατέστερο, τη χρήση τους, την πλαστικότητα, την περιεκτικότητα σε αργιλικό υλικό, καθώς και με βάση τη θέση σχηματισμού (Abdo, Al-Sharji & Hassan, 2016). Έτσι αναφορικά με τα είδη ορυκτού διακρίνονται σε: καολινιτικές, ιλλιτικές και μπεντονιτικές αργίλους, ανάλογα με τη χρήση τους σε: αργίλους αγγειοπλαστικής, πορσελάνης, πυρίμαχες, δομικές και συνθετικές, ανάλογα με την πλαστικότητα σε: πλαστικές και μη πλαστικές, ανάλογα με την περιεκτικότητα τους σε αργιλικό υλικό χωρίζονται σε: ισχνές και παχιές, ανάλογα με τα κοιτάσματα στα οποία βρίσκονται: σε αλλουβιακά και ελλουβιακά και τέλος, ανάλογα με την ιζηματογενή μορφή σε: ηπειρωτικά, θαλάσσια και λιμνοθαλάσσια (Abdou, Al-sabagh & Dardir, 2013). Οι άργιλοι είναι μια ομάδα αποτελούμενη από πολλά ορυκτά, που το καθένα εμφανίζει ξεχωριστή ορυκτολογία, χρήση και τεχνολογία.

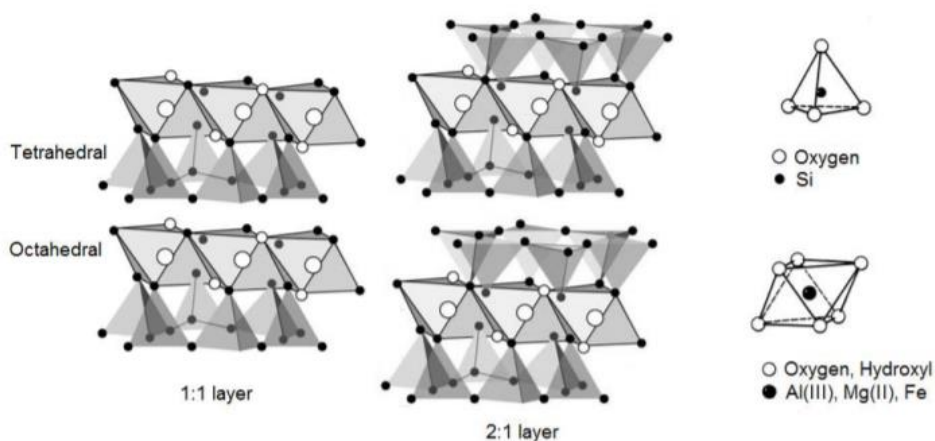
Με βάση τον τρόπο δημιουργίας των αργίλων, διακρίνονται σε πρωτογενείς άργιλοι και σε δευτερογενείς άργιλοι. Οι πρωτογενείς είναι αποτέλεσμα της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων τα οποία δεν έχουν μεταφερθεί μακριά και ως εκ τούτου θεωρούνται σχετικά «καθαρές» (δηλαδή δεν έχουν προσμίξεις με άλλα υλικά), με τους κόκκους τους να είναι σχετικά μεγάλοι, καθώς δεν έχουν υποστεί τριβές κατά τη μεταφορά τους (Abdou, Al-sabagh & Dardir, 2013). Από την άλλη πλευρά οι δευτερογενείς άργιλοι αποτίθενται σε χώρους που βρίσκονται μακριά από το αρχικό πέτρωμα το οποίο αποσαθρώθηκε. Αυτό έχει ως συνέπεια να μεταβληθούν οι διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες των πετρωμάτων, καθώς αυτά αναμιγνύονται με άλλα πετρώματα αποκτώντας πληθώρα προσμίξεων, με τους κόκκους τους να έχουν μικρότερη διατομή (λεπτόκοκκα πετρώματα) από αυτούς των πρωτογενών αργίλων (Abdou, Al-sabagh & Dardir, 2013).

1.2 Σχηματισμοί και τύποι αργίλων

Τα αργιλικά ορυκτά είναι από τα πιο σημαντικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή, στην προστασία του περιβάλλοντος και στη βιομηχανία. Οι βασικές δομικές μονάδες των ορυκτών αυτών περιλαμβάνουν το συνδυασμό τετραεδρικών και δι-ή τριοκταεδρικών φύλλων που οριοθετούνται από κοινά άτομα οξυγόνου που σχηματίζουν αργιλοπυριτικά στρώματα (Christine, 2013). Το τετραεδρικό φύλλο αποτελείται από μια αλληλουχία τετραέδρων τα οποία συνδέονται με κοινά άτομα οξυγόνου, των οποίων η δομή

χαρακτηρίζεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου (O) που συνδέονται μεταξύ τους με ένα εσωτερικό πυρίτιο (Si) και/ή αλουμίνιο (Al) (Christine, 2013). Αυτό σημαίνει ότι ένα άτομο οξυγόνου (O), έχει τη δυνατότητα να συνδεθεί με Si^{4+} – Si^{4+} ή Si^{4+} – Al^{3+} , με αποτέλεσμα να σχηματισθεί ένα δυσδιάστατο τετραεδρικό φύλλο το οποίο ορίζει τις εξαγωνικές κοιλότητες (Christine, 2013). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ελεύθερα οξυγόνα τοποθετούνται στην ίδια πλευρά του επιπέδου το οποίο έχει ορισθεί από τα δεσμευμένα οξυγόνα (Christine, 2013).

Στο οκταεδρικό φύλλο βρίσκονται τέσσερα κορυφαία οξυγόνα και δύο ιόντα υδροξυλίου, τα οποία μεταξύ τους μοιράζονται άτομα αργιλίου (Al), μαγνησίου (Mg) και σιδήρου (Fe) για να σχηματίσουν οκτάεδρα (Abu-Jdayil, 2011). Οι διοκταεδρικές κατασκευές χαρακτηρίζονται από σχεδόν αποκλειστικά ένα στρώμα υδραργιλίτη, ενώ οι τριοκταεδρικές δομές από ένα βρουσιτικό στρώμα (Velde, 2013). Τα ορυκτά αργίλου μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη διάταξη του τετραεδρικού και οκταεδρικού φύλλου που σχηματίζουν τα δομικά τους στρώματα, με το στρώμα 1:1 να εκχωρείται σε ένα οκταεδρικό στρώμα που κάθετα στις κορυφές ενός μόνο τετραεδρικού στρώματος και το στρώμα 2:1 να αντιστοιχεί σε ένα δεδρικό στρώμα που τοποθετείται ενδιάμεσα σε δύο 4εδρικά στρώματα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1 (Yotsumoto, 2011).



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση και των δύο διαμορφώσεων στρώματος 1:1 και στρώματος 2:1 που σχηματίζουν δομές ορυκτών αργίλου (Yotsumoto, 2011)

Τα ορυκτά της αργίλου έχουν ως κύρια δομική μονάδα το $\{\text{SiO}_4\}^{4-}$, με τους δεσμούς των πυριτικών κρυσταλλικών πλαισίων να δημιουργούνται ανάμεσα στους ιοντικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα αυτοί στη συνέχεια να χαρακτηρίζονται από ηλεκτρικό διπολισμό (Bailey et al. 2015). Το γεγονός αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό κατά τη

διαδικασία της κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου στις διάφορες εξωτερικές επιφάνειες κάθε στρώματος της φύλλοπυριτικής δομής (Bailey et al. 2015). Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των διάφορων αργιλικών ορυκτών, συνδέεται με το γεγονός ότι το κρυσταλλικό τους πλέγμα περιέχει κυρίως αρνητικά ηλεκτρικά φορτία. Υποκαθίστανται για παράδειγμα ιόντα του Si^{4+} των τετραεδρικών θέσεων και του Al^{3+} των οκταεδρικών θέσεων, από ιόντα τα οποία έχουν μικρότερο σθένος δηλαδή Al^{3+} και Fe^{3+} ή Mg^{2+} και Fe^{2+} αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα περίσσειμα αρνητικών φορτίων (Bailey et al. 2015). Προκειμένου τα αρνητικά φορτία στη συνέχεια να εξουδετερωθούν θα πρέπει είτε να δεσμευτούν κατιόντα π.χ. K^+ , είτε να προσροφηθούν κατιόντα υπό μια μορφή ανταλλαγής π.χ. Na^+ , Ca^{2+} , μέσα από τις διάφορες εσωτερικές και εξωτερικές επιφάνειες του κρυστάλλου (Baltar et.al., 2009). Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα της διαδικασίας της υποκατάστασης βρίσκονται στα ορυκτά όπως ο ιλλίτης και ο μοντμοριλονίτης, στα οποία η περίσσεια αρνητικών φορτίων εξουδετερώνεται από μια δέσμευση K^+ , ενώ στον μοντμοριλονίτη η περίσσεια αρνητικών φορτίων η οποία έχει προκύψει από υποκαταστάσεις Al^{3+} από Mg^{2+} , εξουδετερώνεται με τη διαδικασία της προσρόφησης, υπό την ανταλλάξιμη μορφή κατιόντων Na^+ , Ca^{++} κ.α. (Bergaya and Lagaly, 2006).

Ένας από του κυριότερους τύπους αργίλου, είναι οι **καολίνες**, με χαρακτηριστική την ομάδα του καολινίτη (Kaolinite) (Εικ. 2).



Εικόνα 2. Καολινίτης (www.orykta.gr)

Οι **καολίνες** είναι λευκές έως γκρι πλαστικές άργιλοι που σχηματίζονται από την αλλοίωση του άστριου και του μοσχοβίτη (Bergaya and Lagaly, 2006). Ενώ οι πρωτογενείς καολίνες προέρχονται από υδροθερμικές αλλοιώσεις των πυριτικών, οι δευτερεύουσες (Dickite, Nackrite, Halloysite) σχηματίζονται με φυσικό τρόπο (Bergaya and Lagaly, 2006). Οι καολίνες έχουν εξαγωνικούς κρυστάλλους που σχηματίζουν δομές στρώματος 1:1 (Bergaya

and Lagaly, 2006). Λόγω της στεγανότητας από τους δομικούς δεσμούς, τα σωματίδια καολινίτη δεν σπάνε εύκολα, γεγονός που εξηγεί τη χαμηλή πλαστικότητα, τη συρρίκνωση και τη διόγκωση τους (Baravian et al. 2003). Τα φύλλα του καολίνη συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου που εμποδίζουν τις διαστολές, αποτρέποντας επίσης την είσοδο πολικών μορίων, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας πολύ χαμηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity - CEC) (Baravian et al. 2003). Οι καολίνες είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι πηλοί αφού είναι καθαρές, έχουν υψηλό βαθμό συγκέντρωσης με ένα σχετικά χαμηλό ιξώδες (Sposito, 1989). Χρησιμοποιούνται στην κεραμική, στην κατασκευή πλαστικών, στην κατασκευή εργαλείων από καουτσούκ, στην κατασκευή χρωμάτων, και στη δημιουργία τσιμέντου. Εφαρμόζονται κυρίως για καλούπια καθώς το γεγονός ότι δεν διαθέτουν αρκετή πλαστικότητα, καθορίζει την μη χρησιμότητα τους πλάσιμο στο χέρι (Sposito, 1989).

Ο **ιλλίτης** (Εικ. 3) είναι ένα διοκταεδρικό ορυκτό αργίλου 2:1 που προτάθηκε αρχικά ως όνομα ομάδας για να αντιπροσωπεύει όλες τις μαρμαρυγίες σε μέγεθος πηλού. Αποτελείται από 12% K_2O , 45% SiO_2 , 38% Al_2O_3 και 5% κ.β. H_2O , και ο χημικός τύπος περιγράφεται από $K(Si_3Al)Al_2O_{10}(OH)_2$ (Chesworth, 2007; Meunier and Velde, 2013). Ο ιλλίτης είναι ένας από τους πιο άφθονους τύπους ορυκτών της αργίλου στους πηλούς και χρησιμοποιείται κυρίως ως λίπασμα για γεωργικές εφαρμογές, ενώ η χρήση του στο χώρο της βιομηχανίας εμφανίζει με την πάροδο του χρόνου μια σταθερή μείωση (Chesworth, 2007; Meunier and Velde, 2013).



Εικόνα 3. Ιλλίτης (www.orykta.gr)

Ο **σμεκτίτης** (Εικ. 4) είναι μια ομάδα ορυκτών φυλλοπυριτικής αργίλου 2:1 που αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο, όπου τα τρισθενή (Fe^{3+} και Al^{3+}) και τα δισθενή κατιόντα (Mg^{2+} και Fe^{2+}) είναι οκταεδρικά συντεταγμένα από ιόντα οξυγόνου και υδροξυλίου, σε επαφή από δύο τετραεδρικά πυριτικά φύλλα μέσω της κοινής χρήσης των κορυφαίων ατόμων οξυγόνου (Bergaya and Lagaly, 2013; Murray, 2006; Sparks, 2013; Wilson, 2013). Η ομάδα του σμεκτίτη συμπεριλαμβάνει ένα πλήθος διαφορετικών ορυκτών που διακρίνονται

από τη χημική σύσταση του οκταεδρικού και τετραεδρικού φύλλου (Sposito, 1995). Τριοκταεδρικοί σμεκτίτες συμπεριλαμβανομένου του εκτορίτη και του σαπωνίτη χαρακτηρίζονται από γεμάτες και τις τρεις οκταεδρικές θέσεις, ενώ οι διοκταεδρικοί σμεκτίτες συμπεριλαμβανομένου του μοντμοριλλονίτη, έχουν μόνο τα δύο τρίτα του συνόλου με γεμάτες τις οκταεδρικές τοποθεσίες (Sparks, 2013). Ο σχηματισμός του σμεκτίτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το γεωλογικό περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένου του περιβάλλοντος των ιζηματογενών διεργασιών, των καιρικών συνθηκών και των υδροθερμικών διεργασιών (Briscoe, Luckham & Ren, 1994). Λόγω του αρνητικού φορτίου που περιέχουν, χρησιμοποιούνται συνήθως ως προσροφητικά ιόντων μετάλλων, σε γεωτρήσεις για λάσπη, σε κατασκευές κεραμικών, σε χυτήρια σιδηρομεταλλεύματος κα (Briscoe et al. 1994). Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται έντονα η εφαρμογή τους για την φύλαξη του περιβάλλοντος, με τη χρήση τους σαν ένα αδιαπέραστο υπόστρωμα για την υγειονομική ταφή των απορριμμάτων, την απόθεση των ραδιενεργών αποβλήτων, τον καθαρισμό των υδάτων καθώς και την εξυγίανση των εδαφών που είναι ρυπασμένα (Choo and Bai, 2015).



Εικόνα 4. Σμεκτίτης (www.orykta.gr)

Τέλος, υπάρχει και ο παλυγορσκίτης (Εικ. 5) ο οποίος είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό μαγνησίου το οποίο έχει τη μορφή 2:1, κάτι το οποίο δηλώνει ότι διαθέτει ένα δεδρικό φύλλο, το οποίο είναι ενωμένο μέσα σε δυο 4εδρικά φύλλα (Khil'Ko & Titov, 2002). Τα τετραεδρικά φύλλα με τη σειρά τους επεκτείνονται σε δύο διαστάσεις, ενώ το οκταεδρικό φύλλο με τη σειρά του εκτείνεται αποκλειστικά και μόνο σε μια διάσταση (Khil'Ko & Titov, 2002). Τα άτομα οξυγόνου του οκταεδρικού φύλλου συντονίζονται μόνο με κατιόντα και το ισοζύγιο φορτίου αντισταθμίζεται από πρωτόνια, μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα ((Khil'Ko & Titov, 2002)). Τόσο ο παλυγορσκίτης/ατταπουλγίτης όσο και ο σεπιόλιθος είναι ενυδατωμένα πυριτικά ορυκτά σε μαγνήσιο και αργίλιο, ως αποτέλεσμα των επιμηκών δομών

της αλυσίδας. Ο σεπιόλιθος, ωστόσο, έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο σε σχέση με τον παλυγορσκίτη. Ως υλικό χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις, σε βιομηχανικά απορροφητικά δαπέδου, σε λιπάσματα και σε φαρμακευτικά, λόγω της διατήρησης των ηλεκτρολυτών τους σε σταθερό επίπεδο ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες (Murray, 2006).



Εικόνα 5. Παλυγορσκίτης/ατταπουλγίτης (www.orykta.gr)

1.3 Βασικές ιδιότητες αργίλου

Οι διάφορες ιδιότητες των αργίλων επηρεάζονται άμεσα από τη χημική σύσταση και τη μικροδομή τους (κρυσταλλική δομή). Υπάρχει ισχυρή σύνδεση ανάμεσα στα δομικά στοιχεία (ιόντα, άτομα, μόρια) των αργλικών ορυκτών, με αποτέλεσμα οι δεσμοί αυτοί να συμβάλλουν σημαντικά στη διασφάλιση υψηλού σημείου τήξης, στην αντοχή σε χημική προσβολή, στη σκληρότητα και στην ψαθυρότητα των αργλικών υλικών (Lagaly & Ziesmer, 2003). Επιπλέον εξαιτίας των ισχυρών δεσμών που δημιουργούνται, η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και των ιόντων μέσα στη κρυσταλλική δομή των αργίλων είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα τα αργλικά υλικά να είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού (Lagaly & Ziesmer, 2003) (πολύ καλοί μονωτές).

Κυρίαρχη ιδιότητα της αργίλου είναι το **μικρό μέγεθος των κόκκων τους** (όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το μέγεθος τους είναι μέχρι δυο μικρά (2μm)), με τις πρωτογενείς αργίλους να έχουν μεγαλύτερους κόκκους από τις δευτερογενείς (Mainye & Teutsch, 2015). Καθώς οι κόκκοι της αργίλου είναι αρνητικά φορτισμένοι, όταν η άργιλος αναμιχθεί με το νερό, τότε γύρω από τον κάθε κόκκο δημιουργείται μια ένωση μορίων νερού με τη μορφή διπόλων

(Mainye & Teutsch, 2015). Ο δεσμός αυτός, ο οποίος είναι ηλεκτροστατικής φύσεως, δημιουργεί μια μεμβράνη νερού γύρω από κάθε κόκκο η οποία βοηθάει την πλαστικότητα και την συστολή, προσφέροντας τη δυνατότητα στους κόκκους αργίλων να γλιστρούν ο ένας πάνω στον άλλον πιο αποτελεσματικά (Miyahara et al. 2001) (Εικ. 6).



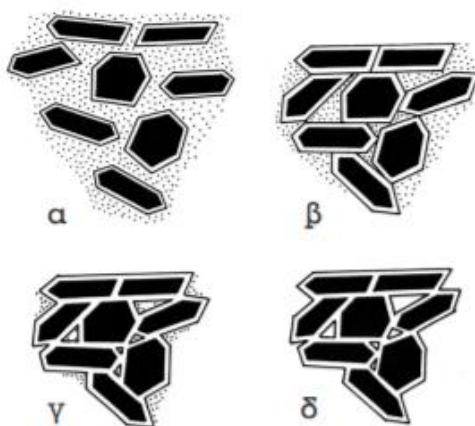
Εικόνα 6. Λίπανση κόκκων αργίλου με νερό (Miyahara et al. 2001)

Ένα επίσης από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των διάφορων τύπων αργίλου, είναι η **πλαστικότητα** τους (Mrofu et al. 2005). Μέσα από την ανάμιξη των κόκκων της αργίλου με το νερό, δημιουργείται μια πλαστική μάζα η οποία ονομάζεται πηλός. Η πλαστικότητα (plasticity) αναφέρεται σαν την ιδιότητα που έχει ο πηλός, έτσι ώστε όταν αναμιχθεί με μια επαρκή ποσότητα νερού να μπορεί να δεχτεί παραμόρφωση στη μορφή του, μέσα από την εφαρμογή μιας ελαφριάς πίεσης, ενώ όταν ολοκληρωθεί αυτή η πίεση να μπορεί να συγκατήσει το σχήμα του αναλλοίωτο (Garcia-Lopez et al. 2013). Η συγκεκριμένη ιδιότητα, δηλαδή να συμπεριφερθεί η άργυλος σαν μια πλαστική μάζα (πλαστελίνη) είναι αποτέλεσμα δυο βασικών παραγόντων, της ολισθηρότητας (γλίστρημα) μεταξύ των κόκκων της αργίλου και της υψηλής συνδετικής ικανότητας των κόκκων εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης ανάμεσα στα δίπολα νερού και στους κόκκους των δίπολων νερού (Garcia-Lopez et.al., 2013).

Οι ελκτικές αυτές δυνάμεις είναι πολύ χρήσιμες καθώς προσδίδουν συνοχή στον πηλό (Giustetto & Chiari, 2004). Όταν γίνεται χρήση περισσότερης ποσότητας νερού από την κανονική, κατά τη δημιουργία του πηλού, τότε αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να απομακρυνθούν οι κόκκοι πολύ μεταξύ τους (Giustetto & Chiari, 2004). Αυτό με τα σειρά του έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των ελκτικών δυνάμεων των κόκκων και των χαλαρά συνδεδεμένων

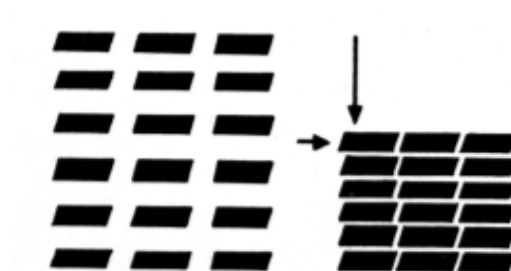
διπόλων νερού, ελαττώνοντας την πλαστικότητα και μετατρέποντας τον πηλό σε μια μαλακιά κολλώδη λάσπη η οποία δεν είναι κατάλληλη για χρήση (Giustetto & Chiari, 2004). Αυτή η λάσπη ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά όταν η επιπρόσθετη ποσότητα νερού απομακρυνθεί με ξήρανση, ώστε να επιστρέψει η αναγκαία συνοχή στον πηλό (Oyewole, et al. 2013). Πρέπει να τονιστεί ότι η ρύθμιση της πλαστικότητας του πηλού μπορεί να γίνει μέσα από την προσθήκη ορισμένων ενώσεων οι οποίες ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση χαρακτηρίζονται πλαστικές (όταν αυτές προκαλούν την αύξηση της πλαστικότητας) και αντιπλαστικές (όταν αυτές μειώνουν την πλαστικότητα) (Oyewole et al. 2013). Πηλοί με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων, όπως οι καολίνες, έχουν χαμηλότερη πλαστικότητα, καθώς οι δομές τους έχουν μικρότερη ικανότητα απορρόφησης του νερού (Oyewole et al. 2013). Η πλαστικότητα μετρείται με βάση τον δείκτη πλαστικότητας ο οποίος προσδιορίζει την αναλογία των ορίων υγρού και πλαστικού (ένας δείκτης πλαστικότητας από 15%-25% είναι κατάλληλος για την κατασκευή κεραμικών αντικειμένων).

Μια ακόμη βασική ιδιότητα είναι η **συστολή** ή **συρρίκνωση (shrinkage)**, η οποία περιγράφει τη μείωση των διαστάσεων του πηλού όταν απομακρύνεται το νερό κατά το ψήσιμο ή το στέγνωμα (Paineau et.al., 2011b). Στην Εικόνα 7 αποτυπώνονται οι διάφορες φάσεις κατά τη διάρκεια που πραγματοποιείται το στέγνωμα (Paineau et.al., 2011b). Στη φάση α οι διάφοροι κόκκοι απομακρύνονται από τις μεμβράνες νερού. Στη β φάση επέρχεται ακόμη μεγαλύτερη μείωση της ποσότητας του νερού με αποτέλεσμα οι κόκκοι να ξεκινήσουν να ακουμπούν ο ένας τον άλλον. Στη φάση γ εμφανίζονται οι πρώτοι πόροι αέρα από τους οποίους εξατμίστηκε το νερό, ενώ τέλος στη φάση δ το νερό έχει εξατμιστεί πλήρως.



Εικόνα 7. Φάσεις στεγνώματος (Paineau et.al., 2011b)

Ο στεγνός πλέον πηλός αντί για νερό στους πόρους του έχει αέρα, ενώ η ποσότητα του νερού στα διάφορα σημεία που οι κόκκοι εφάπτονται είναι ελάχιστη (Santoyo et.al., 2001). Θα πρέπει να σημειωθεί πως όταν ο πηλός είναι λεπτόκκοκος εμφανίζει μεγαλύτερη συστολή σε αντίθεση με τον χοντρόκκοκο. Αυτό συμβαίνει γιατί με βάση συγκεκριμένο όγκο πηλού, ο λεπτόκκοκος έχει μεγαλύτερη ποσότητα νερού σε σχέση με τον χοντρόκκοκο, με αποτέλεσμα κατά το στέγνωμα του λεπτόκκοκου πηλού, οι κόκκοι να «μαζεύουν» περισσότερο (Santoyo et.al., 2001). Θα πρέπει φυσικά να σημειωθεί πως η συστολή δεν πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο σε όλες τις διαστάσεις (Suárez & García-Romero, 2011). Στην Εικόνα 8, η ποσότητα του νερού η οποία περιέχεται σε μια μονάδα όγκου του πηλού διαφέρει από τη μια διάσταση σε μια άλλη. Στη διάσταση όπου το νερό είναι περισσότερο (διάσταση ψ), υπάρχει μεγαλύτερη συστολή κατά το στέγνωμα, από την αντίστοιχη συστολή στη διάσταση όπου το νερό είναι μικρότερο (διάσταση χ) (Suárez & García-Romero, 2011).



Εικόνα 8. Συστολή και διαστάσεις (Suárez & García-Romero, 2011)

Σημαντική ιδιότητα των αργιλικών ορυκτών, είναι η ιδιότητα που έχουν να μπορούν κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, να ανταλλάσσουν τα ιόντα τους με ιόντα άλλων ενώσεων με τις οποίες έχουν έρθει σε επαφή (Zhang & Yin, 2002). Η συγκεκριμένη ιδιότητα (**ικανότητα ανταλλαγής ιόντων**), είναι βασικής σημασίας για τις αργίλους, καθώς μέσα από την προσθήκη των κατάλληλων ουσιών (βελτιωτικές ουσίες), μπορούν να διορθωθούν ορισμένες ιδιότητες της αργίλου (Zhang & Yin, 2002). Παραδείγματος χάριν σε μια ασβεστούχο άργιλο, αν προστεθεί ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), μπορεί να μετατραπεί σε νατριούχο άργιλο, η οποία έχει μεγαλύτερη πλαστικότητα από την αρχική άργιλο.

Κεφάλαιο 2^ο. Διαδικασία επεξεργασίας και παραγωγής αργίλου

2.1 Εισαγωγή

Η κατασκευή της αργίλου μπορεί να γίνει είτε μέσω ξηρής (dry) είτε μέσω υγρής (wet) διαδικασίας. Η κατασκευή αποτελείται από έναν αριθμό φάσεων, όπως εκχύλιση, ανάμειξη (όπου χρειάζεται), σύνθλιψη και ξήρανση (Zhang & Yin, 2002). Κάθε στάδιο απαιτεί ορισμένες ικανότητες και μηχανισμούς για να διασφαλιστεί ότι θα δημιουργηθεί το βέλτιστο προϊόν για κάθε εφαρμογή. Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός ότι ο πηλός δοκιμάζεται τακτικά σε όλη τη διαδικασία κατασκευής για να διασφαλιστεί η συνοχή του προϊόντος (Zhuang et.al., 2017). Ο πηλός παλαιώνεται για 3-12 μήνες, εξαρτάται από το είδος του πηλού και τον χρόνο που απαιτείται για να προσφέρει το μέγιστο όφελος (Zhang & Yin, 2002). Η πλαστικότητα και τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τροποποιούνται καθώς λαμβάνει χώρα η οξείδωση οργανικών και μη οργανικών συστατικών, επηρεάζοντας τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των αργίλων. Η περιεκτικότητα σε υγρασία της φρεσκοκομμένης αργίλου κυμαίνεται μεταξύ 18 και 22% κ.β., ενώ μετά την παλαίωσή της η περιεκτικότητα σε υγρασία κυμαίνεται από 13 έως 18% κ.β. (Zhuang et.al., 2017).

Οι παλαιωμένες ακατέργαστες άργιλοι αναμειγνύονται προσεκτικά σύμφωνα με προκαθορισμένες συνθέσεις για να παρέχουν ένα προϊόν με μια συνεπή και προβλέψιμη σειρά χαρακτηριστικών και συμπεριφορών. Το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας είναι η σύνθλιψη του αναμειγμένου πηλού σε μικρότερα, πιο κανονικά κομμάτια (μέγεθος περίπου 5 cm) μέσω ενός πρωτεύοντος θραυστήρα τροφοδοσίας και ενός δευτερεύοντος θραυστήρα. Πωλείται ως τεμαχισμένη ή αποσαθρωμένη άργιλος και έχει περιεκτικότητα σε υγρασία περίπου 16% (Zhang & Yin, 2002). Στην **ξηρή διαδικασία**, η τοποθέτηση του πηλού μέσω στεγνωτηρίου ρευστής κλίνης μειώνει την περιεκτικότητα σε υγρασία μεταξύ 10% και 12% (Zhuang et.al., 2017). Αυτό το προϊόν μπορεί να πωληθεί ως μηχανικά αποξηραμένος πηλός ή να αποσταλεί στον κυλινδρόμυλο για περαιτέρω επεξεργασία και να γίνει άργιλος ο οποίος περιέχει σωματίδια αέρα. Η **διαδικασία του υγρού ή πολτού** χρησιμοποιεί τους ίδιους πρωτεύοντες και δευτερεύοντες θραυστήρες όπως και η ξηρή διαδικασία (Xu, Wang & Wang, 2013). Ωστόσο, αντί να φορτώνεται ένα μείγμα ακατέργαστων αργίλων στον πρωτεύοντα θραυστήρα, οι ακατέργαστες άργιλοι τοποθετούνται σε μια χοάνη παρτίδας με μια συγκεκριμένη σειρά, έτσι ώστε διαφορετικοί άργιλοι να εισέρχονται πρώτα στη διαδικασία για κάθε παρτίδα. Αυτοί στη συνέχεια τροφοδοτούνται σε μια ειδική μηχανή η οποία χρησιμοποιείται στη βιομηχανία αγγειοπλαστικής για την ανάμειξη αργίλων, μείγματος πηλού και νερού (blunger) μέσω μεταφορικής ταινίας. Το blunger περιέχει ζεστό νερό και προκαθορισμένες χημικές ουσίες, ανάλογα με το προϊόν που παρασκευάζεται. Οι άργιλοι που φορτώνονται πρώτα αντιδρούν με τις χημικές ουσίες για να επιτρέψουν την πέψη των οργανικών ουσιών και των λιγνιτών που

αποτελούν μέρος της σύνθεσής τους (Wu & Adachi, 2016). Ακολουθούν και άλλοι άργιλοι όπως προσδιορίζεται και απαιτείται, με την ανάμιξη να πραγματοποιείται μέσα από μια προγραμματισμένη χρονικά ελεγχόμενη διαδικασία. Πραγματοποιούνται συνεχείς έλεγχοι για τη δοκιμή της βαρύτητας της αργίλου, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται μέσα από ειδικές οθόνες. Μετά τον έλεγχο των προδιαγραφών του, το υλικό αναμειγνύεται για να αυξηθεί η συνοχή του, ώστε να μπορέσει να αποσταλεί. Τα προϊόντα μεταφέρονται ως 61% στερεά (ή ακόμη και υψηλότερα) μέσω ειδικών βυτιοφόρων (Weng et.al., 2018). Στις επόμενες ενότητες γίνεται παρουσίαση της διαδικασίας παραγωγής και επεξεργασίας των κυριότερων τύπων πηλού.

2.2 Βασικά στοιχεία διαδικασίας παραγωγής και επεξεργασίας

Ο πηλός ορίζεται ως ένα φυσικό, γήινο, λεπτόκοκκο υλικό, το οποίο αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από μια ομάδα κρυσταλλικών ένυδρων πυριτικών ορυκτών γνωστά ως ορυκτά αργίλου (Weng et.al., 2018). Τα αργιλικά ορυκτά διαμορφώνονται κυρίως από πυρίτιο, αλουμίνια και νερό, αλλά μπορεί επίσης να περιέχουν αξιόλογες ποσότητες σιδήρου, αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (Wu & Adachi, 2016). Ο πηλός σχηματίζεται από τη μηχανική και χημική διάσπαση των πετρωμάτων. Οι άργιλοι κατηγοριοποιούνται σε έξι ομάδες από το Γραφείο Ορυχείων των Η.Π.Α (U. S. Bureau Of Mines). Οι κατηγορίες αυτές είναι ο καολίνης (kaolin), ο σφαιρικός πηλός (ball clay), ο πύρινος πηλός (fire clay), ο μπεντονίτης (bentonite), ο fullers' earth, ο κοινός πηλός (common clay) και ο σχιστόλιθος (shale). Η κοινή άργιλος και ο σχιστόλιθος αποτελούνται κυρίως από ιλλίτη ή χλωρίτη, αλλά μπορεί επίσης να περιέχουν καολίνη και μοντμοριλονίτη (Wang & Wang, 2016).

Ο πηλός εξορύσσεται με μεθόδους ανοιχτού λάκκου χρησιμοποιώντας διάφορους τύπου εξοπλισμού, μεταξύ των οποίων συρματόσχοινα, ηλεκτρικά φτυάρια, φορτωτές, εκσκαφείς και μηχανισμούς απόξεσης (Xu et al. 2013). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μέρος του καολίνης εξάγεται επίσης με διαδικασίες όπως υδραυλική εξόρυξη και βυθοκόρηση. Οι άργιλοι συνήθως μεταφέρονται με φορτηγά από το ορυχείο στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, πολλές από τις οποίες ωστόσο βρίσκονται στο ορυχείο ή κοντά σε αυτό. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι άργιλοι επεξεργάζονται με μηχανικές μεθόδους, όπως σύνθλιψη, λείανση και κοσκίνισμα, που δεν αλλοιώνουν σημαντικά τη χημική ή ορυκτολογική ιδιότητες του υλικού (Weng et.al., 2018). Ωστόσο, επειδή οι πηλοί χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, είναι

συχνά απαραίτητη και η χρήση άλλων μηχανικών και χημικών διεργασιών, όπως ξήρανση, πύρωση ή φρύξη, λεύκανση και εξώθηση της προετοιμασίας του υλικού προς χρήση (Velde, 2013).

Μέσω της αρχικής σύνθλιψης μειώνεται το μέγεθος του υλικού από ένα μέτρο σε διάμετρο μερικών εκατοστών, διαδικασία η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση σιαγόνων ή περιστροφικών θραυστήρων. Οι περιστρεφόμενοι θραυστήρες τηγανιού, οι θραυστήρες λείου κυλίνδρου, οι θραυστήρες οδοντωτών κυλίνδρων και οι σφυρόμυλοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθλιψη, η οποία μειώνει περαιτέρω το μέγεθος των σωματιδίων σε 3 mm (0,1 in.) ή λιγότερο (Wang & Wang, 2016). Η διαλογή συνήθως πραγματοποιείται με τη βοήθεια δύο ή περισσότερων πολλαπλών καταστρωμάτων επικλινών οθονών που δονούνται μηχανικά ή ηλεκτρομαγνητικά. Οι απώλειες υλικών μέσω της βασικής μηχανικής επεξεργασίας είναι γενικά ασήμαντες (Tombácz & Szekeres, 2004). Ωστόσο, οι απώλειες υλικών για διαδικασίες όπως το πλύσιμο μπορεί να φτάσουν το 30-40%, με τις πιο σημαντικές απώλειες να συμβαίνουν κατά την επεξεργασία του καολίνη (Velde, 2013).

Ο καολίνης επεξεργάζεται τόσο μέσω της ξηρής, όσο και μέσω της υγρής διαδικασίας. Η ξηρή διαδικασία ωστόσο είναι απλούστερη και παράγει χαμηλότερο ποιοτικό προϊόν από την υγρή διαδικασία. Ο ξηρά επεξεργασμένος καολίνης χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία καουτσούκ και σε μικρότερο βαθμό, για πλήρωση χαρτιού και για παραγωγή υαλοβάμβακα και ειδών υγιεινής (Tombácz & Szekeres, 2004). Από την άλλη πλευρά ο καολίνης υγρής επεξεργασίας χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χαρτοποιίας (Wu & Adachi, 2016). Στην ξηρή διαδικασία, η πρώτη ύλη συνθλίβεται στο επιθυμητό μέγεθος, ξηραίνεται σε περιστροφικούς ξηραντήρες και κονιορτοποιείται με τη βοήθεια του αέρα, προκειμένου να αφαιρεθεί το μεγαλύτερο μέρος του χονδροειδούς κόκκου (Suárez & García-Romero, 2011). Η υγρή επεξεργασία του καολίνη ξεκινά με τη διόγκωση για να παραχθεί ο πολτός, ο οποίος στη συνέχεια κλασματοποιείται σε χονδροειδή και λεπτά κλάσματα χρησιμοποιώντας φυγοκεντρητές, υδροκυκλώνες ή υδροδιαχωριστές (Xu et al., 2013). Σε αυτό το στάδιο της διαδικασίας, διάφορες χημικές μέθοδοι, όπως λεύκανση και φυσικές-μαγνητικές μέθοδοι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση του υλικού. Η επεξεργασία περιλαμβάνει έκπλυση με θειικό οξύ, ακολουθούμενη από την προσθήκη ισχυρού αναγωγικού παράγοντα όπως το υδροθειώδες οξύ (Tombácz & Szekeres, 2004). Πριν από την ξήρανση, ο πολτός φιλτράρεται και αφυδατώνεται μέσω ειδικού φίλτρου. Το φιλτραρισμένο αφυδατωμένο υλικό πολτού μπορεί να αποσταλεί για περαιτέρω επεξεργασία με ξήρανση σε περιστροφικά μηχανήματα ή σε στεγνωτήρια ψεκασμού (Suárez & García-Romero, 2011). Μετά το στάδιο

ξήρανσης, ο καολίνης μπορεί να πυρωθεί για χρήση ως πληρωτικό ή πυρίμαχο υλικό. Οι φούρνοι πολλαπλών εστιών χρησιμοποιούνται συχνότερα για να ασβεστωθεί ο καολίνης, ενώ χρησιμοποιούνται επίσης φλας και περιστροφικοί ασβεστοποιητές (Wang & Wang, 2016).

Ο εξορυσσόμενος πηλός τύπου ball clay, ο οποίος συνήθως έχει περιεκτικότητα σε υγρασία περίπου 28%, αποθηκεύεται σε υπόστεγα ξήρανσης έως ότου η περιεκτικότητα σε υγρασία μειωθεί στο 20-24% (Sparks, 2013). Ο πηλός στη συνέχεια θρυμματίζεται σε μικρά κομμάτια πάχους 1,3 έως 2,5 εκατοστών (0,5 έως 1 ίντσας). Το τεμαχισμένο υλικό στη συνέχεια είτε ξηραίνεται, είτε αλέθεται σε σφυρόμυλο. Για την ξήρανση του σφαιρικού πηλού χρησιμοποιούνται έμμεσοι περιστροφικοί ή δονούμενοι ξηραντήρες σχάρας, στα οποία υπάρχουν αέρια καύσης σε θερμοκρασία περίπου 300°C (570°F) (Shi et.al., 2008). Ο πηλός ξηραίνεται σε περιεκτικότητα σε υγρασία 8-10%, ενώ στη συνέχεια το υλικό αλέθεται σε κυλινδρόμυλο και αποστέλλεται (Sparks, 2013). Ο αλεσμένος πηλός μπορεί επίσης να αναμιχθεί με νερό ως πολτό για χύδην αποστολή (bulk shipping).

Ο εξορυσσόμενος πηλός τύπου fire clay, πρώτα μεταφέρεται στη μονάδα επεξεργασίας και στη συνέχεια αποθηκεύεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο ακατέργαστος πηλός διαβρώνεται για έξι έως δώδεκα μήνες, ανάλογα με τον τύπο του πηλού (Suárez & García-Romero, 2011). Στη συνέχεια πραγματοποιείται κατάψυξη και απόψυξη, διαδικασίες οι οποίες διασπούν το υλικό σε μικρότερα σωματίδια τα οποία έχουν βελτιωμένη πλαστικότητα. Το υλικό στη συνέχεια θρυμματίζεται και αλέθεται. Σε αυτό το στάδιο στο, ο πηλός έχει περιεκτικότητα σε υγρασία από 10-15% (Sparks, 2013). Για ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές, ο πηλός στεγνώνεται σε μηχανικά στεγνωτήρια για να μειωθεί η περιεκτικότητα σε υγρασία του υλικού στο 7% ή ακόμη και λιγότερο (Shi et.al., 2008). Συνήθως, οι περιστροφικοί και δονούμενοι ξηραντήρες σχάρας που λειτουργούν με φυσικό αέριο ή μαζούτ χρησιμοποιούνται για τη διαδικασία της ξήρανσης του συγκεκριμένου πηλού. Για να αυξηθεί η ανθεκτικότητα του υλικού, ο πηλός φωτιάς συχνά φρύεται (Shi et.al, 2008). Η ασβεστοποίηση εξαλείφει την υγρασία και το οργανικό υλικό προκαλεί μια χημική αντίδραση μεταξύ των αλουμινίων και του πυριτίου στον πηλό, καθιστώντας ένα υλικό (mullite) που είναι πιο σκληρό, πιο πυκνό και πιο εύκολα θρυμματισμένο από τον μη ασβεστοποιημένο πηλό της φωτιάς (Paineau et.al., 2011b). Αφού στεγνώσει και/ή φρύξει ο πηλός, το υλικό συνθλίβεται, αλέθεται και κοσκινίζεται (Santoyo et.al., 2001). Μετά το κοσκίνισμα, ο επεξεργασμένος πύρινος πηλός μπορεί να αναμιχθεί με άλλα υλικά, όπως π.χ οργανικά συνδετικά, πριν διαμορφωθεί στα επιθυμητά σχήματα και ψηθεί.

Ο εξορυγμένος μπεντονίτης μεταφέρεται στη μονάδα επεξεργασίας και αποθηκεύεται. Αν ο ακατέργαστος πηλός έχει σχετικά υψηλή υγρασία, από 30-35%, τότε το αποθηκευμένο υλικό μπορεί να οργωθεί για να διευκολυνθεί η ξήρανση στον αέρα προκειμένου η υγρασία να φτάνει την περιεκτικότητα από 16-18% (Santoyo et.al., 2001). Ο αποθηκευμένος μπεντονίτης μπορεί επίσης να αναμειχθεί με άλλες ποιότητες μπεντονίτη για την παραγωγή ομοιόμορφου υλικού. Στη συνέχεια, το υλικό περνά μέσα από μία διαδικασία θραύσης για να μειωθούν τα κομμάτια πηλού σε μέγεθος μικρότερο από 2,5cm (Paineau et.al., 2011b). Στη συνέχεια, ο θρυμματισμένος μπεντονίτης ξηραίνεται για περαιτέρω μείωση της υγρασίας στο 7-8% (Oyewole et al., 2013). Οι θερμοκρασίες ξήρανσης του μπεντονίτη κυμαίνονται γενικά από 900°C στην είσοδο, έως 100 με 200°C στην έξοδο (Paineau et.al., 2011b). Το αποξηραμένο υλικό στη συνέχεια αλέθεται μέσω κυλινδρόμυλων ή σφυρόμυλων, ενώ προστίθεται συνήθως ανθρακικό νάτριο στο επεξεργασμένο υλικό έτσι ώστε να προκληθεί η βελτίωση των διογκωτικών ιδιοτήτων του πηλού.

Αφού εξορυχθεί ο τύπος fuller's earth, τότε μεταφέρεται στη μονάδα επεξεργασίας, συνθλίβεται, αλέθεται και αποθηκεύεται. Πριν από την ξήρανση, ο πηλός τροφοδοτείται σε δευτερεύοντες μύλους για να μειωθεί περαιτέρω το μέγεθος του υλικού. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το θρυμματισμένο υλικό τροφοδοτείται σε ειδικούς μύλους, αναμιγνύεται με νερό και εξωθείται για να βελτιωθούν οι ιδιότητες που απαιτούνται για ορισμένα τελικά προϊόντα (Murray, 2006). Το υλικό στη συνέχεια ξηραίνεται σε περιστροφικούς ξηραντήρες ή ξηραντήρες ρευστής κλίνης με καύση που προέρχεται από φυσικό αέριο ή μαζούτ. Η ξήρανση μειώνει την περιεκτικότητα σε υγρασία στο 0-10% από την αρχική υγρασία περιεκτικότητας από 40-50% (Oyewole et al. 2013). Οι θερμοκρασίες στα στεγνώτηρια για το συγκεκριμένο είδος πηλού εξαρτώνται από τον τελικό σκοπό χρήσης του προϊόντος. Για κολλοειδείς ποιότητες πηλού, οι θερμοκρασίες στεγνώματος είναι περίπου στους 150°C, ενώ για απορροφητικές ποιότητες πηλού, οι θερμοκρασίες στεγνώματος είναι περίπου στους 650°C (Neaman & Singer, 2000). Το αποξηραμένο ή φρυγμένο υλικό στη συνέχεια αλέθεται με ρολό ή σφυρόμυλους και πλένεται.

Τέλος, ο κοινός πηλός και ο σχιστόλιθος γενικά εξορύσσονται, επεξεργάζονται, σχηματίζονται και πυροδοτούνται στην ίδια τοποθεσία για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Η επεξεργασία γενικά ξεκινά με την πρωτογενή σύνθλιψη και αποθήκευση. Το υλικό στη συνέχεια αλέθεται και κοσκινίζεται, ενώ το υπερμεγέθους υλικό μπορεί να αλεσθεί περαιτέρω για να παραχθούν σωματίδια του επιθυμητού μεγέθους (Oyewole et al. 2013). Για ορισμένες εφαρμογές, ο κοινός πηλός και ο σχιστόλιθος ξηραίνονται για να μειωθεί η

περιεκτικότητα σε υγρασία στα επιθυμητά επίπεδα. Περαιτέρω επεξεργασία μπορεί να περιλαμβάνει ανάμειξη με νερό σε ειδικό μύλο, εξώθηση και ψήσιμο σε κλίβανο, ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος (Neaman & Singer, 2000). Στην Εικόνα 9 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας των διαφορετικών ειδών αργίλου.

Process	Kaolin	Ball Clay	Fire Clay	Bentonite	Fuller's Earth	Common Clay And Shale
Mining	X	X	X	X	X	X
Stockpiling	X	X	X	X	X	X
Crushing	X	X	X	X	X	X
Grinding	X	X	X	X	X	X
Screening	X		X		X	X
Mixing	X	X				X
Blunging	X				X	X
Air flotation	X	X				
Slurrying	X	X				
Extruding					X	X
Drying	X		X	X	X	X
Calcining	X		X			
Packaging	X	X	X	X	X	
Other	Water fractionation, magnetic separation, acid treatment, bleaching	Shredding, pulverizing	Weathering, blending	Cation exchange, granulating, air classifying	Dispersing	

Εικόνα 9. Διαδικασία επεξεργασίας ειδών αργίλου (Mineral Products Industry, 1995)

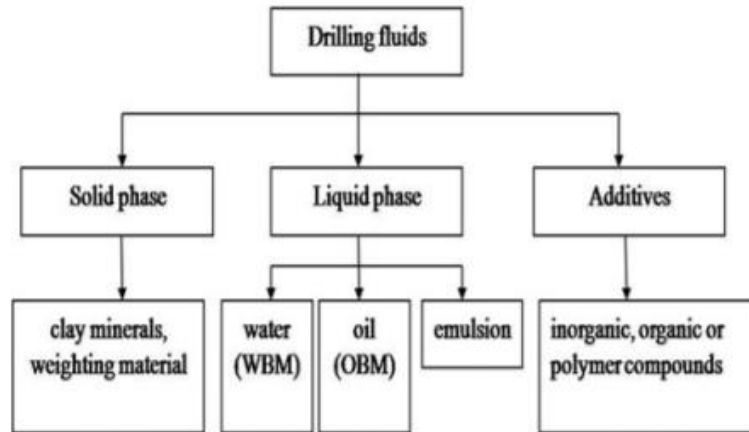
Κεφάλαιο 3^ο. Ορυκτά αργίλου σε υγρά γεώτρησης, λειτουργίες & προκλήσεις

3.1 Εισαγωγή

Η ανθρώπινη επιβίωση, οι οικονομικές δραστηριότητες, η εκμετάλλευση και η αξιοποίηση των ορυκτών πόρων εξαρτώνται από την προσφορά ενέργειας. Επί του παρόντος, οι απαιτήσεις παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας καλύπτονται με χρήση υδρογονανθράκων, με το αργό πετρέλαιο να κυριαρχεί ακόμη στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας. Λόγω της αύξησης της κατανάλωσης, η ζήτηση για ορυκτά καύσιμα αυξάνεται συνεχώς, παρά το γεγονός ότι νέες τεχνικές παραγωγής ενέργειας (όπως από το φυσικό αέριο) έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό. Τα υγρά γεώτρησης (drilling fluids), γνωστά και ως **λάσπες γεώτρησης**

(drilling muds), είναι βασική παράμετρος στη μηχανική γεωτρήσεων πετρελαίου, φυσικού αερίου και αρχιτεκτονικής μηχανικής (Ma et al., 2014). Τα υγρά γεωτρήσεων αποτελούνται κυρίως από μια υγρή φάση, μια στερεά φάση και πρόσθετα (Abdo & Haneef, 2013). Η υγρή φάση είναι συνήθως νερό (γλυκό νερό, άλμη), πετρέλαιο (ακατέργαστο πετρέλαιο, πετρέλαιο ντίζελ) ή γαλάκτωμα (γαλάκτωμα μικτού λαδιού, γαλάκτωμα αντίστροφης φάσης) (Briscoe et al., 1994). Τα υγρά γεώτρησης με νερό ως συνεχή φάση ονομάζονται **λάσπες με βάση το νερό (Water Based Muds - WBMs)** και εκείνα που χρησιμοποιούν το πετρέλαιο ως συνεχή φάση ονομάζονται **λάσπες με βάση το πετρέλαιο (Oil Based Muds - OBMs)**. Στις περισσότερες διαδικασίες γεώτρησης, χρησιμοποιούνται οι WBMs, λόγω της απλότητας της παρασκευής τους, του χαμηλού κόστους, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και του γρήγορου ρυθμού σχηματισμού/διάσπασης (Choo & Bai, 2015). Οι OBMs χρησιμοποιούνται σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, όπως όταν κατασκευάζονται βαθιά φρεάτια υψηλής θερμοκρασίας, πηγάδια τα οποία έχουν υψηλή γωνία διάτρησης και όταν κατασκευάζονται οριζόντια φρεάτια (Choo & Bai, 2015). Η στερεά φάση περιλαμβάνει κυρίως ορυκτά αργίλου, ενώ τα πρόσθετα είναι συνήθως ανόργανα, οργανικά ή πολυμερείς ενώσεις (Ma et al., 2014) (Εικ. 10).

Τα ορυκτά αργίλου είναι τα βασικά συστατικά των υγρών γεώτρησης (Benslimane et.al., 2016). Μπορούν να παρασκευαστούν και να διατηρήσουν ένα κατάλληλο ιξώδες σε χαμηλή αναλογία στερεού:ρευστού και να εμφανίσουν επίσης αποτελεσματικό έλεγχο της απώλειας υγρού σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας διάτρησης (Omole et al. 2013, Benslimane et al. 2016). Για την επιτυχή γεώτρηση, η επιλογή και η ποσότητα ορυκτών αργίλου είναι κρίσιμοι παράγοντες, για την επίτευξη των απαιτούμενων ιδιοτήτων υγρού (Al-Zubaidi et al., 2016). **Οι άργιλοι που χρησιμοποιούνται στα υγρά γεώτρησης χωρίζονται κυρίως σε δύο τύπους** (Omole et.al., 2013). Ο πρώτος τύπος είναι ο μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κυρίως από τον μοντμοριλλονίτη. Ο νατριούχος μπεντονίτης περιέχει 70–90% κ.β. ενεργοποιημένο νατριούχο μοντμοριλλονίτη και έχει υψηλή ικανότητα διόγκωσης (Omole et.al., 2013). Τα ιόντα καλίου χρησιμοποιούνται συχνά σε αυτούς τους τύπους συνθέσεων γεώτρησης, καθώς παίζουν σημαντικό ρόλο ως αναστολείς της διόγκωσης (Li et al., 2015; Barast et al., 2017). Ο δεύτερος τύπος είναι η ομάδα του σεπίόλιθου/παλυγορσκήτη (Wang & Wang, 2016).



Εικόνα 10. Κύρια συστατικά των υγρών γεώτρησης (Benslimane et.al., 2016)

Ο ρεολογικός χαρακτηρισμός έχει μεγάλη σημασία για τα ορυκτά αργίλου στα υγρά γεώτρησης, καθώς χρησιμοποιούνται συχνά σε ποικίλες καταστάσεις του περιβάλλοντος, όπως η αλλαγή της πίεσης και της θερμοκρασίας, ενώ παράλληλα η εισροή τους γίνεται μέσα από διάφορα γεωμετρικά σχήματα ενός αγωγού (Wang & Wang, 2016) (π.χ. μέσα σε σωλήνες και δακτύλιους για πηγάδια πετρελαίου ή φυσικού). Στοιχεία όπως η θερμοκρασία, τα είδη των ηλεκτρολυτών, το pH και η συγκέντρωση των ορυκτών αργίλου είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες των ρευστών γεώτρησης (Afolabi et al. 2017).

Τα υγρά γεώτρησης παρέχουν μια σημαντική αγορά για μπεντονίτη, παλυγορσκίτη και σεπιόλιθο. Ο σημαντικός ρόλος των αργίλων στη λάσπη γεώτρησης σχετίζεται με την ικανότητά τους να επιτυγχάνουν κατάλληλο ιξώδες σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στερεών και να διατηρούν το επιθυμητό ιξώδες σε όλη τη διάρκεια της γεώτρησης (Afolabi et al. 2017). Τα υγρά γεώτρησης με βάση το νερό είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα, με τον μπεντονίτη να χρησιμοποιείται ως η κυρίαρχη βάση υγρών γεώτρησης με βάση το νερό (Wang & Wang, 2016). Ωστόσο, τα υγρά γεώτρησης με βάση τον μπεντονίτη έχουν περιορισμούς όσον αφορά την κροκίδωση και την αστάθεια υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (Wang & Wang 2016). Λόγω των χαρακτηριστικών διόγκωσής του και την εγγενή κρυσταλλοχημική ετερογένεια, δημιουργούνται προβλήματα κροκίδωσης (Barast et al., 2017). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τις ανεπαρκείς ρεολογικές ιδιότητες σε υγρά γεώτρησης (Barast et al., 2017). Από την άλλη πλευρά, τα υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο έχουν ευρείες προοπτικές εφαρμογής σε βαθιά πηγάδια και σε μηχανικά πολύπλοκες γεωτρήσεις (Barast et al., 2017). Οι εξαιρετικές κολλοειδείς ιδιότητες του παλυγορσκίτη και του σεπιόλιθου (π.χ. ειδικά χαρακτηριστικά διασποράς, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχή σε άλατα-αλκάλια

και υψηλή ικανότητα προσρόφησης) προσδίδουν στον παλυγορσκίτη και στον σεπίόλιθο μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, προσελκύοντας έτσι το ενδιαφέρον της βιομηχανίας γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο (Al-Zubaidi et al., 2016). Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται προσπάθεια αποτύπωσης των βασικότερων ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί, αναφορικά με τη χρήση των συγκεκριμένων μορφών ορυκτών αργίλου στη βιομηχανία των γεωτρήσεων.

3.2 Υγρά γεώτρησης με βάση τον μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι ένας τύπος αργίλου που αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη. Λόγω της εξαιρετικής ρεολογίας του, οι άργιλοι με βάση τον μπεντονίτη είναι συνήθως τα κύρια στερεά συστατικά των υγρών γεώτρησης και λειτουργούν επίσης ως ιξωδοποιητές (viscosifiers) για τη μείωση των απωλειών νερού (Falode et al. 2008). Μιας καλής ποιότητας μπεντονίτη για υγρά γεώτρησης πρέπει να περιέχει κυρίως μοντμοριλλονίτη. Ωστόσο, στην πράξη, οι μπεντονίτες συχνά περιέχουν και άλλα αργιλικά ορυκτά (ιλλίτης και καολινίτης) και μη αργιλικά ορυκτά όπως ο χαλαζίας και οι άστριοι, που έχουν δυσμενή επίδραση στην ποιότητα του μπεντονίτη (ικανότητα διόγκωσης) (Abdou et al., 2013). Οι κύριοι τύποι μπεντονίτη που χρησιμοποιούνται είναι ο Na-μπεντονίτης, ο οποίος έχει υψηλή ικανότητα διόγκωσης, περιέχει Na-μοντμοριλλονίτη σε ποσοστό 70-90% κ.β., και ο Ca-μπεντονίτης, ο οποίος αναπτύσσει γρήγορα κολλοειδή στο νερό και θεωρείται ότι είναι ένας μη διογκούμενος πηλός (Dill, 2016; Yan et al., 2016).

Η θερμοκρασία έχει σημαντική επίδραση στη ρεολογική συμπεριφορά των εναιωρημάτων μπεντονίτη μέσω τριών βασικών μηχανισμών (Darley & Gray, 1980), με τον **φυσικό τρόπο**, κατά τον οποίο η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ιξώδες της υγρής φάσης, με **χημικό τρόπο**, κατά τον οποίο χρησιμοποιούνται υδροξείδια του νατρίου, του ασβεστίου ή άλλα πρόσθετα τα οποία μπορεί να αντιδράσουν με ορυκτά αργίλου σε θερμοκρασίες μέχρι πάνω από 90°C αν και αυτό έχει μικρή επίδραση στις ρεολογικές ιδιότητες σε χαμηλή αλκαλικότητα, μπορεί όμως να έχει μεγάλη επίδραση σε υψηλή αλκαλικότητα (Abdou et al., 2013) και με **ηλεκτροχημικό τρόπο**, με την άνοδο της θερμοκρασίας να προκαλεί άνοδο της ιοντικής δραστηριότητας του ηλεκτρολύτη και της διαλυτότητας οποιονδήποτε μερικώς διαλυτών αλάτων που υπάρχουν στο εναιώρημα (Darley & Gray, 1980). Οι αλλαγές που προκύπτουν

επηρεάζουν ουσιαστικά τον βαθμό συσσωμάτωσης και/ή την εναιώρηση των σωματιδίων μπεντονίτη στο μέσο (Darley & Gray, 1980).

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι περισσότερες μελέτες για τη ρεολογία των εναιωρημάτων μπεντονίτη έχουν πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες δωματίου. Υπάρχει όμως και ένας περιορισμένος αριθμός μελετών που έχουν διερευνήσει τις επιπτώσεις της θερμοκρασίας στις ρεολογικές ιδιότητες του εναιωρήματος μπεντονίτη. Αυτές οι μελέτες είναι σημαντικές για τη βιομηχανία των διατρήσεων λόγω των ακραίων συνθηκών που υπάρχουν στα περιβάλλοντα, όπως στους ταμειυτήρες υψηλής θερμοκρασίας και στα βαθιά πηγάδια στα οποία χρησιμοποιούνται υγρά γεώτρησης. Συμβάλλουν επίσης στην κατανόηση της συμπεριφοράς των ρευστών της γεώτρησης που υφίστανται αλλαγές θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια εργασιών γεωθερμικής γεώτρησης και παρέχουν μια βάση δεδομένων για τη βελτίωση της ανάπτυξης αριθμητικών προσομοιωτών γεώτρησης (Yann et.al., 2016). Στην παρακάτω εικόνα (Εικ. 11) αποτυπώνονται επιγραμματικά οι κυριότερες μελέτες που έχουν γίνει αναφορικά με τις επιδράσεις της θερμοκρασίας στη ρεολογική συμπεριφορά των διασπορών μπεντονίτη και θα γίνει σύντομη αναφορά τους.

Ο Hiller (1963) εξέτασε τη ρεολογική συμπεριφορά μιας μάζας διασποράς με 4% κ.β. Na-μπεντονίτη σε υψηλές θερμοκρασίες και παρατήρησε ότι τόσο το πλαστικό ιξώδες, όσο και η απώλεια ρευστού μειώθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας (έως 176°C) σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών. Επιπλέον, η αύξηση του επιπέδου διαρροής και η μείωση σε πλαστικό ιξώδες αναφέρθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας ως αποτέλεσμα υψηλών συγκεντρώσεων ηλεκτρολυτών (Hiller, 1963). Οι Briscoe et al. (1994) παρατήρησαν ότι η το επίπεδο διαρροής αυξήθηκε σημαντικά με τη θερμοκρασία, αλλά το πλαστικό ιξώδες μειώθηκε χαρακτηριστικά σε θερμοκρασία μέχρι 140°C για πολφούς με ποσοστό 7–10% Na-μπεντονίτη με βάση το νερό. Οι Rossi et al. (1999) ερεύνησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στη ρεολογία των πολφών Na-μοντμοριλλονίτη κάτω από διάφορους ηλεκτρολύτες και ανέφεραν ότι το επίπεδο διαρροής αυξήθηκε με τη θερμοκρασία, το οποίο προκλήθηκε από την επαγόμενη θερμική διόγκωση. Οι Santoyo et al. (2001) αξιολόγησαν τη ρεολογική συμπεριφορά της γεώτρησης υγρών από τέσσερις διαφορετικούς (κυρίως Na-ούχους) μπεντονίτες. Παρατηρήθηκε μείωση του φαινομένου ιξώδους σε θερμοκρασίες μέχρι τους 80–120°C και παρατηρήθηκε δραστική αύξηση στις θερμοκρασίες 125–175°C (Santoyo et al., 2001). Σε διατρητικές εργασίες σε βυθούς βαθέων υδάτων, όπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι σημαντικά χαμηλότερη από ότι στην επιφάνεια της θάλασσας, είναι απαραίτητο να

μελετηθούν οι επιπτώσεις της θερμοκρασίας στη συμπεριφορά των αιωρημάτων αργίλου. Έρευνες έχουν δείξει ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 3°C και 25°C

Οι πιέσεις απόδοσης και δυναμικά συντελεστές εμπορικών αιωρημάτων μπεντονίτη στους αναφέρθηκε ότι αυξάνονται με τη θερμοκρασία, και η συμπεριφορά που εξαρτάται από τη θερμοκρασία έγινε πιο εμφανής καθώς η συγκέντρωση της αργίλου αυξήθηκε (Lin et al., 2016). Καθώς είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία επηρεάζει αρνητικά τη ρεολογία των αιωρημάτων μπεντονίτη με βάση το νερό, χρησιμοποιούνται πολλά πρόσθετα για να εξουδετερωθούν οι διάφορες αρνητικές επιπτώσεις (Lin et.al., 2016). Τέλος, οι Vryzas et.al. (2017) πραγματοποίησαν μια συστηματική μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων μπεντονίτη (7% κ.β.) σε θερμοκρασίες 25–80°C υπό ατμοσφαιρική πίεση. Καθώς η θερμοκρασία αυξανόταν, οι διατμητικές τάσεις σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης αυξήθηκαν.

Formula	Temperature	Main results	Reference
4 mass% bentonite dispersions	Up to 176°C	For 4 mass% bentonite dispersions in the presence of electrolytes: (1) both plastic viscosity and yield stress decreased with increasing temperature (up to 176°C) at low electrolyte concentrations and increased slightly with pressure (up to 550 bar) at low electrolyte concentrations; and (2) increased yield stress and decreased plastic viscosity with increasing temperature at high electrolyte concentrations	Hiller (1963)
7–10 mass% water-based bentonite dispersions	Up to 140°C	The yield stress increased significantly with temperature while the plastic viscosity decreased significantly at temperatures up to 140°C for 7–10 mass% water-based bentonite dispersions The yield stress increased with temperature because of thermally induced swelling	Briscoe et al. (1994) Rossi et al. (1999)
Water-based high-temperature drilling fluid systems that were formulated from Mexican commercial materials	25–180°C	A small decrease of apparent viscosity up to temperatures between 80°C and 120°C and a drastic increase at temperatures $\geq 125^\circ\text{C}$ and up to 175°C	Santoyo et al. (2001)
5, 10, 15 and 20 mass% water-based bentonite dispersions	3°C and 25°C	The yield stress of dispersions increased with temperature for commercial kaolinite and commercial bentonite water dispersions at 3°C (close to sea-bed temperature) and at 25°C	Lin et al. (2016)
7 mass% water-based bentonite dispersions	25–80°C	Greater temperature increased the shear stresses at low shear rates, while the effect was much smaller at higher shear rates. A standard methodology to complement API standards that may give very consistent results was proposed	Vryzas et al. (2017)

Εικόνα 11. Κυριότερες έρευνες αναφορικά με τις επιδράσεις της θερμοκρασίας στη ρεολογική συμπεριφορά των διατμητικών ρευστών μπεντονίτη

Οι ιδιότητες των υγρών γεώτρησης με μπεντονίτη για έλεγχο της ρεολογίας και το νερό ως υγρό, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό και δυσμενώς από τη θερμοκρασία, ενώ ο βαθμός επιρροής δεν είναι ακόμη γνωστός με ακρίβεια (Vryzas et.al., 2017). Καθώς εμπλέκονται πολλές μεταβλητές, η ρεολογική συμπεριφορά του πολφού μπεντονίτη είναι απρόβλεπτη και δεν είναι πλήρως κατανοητή σε υψηλές θερμοκρασίες (Lin et.al., 2016). Οι περισσότερες μελέτες στο παρελθόν χρησιμοποιούσαν πετρέλαιο ως κύρια υγρή φάση, καθώς ήταν πιο σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, ενόψει της διαφαινόμενης ανάγκης για την προστασία του περιβάλλοντος, και λόγω του χαμηλού κόστους, οι καλύτερες επιλογές για εφαρμογές βαθιάς γεώτρησης είναι οι λάσπες με βάση το νερό, που είναι και περισσότερο

ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες (Wang & Wang, 2016). Με τη συμβατική προσέγγιση χρησιμοποιούνται πρόσθετα για την εξουδετέρωση των δυσμενών επιπτώσεων της θερμοκρασίας, σχετικά με τις ρεολογικές ιδιότητες των εναιωρημάτων μπεντονίτη (Wang & Wang, 2016). Τα κύρια πρόσθετα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες, οι οποίοι δεσμεύονται στις επιφάνειες των σωματιδίων μπεντονίτη, απαγορεύοντας έτσι τη συσσωμάτωση των σωματιδίων αργίλου και τη διατήρηση των αιωρημάτων σταθερά (Luo et.al. 2018). Τέτοιοι ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες είναι τα λιγνοσουλφονικά σύμπλοκα με διάφορους τύπους μετάλλων, οι ταννίνες, τα χουμικά οξέα, οι λιγνίτες και τα συνθετικά πολυμερή (Zhang & Yin 2002, Luo et al. 2018). Ωστόσο, τα προαναφερθέντα πρόσθετα έχουν εγγενείς ελλείψεις, καθώς μπορούν να υποστούν θερμική αποικοδόμηση σε υψηλές θερμοκρασίες (Wan et al. 2011, Oyewole et al. 2013, Dias et al. 2015).

Τα σωματίδια μοντμοριλλονίτη, τα οποία είναι τα κύρια συστατικά του μπεντονίτη, έχουν αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες που αντιστοιχούν γενικά σε <5% της συνολικής επιφάνειας (Oyewole et.al. 2013). Οι άκρες είναι θετικά φορτισμένες σε τιμές pH κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο και φορτίζονται αρνητικά σε τιμές pH πάνω από το ισοηλεκτρικό σημείο των επιφανειών (Delgado et al. 1986). Το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων σμεκτίτη στα υγρά γεώτρησης είναι το pH στο οποίο τα σωματίδια σμεκτίτη έχουν μηδενικό φορτίο (Delgado et.al. 1986). Το pH των υγρών γεώτρησης καθορίζει τη συμπεριφορά των σωματιδίων του μοντμοριλλονίτη (Lagaly & Ziesmer, 2003). Ως εκ τούτου, οι επιδράσεις του pH στη ρεολογική συμπεριφορά των υγρών γεώτρησης είναι ένα θέμα με σημαντικό ενδιαφέρον (Duran et al. 2000, Ramos-Tejada et al. 2001, Tombácz & Szekeres 2004, Laribi et al. 2006). Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι το ισοηλεκτρικό σημείο των ρευστών γεώτρησης με βάση το μοντμοριλλονίτη κυμαίνεται στην περιοχή από 5,0–8,0 (Tombácz & Szekeres 2004, Laribi et al. 2006, Kelessidis et al., 2007). Σύμφωνα με τους Heath & Tadros (1983), το ισοηλεκτρικό σημείο εκτιμήθηκε ότι είναι σε τιμή pH ~7, στην οποία το σύστημα εμφάνισε μια ελάχιστη τιμή απόδοσης (Heath & Tadros, 1983). Οι Benna et al. (1999) μελέτησαν τη επίδραση του pH στη ρεολογική συμπεριφορά των εναιωρημάτων Na-μπεντονίτη. Το επίπεδο διαρροής μειώθηκε σε ουδέτερο pH και έφτασε στο ελάχιστο στη βασική περιοχή, ενώ αυξήθηκε και έφτασε σε μέγιστο όταν το pH μειώθηκε (Benna et al. 1999). Αν και οι επιδράσεις του pH στη ρεολογική συμπεριφορά των πολφών μπεντονίτη είναι πρωταρχικού ενδιαφέροντος και πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί για το θέμα αυτό, πλήρης κατανόηση των επιδράσεων του pH στη

συσχέτιση σωματιδίων και τη μακροσκοπική δομή αυτών των πολφών είναι ακόμα αδιευκρίνιστες, ειδικά για τους πυκνούς πολφούς.

Οι επιφάνειες των σωματιδίων μοντομοριλλονίτη είναι συνήθως ακανόνιστες (Keren et al. 1988, Zou & Pierre 1992). Τα σωματίδια μπορεί να παραμείνουν απομονωμένα ή να σχηματιστούν λεπτές συσσωρεύσεις και μπορεί να μην συσσωματωθούν σε αραιή διασπορά αργίλου λόγω της αλληλεπίδρασης των διάφορων στρωμάτων (Bergaya & Lagaly 2013). Ωστόσο, μπορεί να κροκιδωθούν με την παρουσία ηλεκτρολυτών. Ως εκ τούτου, η επίδραση των ηλεκτρολυτών στη συσσωμάτωση των σωματιδίων μοντομοριλλονίτη είναι επίσης ένα κρίσιμο θέμα έρευνας στα υγρά γεώτρησης (Bergaya & Lagaly 2013). Η προσθήκη ανόργανων αλάτων (ιδιαίτερα NaCl) μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ρεολογικές ιδιότητες των υγρών γεώτρησης με βάση τον μπεντονίτη. Πολυάριθμες μελέτες έχουν αξιολογήσει τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης του NaCl στη ρεολογική συμπεριφορά των πολφών μπεντονίτη (M'bodj et al. 2004, Tombácz & Szekeres 2004, Duman & Tunç 2009, Liang et al. 2010). Η προσθήκη των αλάτων NaCl επηρεάζει τις συμπεκνωμένες διασπορές μπεντονίτη (δεν θα γίνει αναφορά σε αυτές πέραν από αυτών που υπάρχουν ήδη στην έρευνα), με την, τον δείκτη συνέπειας ροής και το φαινομενικό ιξώδες να μειώνονται ως αποτέλεσμα των αυξανόμενων συγκεντρώσεων αλατιού (Kelessidis et al. 2007). Ένα ακόμη στοιχείο συνδέεται με το γεγονός ότι η τοποθεσία της φόρτισης μπορεί να έχει αρκετά σημαντικό αντίκτυπο στην συμπεριφορά των διογκωμένων ορυκτών αργίλου (Tombácz & Szekeres 2004). Οι επιδράσεις των συγκεντρώσεων αλάτων στη συμπεριφορά καθίζησης των πολφών μοντομοριλλονίτη ωστόσο δεν είναι ακόμα καλά κατανοητές. Οι Wu & Adachi (2016) μελέτησαν τη συμπεριφορά καθίζησης ημι-αραιωμένων διασπορών μοντομοριλλονίτη σε καθεστώς κροκιδώσης ως συνάρτηση της ιοντικής ισχύος σε τιμές pH 4,0 και 9,5. Επιπλέον, μερικοί συγγραφείς έχουν αναλύσει τις μορφολογικές μεταβολές του μοντομοριλλονίτη με διάφορες τεχνικές (σκέδαση, κρυο-TEM, μικροσκοπία ακτινών-X), ωστόσο ακόμη και στις περιπτώσεις αυτές δεν έχει χαρτογραφηθεί πλήρως η επίδραση των συγκεντρώσεων αλάτων στη συμπεριφορά των διασπορών του μοντομοριλλονίτη.

Το γεγονός ότι η συγκέντρωση μπεντονίτη στους πολφούς γεωτρήσεων είναι σημαντική είναι προφανής από ρεολογική άποψη. Μια υψηλή συγκέντρωση αργίλου θα οδηγούσε σιγά σιγά στο σχηματισμό μιας συνεχούς δομής γέλης (gel), καθώς προσανατολίζονται τα αιωρούμενα σωματίδια προς τις θέσεις ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας σύμφωνα με την τυχαία κίνηση Brownian (Wu & Adachi 2016). Μεγάλη περιεκτικότητα σε άργιλο στις γεωτρήσεις με βάση το νερό, μπορεί να είναι επιζήμια για τις εργασίες γεώτρησης, οδηγώντας σε προβλήματα όπως μείωση του ρυθμού διεύθυνσης του τρυπανιού, κατακρήμνιση των φίλτρων, βλάβες στο

διαφορικό σωλήνα κ.ά. (Wu & Adachi 2016) Επομένως, η συγκέντρωση αργίλου είναι μια μεταβλητή όπου επηρεάζει το απαιτούμενο χρονικό διάστημα για να φτάσει η γέλη (gel) στη μέγιστη αντοχή (Luckham & Rossi 1999). Η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη επηρεάζει τη ρεολογία των υγρών γεώτρησης, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη, τόσο περισσότερο υποβαθμίζονται οι ρεολογικές ιδιότητες των υγρών γεώτρησης, αν και από την άλλη πλευρά η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη δεν επηρεάζει τον ρυθμό και την πίεση διάτμησης (Shi et al. 2008). Ο Abu-Jdayil (2011) διερεύνησε τη ρεολογική συμπεριφορά τριών τύπων μπεντονιτών σε διάφορες συγκεντρώσεις μπεντονίτη. Ανακάλυψε ότι η συγκέντρωση μπεντονίτη και ο τύπος μπεντονίτη, είχαν σημαντικές συμπεριφορές στο Νευτώνειο μοντέλο, στο μοντέλο Bingham και στη συμπεριφορά αραίωσης του πολφού μπεντονίτη (Abu-Jdayil, 2011). Σε μια παρόμοια μελέτη, το ιξώδες και η διατμητική τάση των διασπορών μπεντονίτη αυξήθηκαν με την αύξηση της συγκέντρωσης μπεντονίτη και παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην αρχική διάτμηση καθώς αυξανόταν ο χρόνος αποθήκευσης (Choo & Bai, 2015). Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι η θερμική σταθερότητα αυτών των αργίλων μετά τον εμπλουτισμό δεν έχει τεκμηριωθεί ακόμη καλά, ενώ οι περισσότερες έρευνες επικεντρώνονται στην ενεργοποίηση του Ca-μπεντονίτη, συνήθως με χημική επεξεργασία με Na_2CO_3 .

Σε γενικές γραμμές οι μπεντονίτες μπορεί να αναπτύξουν γέλη (gel) υψηλής απόδοσης σε χαμηλή συγκέντρωση (~5% κ.β.), ανεξάρτητα από την πηγή (Shi et al. 2008). Ωστόσο, τα υγρά γεώτρησης με βάση τον μπεντονίτη (σε μορφή Na ή Li) έχουν περιορισμούς λόγω προβλημάτων κροκίδωσης και αστάθειας σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (HTHP) όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Από την άλλη πλευρά όμως, όπως θα αποτυπωθεί και στην επόμενη ενότητα, ο παλυγορσκίτης έχει εξαιρετικές κολλοειδείς ιδιότητες (αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, αντοχή σε άλατα-αλκάλια και υψηλή απορροφητική ικανότητα) με αποτέλεσμα η ανάμειξη των ορυκτών αργίλου να μπορεί να οδηγήσει στον καλύτερο έλεγχο και στην αποτελεσματικότερη προσαρμογή των ρεολογικών ιδιοτήτων για διάφορες εφαρμογές, όπως για χρήση σε λάσπες γεώτρησης υψηλής πυκνότητας ή σε αδιαπέραστα τοιχώματα πολτού.

2.3 Υγρά γεώτρησης με βάση τον παλυγορσκίτη και σεπιόλιθο

Ο παλυγορσκίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό με μαγνήσιο με γενικό χημικό τύπο $\text{Si}_8\text{Mg}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Giustetto & Chiari 2004). Έχει δοκοειδή χαρακτηριστικά με μήκη δοκίδων 0,2–2,0 mm, πλάτη 10–30 nm και πάχη 5–10 nm (Zhuang et

al. 2017). Ο παλυγορσκίτης έχει εξαιρετικές ιδιότητες ανάπτυξης κολλοειδούς, συμπεριλαμβανομένης της αντοχής του σε υψηλές θερμοκρασίες, στο αλάτι και σε αλκάλια, ενώ τέλος εμφανίζει υψηλές ικανότητες προσρόφησης (Zhuang et al. 2017). Ως εκ τούτου, ο παλυγορσκίτης χρησιμοποιείται συχνά ως ελεγκτής ιξώδους, και μπορεί να λειτουργήσει ως ανασταλτικός παράγοντας για απώλεια κυκλοφορίας σε υγρά γεώτρησης πετρελαιοειδών (Zhang & Yin 2002).

Η χρήση του παλυγορσκίτη σε ρευστά γεώτρησης με βάση το νερό και οι ιδιότητες του σε υδατικά συστήματα έχουν μελετηθεί εκτενώς. Οι Neaman & Singer (2000) ερευνήσαν τη ρεολογία των υδατικών εναιωρημάτων του παλυγορσκίτη με διάφορες μορφολογίες σωματιδίων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης αργίλου, των προσροφημένων ιόντων, του pH και της συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών χρησιμοποιώντας ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο. Οι ρεολογικές παράμετροι (πλαστικό και φαινόμενο ιξώδες, τιμή απόδοσης Bingham) των εναιωρημάτων παλυγορσκίτη εξαρτώνται από την αναλογία διαστάσεων (μήκος:πλάτος) των δοκίδων παλυγορσκίτη, με το πλαστικό ιξώδες να αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση αργίλου έως 5% w/v (Neaman & Singer, 2000). Τόσο η μορφολογία, όσο και το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην καταλληλότητα ενός ρευστού γεώτρησης (Neaman & Singer, 2000). Το ισοηλεκτρικό σημείο ευνοεί τη συσσωμάτωση σωματιδίων, με αποτέλεσμα τις διασπορές χαμηλού ιξώδους (Baltar et al., 2009). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ρεολογικές ιδιότητες των διασπορών παλυγορσκίτη δεν επηρεάζονται από την παρουσία ηλεκτρολυτών, σε αντίθεση με τους μπεντονίτες των οποίων οι ρεολογικές ιδιότητες επηρεάζονται (Christidis et al., 2010).

Με την αυξανόμενη σημασία της προστασίας του περιβάλλοντος και την ανάπτυξη της έρευνας για την εκμετάλλευση των υδρογονανθράκων, οι πολφοί γεώτρησης έχουν προσελκύσει σημαντική έρευνα και ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της εξαιρετικής αντοχής στη θερμοκρασία, της καλής λίπανσης, της υψηλής προστασίας των δεξαμενών και της φιλικότητας προς το περιβάλλον. Τα τροποποιημένα οργανοαργιλικά ορυκτά μπορεί να μειώσουν την απώλεια διήθησης, να αυξήσουν το ιξώδες και τη διατμητική τάση των υγρών γεώτρησης, με την απόδοσή τους να επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες ρεολογίας και διήθησης των υγρών γεώτρησης (Zhuang et al., 2017). Ως εκ τούτου, τα οργανοαργιλικά ορυκτά είναι σημαντικά πρόσθετα σε υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο (Zhuang et al., 2017). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο παλυγορσκίτης να έχει κερδίσει σημαντική προσοχή όσον αφορά τη χρήση του σε υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο λόγω της υψηλής θερμικής του σταθερότητας και της ιδιαίτερης αντοχής του σε άλατα (Farrow et al. 2003, Dino & Thompson 2013, Mainye & Deutsch 2015).

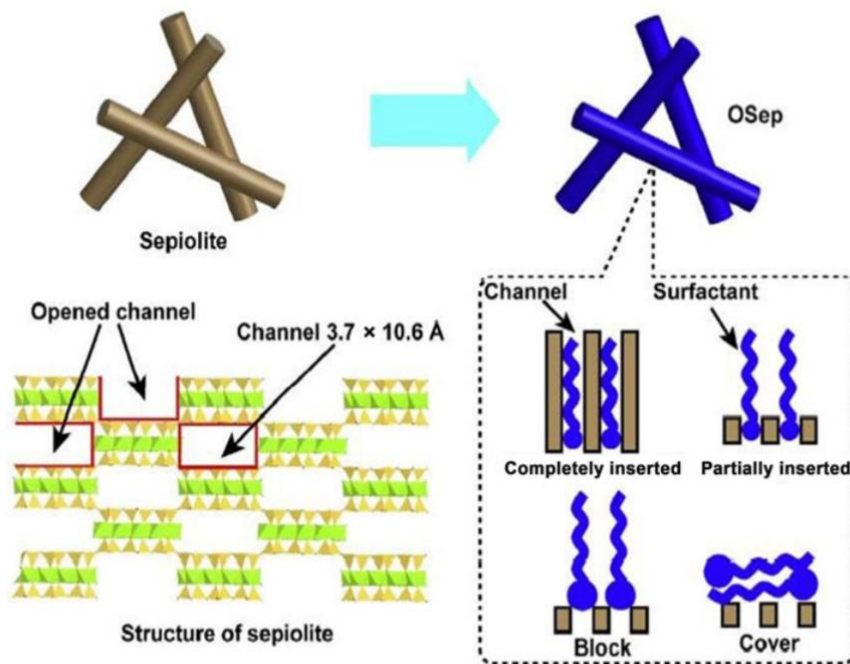
Ο παλυγορσκήτης, όπως έχει αποτυπωθεί και από τις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί επιδεικνύει εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες και υψηλή θερμική σταθερότητα σε υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο (Mainye & Teutsch 2015). Οι μικροδομές και οι ιδιότητες του παλυγορσκήτη ωστόσο, επηρεάζονται από τις επιφανειακές ιδιότητες και την οργάνωσή του (Farrow et al., 2003). Επιπλέον όμως, τόσο ο μπεντονίτης όσο και ο παλυγορσκήτης είναι κατάλληλα για χρήση σε υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο, με το πρώτο να παρέχει εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες και το δεύτερο να παρέχει καλή θερμική σταθερότητα (Zhuang et al., 2017). Ωστόσο, η δομή και ο σχηματισμός της γέλης του οργανικού παλυγορσκήτη, σε διάτρηση υγρών με βάση το πετρέλαιο δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς.

Από την άλλη πλευρά, ο σεπιόλιθος είναι ένα ένυδρο πυριτικό ορυκτό με μαγνήσιο, το οποίο περιγράφεται από τον τύπο $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ (Suárez & García-Romero, 2011). Λόγω της μορφολογίας του, των ενδοκρυσταλλικών καναλιών και του μικρού μεγέθους σωματιδίων, ο σεπιόλιθος έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (έως $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) μεταξύ των υπολοίπων αργιλικών ορυκτών (Suárez & García-Romero, 2011). Επιπλέον, τα μοναδικά μικροπορώδη κανάλια του (0,30–1,06 nm) οδηγούν στο να έχει την ισχυρότερη ικανότητα προσρόφησης ανάμεσα στα αργιλικά ορυκτά (Suárez & García-Romero, 2011). Ως εκ τούτου, ο σεπιόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί συχνά ως φορέας «φαρμάκου» και καταλύτη (Núñez et al., 2014), ως προσροφητικό (Rytwo et al., 2011; Duman et al., 2015) και ως ανόργανη ίνα (Zheng et al., 2011; Xu, Wang & Wang., 2013) και είναι σταθερός μέχρι τους 260°C (Wang & Wang., 2013). Ο σεπιόλιθος χρησιμοποιείται επίσης σε υγρά γεώτρησης ως ρεολογικό πρόσθετο, καθώς παρουσιάζει μεγάλη θερμική σταθερότητα, εξαιρετική αντοχή στα άλατα και εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες σε πολφούς με νερό (Abdo et al., 2016).

Παρόμοια με τον παλυγορσκήτη, ο οργανο-σεπιόλιθος προσδίδει ιδιαίτερες ρεολογικές ιδιότητες σε υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο (Abdo et al., 2016). Ως εκ τούτου, η παρασκευή οργανο-σεπιόλιθου έχει αναφερθεί και έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή, ωστόσο το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί κυρίως στην παρασκευή νανοςύνθετων πολυμερών σεπιόλιθων (Tartaglione et al. 2008, Garcia-Lopez et al. 2013, Fernandez-Barranco et al. 2016), τα οποία όμως δεν πληρούν τις απαιτήσεις των υγρών γεώτρησης. Ένας σεπιόλιθος τροποποιημένος με επιφανειοδραστικά (Weng et al. 2018, Zhuang et al. 2017) έχει υψηλή θερμική σταθερότητα και παρουσιάζει εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες σε υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο όπως φαίνεται και στην Εικ. 12.

Με βάση τις υπάρχουσες μελέτες, προτείνεται ότι ο οργανο-σεπιόλιθος μπορεί να είναι ένα πιθανό ρεολογικό πρόσθετο σε υγρά γεώτρησης με βάση το πετρέλαιο με εξαιρετικές

ρεολογικές ιδιότητες (Zhuang et.al., 2017), ωστόσο μέχρι στιγμής δεν έχει ευρεία εφαρμογή στον συγκεκριμένο κλάδο.



Εικόνα 12. Η δομή του σεπιόλιθου και οι πιθανές θέσεις των οργανικών τασιενεργών (OSep = οργανο-σεπιόλιθος) (Zhuang et al. 2017)

Άργιλος πλούσια σε καολινίτη μπορεί επίσης να προστεθεί σε υγρά γεώτρησης με βάση τον σεπιόλιθο για την αύξηση της πυκνότητας του πολτού και τον έλεγχο της ρεολογικής συμπεριφοράς (Al-Zubaidi et al. 2016). Σημαντικό είναι ωστόσο το γεγονός ότι η περιεκτικότητα σε σεπιόλιθο καθορίζει το μέγεθος της τάσης διαρροής των σύνθετων διασπορών καολίνη-σεπιόλιθου, ενώ η καολινιτική άργιλος καθορίζει την τιμή pH του μέγιστου επιπέδου απόδοσης (Au & Leong 2013).

Ο παλυγορσκήτης μπορεί να προσαρμόσει τις ιδιότητες των υγρών γεώτρησης μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων της στερεάς φάσης. Επιπλέον, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων παλυγορσκήτη μαζί με οργανο-σεπιόλιθο μπορεί να προσδώσουν στο υγρό γεώτρησης σημαντική σταθερότητα υπό συνθήκες HTHP (Abdo & Haneef 2013). Οι Chemeda et al. (2014) εξέτασαν τα αποτελέσματα της προσθήκης μπεντονίτη σχετικά με τις ρεολογικές συμπεριφορές του παλυγορσκήτη και του σεπιόλιθου. Η αναλογία του σμεκτίτη στο μείγμα και το φορτίο που περιέχει επηρέασαν το φαινομενικό ιξώδες και την απόδοση στο σημείο των διασπορών. Σμεκτίτες χαμηλής και υψηλής φόρτισης έτειναν να βελτιώνουν και να επιδεινώνουν το σημείο διαρροής και το φαινομενικό ιξώδες των διασπορών αντιστοίχως

(Chemeda et al. 2014). Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο πως οι πιο πολλές από τις μελέτες που αφορούν τη χρήση μικτών αργίλων σε υγρά γεωτρήσεων έχουν εξετάσει συγκεκριμένες πτυχές και δεν έχουν δημιουργήσει πλήρη εικόνα ή κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Ως αποτέλεσμα, η εφαρμογή των ιδιοτήτων μίγματος αργίλων με διαφορετικά είδη αργιλικών ορυκτών σε γεωτρήσεις πολφού χρήζουν περαιτέρω μελέτη.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η αποτύπωση, καταγραφή και εκτίμηση των διάφορων ιδιοτήτων και τύπων αργίλου ως πρόσθετα του διατρητικού πολφού. Σε γενικές γραμμές οι άργιλοι ταξινομούνται σε μια πληθώρα κατηγοριών ανάλογα με το αργιλικό ορυκτό το οποίο είναι επικρατέστερο, τη χρήση τους, την πλαστικότητα, καθώς και με βάση το σχηματισμό των αργύλων. Οι άργιλοι έχουν σημαντικές ιδιότητες με ενδεικτικές από αυτές να είναι η πλαστικότητα, η συστολή ή συρρίκνωση και η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, στοιχεία τα οποία καθιστούν ιδιαίτερα σημαντικά και άκρως εμπορικά αξιοποιήσιμα τα συγκεκριμένα αργιλικά υλικά. Ανάλογα τον τύπο της αργίλου υπάρχουν και οι αντίστοιχες διαδικασίες επεξεργασίας και παραγωγής οι οποίες είναι διαφορετικές ανάλογα με το περιεχόμενο αργιλικό ορυκτό.

Βασικό συστατικό στοιχείο των ρευστών γεώτρησης είναι τα αργιλικά ορυκτά, ενώ προκειμένου να υπάρχει επιτυχημένη γεώτρηση, αναγκαία είναι η κατάλληλη επιλογή του τύπου και της ποσότητας αργιλικών ορυκτών. Οι ολοένα και αυξανόμενες ενεργειακές και παραγωγικές ανάγκες, έχουν καταστήσει τη ζήτηση για ορυκτά καύσιμα ολοένα και περισσότερο επιτακτική, παρά το γεγονός ότι οι νέες τεχνικές παραγωγής ενέργειας (όπως το φυσικό αέριο) έχουν εξελιχθεί σε μεγάλο βαθμό. Τα ρευστά γεώτρησης (drilling fluids), γνωστά και ως πολφοί γεώτρησης (drilling muds), είναι βασική παράμετρος στη μηχανική γεωτρήσεων πετρελαίου και φυσικού αερίου, παρέχοντας μια σημαντική αγορά για τη διάθεση μεγάλων ποσοτήτων μπεντονίτη, παλυγορσκήτη και σεπίόλιθου, καθώς μπορούν να πετυχαίνουν το κατάλληλο ιξώδες σε όλη τη διάρκεια της γεώτρησης. Για το λόγο αυτό έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες έρευνες οι οποίες προσπαθούν να διερευνήσουν, να εξετάσουν και να αναδείξουν τις επιδράσεις διάφορων στοιχείων (όπως η θερμοκρασία) στα υγρά γεώτρησης. Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, σημαντική επίδραση στη ρεολογική συμπεριφορά των

εναιωρημάτων μπεντονίτη διαδραματίζει η θερμοκρασία, η οποία έχει και διαφορετικό αντίκτυπο ανάλογα το είδος του ορυκτού.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι οι διάφορες έρευνες, ενώ έχουν καταγράψει τις επιπτώσεις των διάφορων θερμοκρασιών στις ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη, δεν υπάρχουν ακόμη μελέτες οι οποίες να έχουν αποτυπώσει το βαθμό επιρροής της υψηλής θερμοκρασίας καθώς η ρεολογική συμπεριφορά των εναιωρημάτων μπεντονίτη είναι απρόβλεπτη και δεν είναι πλήρως κατανοητή σε υψηλές θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό ίσως ανοίγει ένα ιδιαίτερα σημαντικό πεδίο για μελλοντική έρευνα, αξιοποιώντας την τεχνολογία και σύγχρονα τεχνολογικά εργαλεία, προκειμένου να ενισχυθούν ακόμη περισσότερο οι γνώσεις για τη ρεολογική συμπεριφορά των αργίλων με γνώμονα την αποτελεσματικότερη και αποδοτικότερη εμπορική αξιοποίησή τους. Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση του μπεντονίτη χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα στοιχεία όπως άλατα, ηλεκτρολύτες κτλ, ωστόσο τα υγρά γεώτρησης με βάση τον μπεντονίτη (ενεργοποιημένος με Na ή Li) δεν παύουν να έχουν περιορισμούς λόγω προβλημάτων αστάθειας σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης. Αντίστοιχες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τον παλυγκορσκίτη και τον σεπίόλιθο αναδεικνύοντας την θετική επίδραση που έχουν τα συγκεκριμένα ορυκτά στον καλύτερο έλεγχο και στην αποτελεσματικότερη προσαρμογή των ρεολογικών ιδιοτήτων για διάφορες εφαρμογές, όπως για χρήση σε λάσπες γεώτρησης υψηλής πυκνότητας ή σε αδιαπέραστα τοιχώματα πολτού. Φυσικά το κάθε ορυκτό έχει και τις δικές του ξεχωριστές ιδιότητες, ωστόσο σε γενικές γραμμές έχουν κερδίσει ιδιαίτερα μεγάλη προσοχή σε ερευνητικό επίπεδο, καθώς διαθέτουν ιδιαίτερα υψηλές αντοχές σε άλατα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη σύγχρονη πραγματικότητα, με την αυξανόμενη σημασία της προστασίας του περιβάλλοντος και την ανάπτυξη της έρευνας για την εξερεύνηση πετρελαίου, τα υγρά γεώτρησης έχουν προσελκύσει σημαντική έρευνα και ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της εξαιρετικής αντοχής στη θερμοκρασία, της καλής λίπανσης, της υψηλής προστασίας των δεξαμενών και της φιλικότητας προς το περιβάλλον. Ωστόσο, οι περισσότερες από τις μελέτες σχετικά με τη χρήση μικτών αργίλων σε υγρά γεωτρήσεων έχουν εξετάσει συγκεκριμένες πτυχές και δεν έχουν δημιουργήσει πλήρη εικόνα ή κατανόηση της συμπεριφοράς τους, με αποτέλεσμα να υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω μελέτη. Ειδικά με την ενεργειακή κρίση η οποία πλήττει τα διάφορα κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης και με τη συνεχή αναβάθμιση των παραγωγικών διαδικασιών με γνώμονα την βιωσιμότητα του περιβάλλοντος και την μείωση της κατασπατάλησης πόρων, θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η περαιτέρω μελέτη και καταγραφή των δυνατοτήτων, εμποδίων, προκλήσεων και ιδιοτήτων και άλλων τύπων αργίλου,



προκειμένου να υπάρχει μια εκτενέστερη και πιο σφαιρική εικόνα για τη χρήση των διαφόρων αργιλικών ορυκτών ως ρευστά γεώτρησης.

Βιβλιογραφία

- Abdo J. & Haneef M.D. (2013). Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells. *Applied Clay Science*, 86, 76–82
- Abdo J., Al-Sharji H. & Hassan E. (2016). Effects of nano-sepiolite on rheological properties and filtration loss of water-based drilling fluids. *Surface and Interface Analysis*, 48, 522–526.
- Abdou M.I., Al-sabagh A.M. & Dardir M.M. (2013). Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 53–59.
- Abu-Jdayil B. (2011). Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing*, 98, 208–213
- Afolabi R.O., Orodu O.D. & Efevbokhan V.E. (2017). Properties and application of Nigerian bentonite clay deposits for drilling mud formulation: recent advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 143, 39–49.
- Al-Zubaidi N.S., Alwasiti A.A. & Mahmood D. (2016). A comparison of nano bentonite and some nano chemical additives to improve drilling fluid using local clay and commercial bentonites. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 811–818
- Au P.I. & Leong Y.K. (2013). Rheological and zeta potential behaviour of kaolin and bentonite composite. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 530–541
- Bailey L., Lekkerkerker H.N.W. & Maitland G.C. (2015). Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology. *Soft Matter*, 11, 222–236.

- Baltar C.A.M., Luz A.B.D., Baltar L.M., Oliveira H.D. & Bezerra F.J. (2009). Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid. *Applied Clay Science*, 42, 597–600
- Barast G., Razakamanantsoa A.R., Djeran-Maigre I., Nicholson T. & Williams D. (2017). Swelling properties of natural and modified bentonites by rheological description. *Applied Clay Science*, 142, 60–68.
- Baravian C., Vantelon D. & Thomas F. (2003). Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir*, 19, 8109–8114
- Benna-Zayani M., Mgaidi A., Stambouli M., Kbir-Ariguib N., Trabelsi-Ayadi M. & Grossiord J.L. (2009). Fractal nature of bentonite–water–NaCl gel systems evidenced by viscoelastic properties and model of gels. *Applied Clay Science*, 46, 260–264
- Benslimane A., Bahlouli I.M., Bekkour K. & Hammiche D. (2016). Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite–carboxymethyl cellulose dispersions: rheological considerations. *Applied Clay Science*, 132–133, 702–710
- Bergaya F. & Lagaly G. (2013). *Handbook of Clay Science, Part A: Fundamentals*, 2nd edn. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands
- Briscoe B.J., Luckham P.F. & Ren S.R. (1994). The properties of drilling muds at high-pressures and high-temperatures. *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, 348, 179–207.
- Chemeda Y.C., Christidis G.E., Tauhid Khan N.M., Koutsopoulou E., Hatzistamou V. & Kelessidis V.C. (2014). Rheological properties of palygorskite–bentonite and sepiolite–bentonite mixed clay suspensions. *Applied Clay Science*, 90, 165–174
- Chesworth, W., (2007). *Encyclopedia of Soil Science*. Springer, Netherlands
- Choo K.Y. & Bai K. (2015). Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. *Applied Clay Science*, 108, 182–190
- Christidis G.E., Katsiki P., Pratikakis A. & Kacandes G. (2010). Rheological properties of palygorskite–smectite suspensions from the Ventzia basin, W. Macedonia, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43, 2552–2569



Christine, M. D. (2013). Methods for Determination of Heavy Metals and Metalloids in soils, Univ. of Strathclyde.295, Glasgow, Scotland, UK 22: 97-121.

Darley H.C.H. & Gray G.R. (1988) Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Gulf Publishing Company, Houston, TX, USA

Delgado, A., Gonzalez-Caballero, F. & Bruque, J.M. (1986). On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 113, 203–211.

Dias F.T.G., Souza R.R. & Lucas E.F. (2015). Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. Fuel, 140, 711–716.

Dill H.G. (2016) Kaolin: soil, rock and ore: from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. Earth-Science Reviews, 161, 16–129

Falode O.A., Ehinola O.A. & Nebeife P.C. (2008). Evaluation of local bentonitic clay as oil well drilling fluids in Nigeria. Applied Clay Science, 39, 19–27

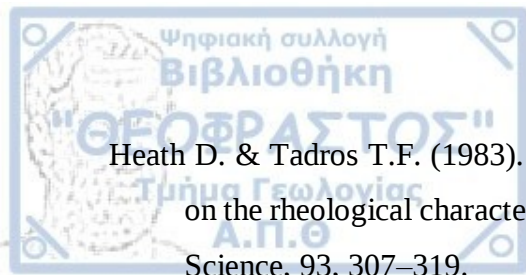
Farrow T.C., Rasmussen C.A., Menking W.R. & Durham D.H. (2003). Organoclay Compositions for Gelling Unsaturated Polyester Resin Systems. US 6635108 B1.

Fernandez-Barranco C., Koziol A.E., Skrzypiec K., Rawski M., Drewniak M. & Yebra-Rodriguez A. (2016). Reprint of study of spatial distribution of sepiolite in sepiolite/polyamide 6,6 nanocomposites. Applied Clay Science, 127–128, 129–133

Garcia-Lopez D., Fernandez J.F., Merino J.C. & Pastor J.M. (2013). Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide organosepiolite nanocomposites. Composites Part B: Engineering, 45, 459–465

Giustetto R. & Chiari G. (2004). Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modeling and powder synchrotron diffraction. European Journal of Mineralogy, 16, 521–532.

Guggenheim, S and Martin, R. T. (1995), Definition of clay and clay mineral: Joint Report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees; a Journal of Clays and Clay Minerals. 44:713-715.



Heath D. & Tadros T.F. (1983). Influence of pH, electrolyte and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93, 307–319.

Hiller K.H. (1963). Rheological measurements on clay suspensions and drilling fluids at high temperatures and pressures. *Journal of Petroleum Technology*, 15, 779–788

Kelessidis V.C., Tsamantaki, C. & Dalamarinis, P. (2007). Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 38, 86–96

Khil'Ko S.L. & Titov E.V. (2002). Flow peculiarities of the aqueous suspensions of palygorskite and bentonite clays. *Colloid Journal*, 64, 631–636.

Lagaly G. & Ziesmer S. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 105–128.

Lee J.D. (1999). *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Ed, Wiley

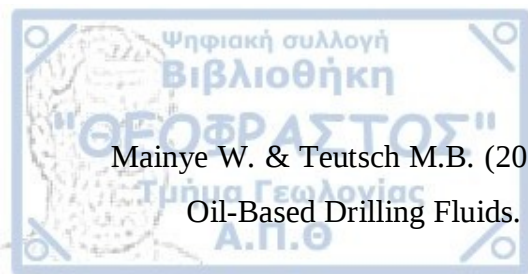
Li M.C., Wu Q.L., Song K.L., Lee S.Y., Jin C.D. & Ren S.X. (2015). Soy protein isolate as fluid loss additive in bentonite–water-based drilling fluids. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7, 24799–24809.

Lin Y., Cheah L.K.-J., Phan-Thiena N. & Khoo B.C. (2016). Effect of temperature on rheological behavior of kaolinite and bentonite suspensions. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 1–5

Luckham P.F. & Rossi S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43–92.

Luo Z.H., Wang L.X., Pei J.J., Yu P.Z. & Xi B. (2018). A novel star-shaped copolymer as a rheology modifier in water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 168, 98–106.

Ma X.M., Chen Y. & Qi L.H. (2014). Research and application of gas-lift reverse circulation drilling technology to geothermal well construction in Dalian Jiaoliu Island. *Procedia Engineering*, 73, 252–257.



Mainye W. & Teutsch M.B. (2015). Synergistic Organophilic Clay Mixture as an Additive to Oil-Based Drilling Fluids. WO 2015/138407 A1.

Meunier, A., Velde, B.D., (2013). Illite: Origins, Evolution and Metamorphism. Springer Berlin Heidelberg

Miyahara K., Ohtsubo M., Nakaishi K. & Adachi Y. (2001). Sedimentation rate of sodium montmorillonite suspension under high ionic strength. Journal of the Clay Science Society of Japan, 40, 179–184.

Mpofu P., Addai-Mensah J. & Ralston J. (2005). Interfacial chemistry, particle interactions and improved dewatering behaviour of smectite clay dispersions. International Journal of Mineral Processing, 75, 155–171.

Murray, H.H., (2006). Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskites, Sepiolite, and Common Clays. Elsevier Science

Neaman A. & Singer A. (2000). Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite. Soil Science Society of America Journal, 64, 427–436.

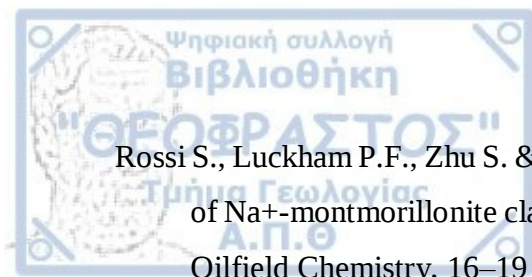
Núñez K., Gallego R., Pastor J.M. & Merino J.C. (2014). The structure of sepiolite as support of metallocene co-catalyst during in situ polymerization of polyolefin (nano)composites. Applied Clay Science, 101, 73–81

Omole O., Adeleye J.O., Falode O., Malomo S. & Oyediji O. (2013) Investigation into the rheological and filtration properties of drilling mud formulated with clays from northern Nigeria. Journal of Petroleum and Gas Engineering, 4, 1–7

Oyewole A., Salami T. & Plank J. (2013). Preparation and properties of a dispersing fluid loss additive based on humic acid graft copolymer suitable for cementing high temperature (200°C) oil wells. Journal of Applied Polymer Science, 129, 1–10

Paineau E., Bihannic I., Baravian C., Philippe A.M., Davidson P., Levitz P., Funari S.S., Rochas C. & Michot L.J. (2011a). Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. Structure and electrostatic interactions. Langmuir, 27, 5562–5573.

Paineau E., Michot L.J., Bihannic I. & Baravian C. (2011b). Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 2. Rheological characterization. Langmuir, 27, 7806–7819



Rossi S., Luckham P.F., Zhu S. & Briscoe B.J. (1999). High-pressure/hightemperature rheology of Na⁺-montmorillonite clay suspensions, Presented at: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 16–19 February 1999, Houston, TX, USA.

Santoyo E., Santoyo-Gutierrez S., Garcia A., Espinosa G. & Moya S.I. (2001). Rheological property measurement of drilling fluids used in geothermal wells. *Applied Thermal Engineering*, 21, 283–302

Shi L.Y., Li T.T., Zhang X.F., Zhang B. & Liang H.J. (2008). Effects of temperature and clay content on water-based drilling fluids' rehological property. *Petroleum Drilling Techniques*, 36, 20–22.

Sparks, D.L., (2013). *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier Science, USA

Sposito, G., (1995). *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Second Edition, CRC Press, London

Suárez M. & García-Romero E. (2011). Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite. *Developments in Clay Science*, 3, 33–65

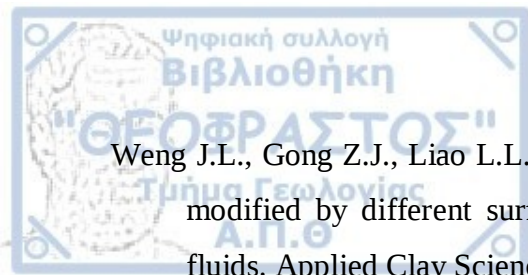
Tombácz E. & Szekeres M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27, 75–94

Velde, B., (2013). *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment*. Springer Berlin Heidelberg

Vryzas Z., Kelessidis V.C., Nalbantian L., Zaspalis V., Gerogiorgis D.I. & Wubulikasimu Y. (2017). Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous Wyoming sodium bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 136, 26–36.

Wan T., Yao J., Zishun S., Li W. & Juan W. (2011) Solution and drilling fluid properties of water soluble AM–AA–SSS copolymers by inverse microemulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78, 334–337.

Wang W.B. & Wang A.Q. (2016). Recent progress in dispersion of palygorskite crystal bundles for nanocomposites. *Applied Clay Science*, 119, 18–30.



Weng J.L., Gong Z.J., Liao L.L., Lv G.C. & Tan J.J. (2018). Comparison of organo-sepiolite modified by different surfactants and their rheological behavior in oil-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 159, 94–101.

Wu M.Y. & Adachi Y. (2016). Effects of electrolyte concentration and pH on the sedimentation rate of coagulated suspension of sodium montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 686–693

Xu J., Wang W. & Wang A. (2013). Superior dispersion properties of palygorskite in dimethyl sulfoxide via high-pressure homogenization process. *Applied Clay Science*, 86, 174–178.

Yan Z., Wang H., Sun D. & Zhu Z. (2016). Microstructure and adsorption mechanism of intercalated modified Na-bentonite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 10, 4879–4886

Yotsumoto, H., (2011). *Electron micrographs of clay minerals*. Elsevier Science.

Zhang L.M. & Yin D.Y. (2002). Preparation of a new lignosulfonate based thinner: introduction of ferrous ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 210, 13–21

Zhuang G.Z., Zhang Z.P., Jaber M., Gao J.H. & Peng S. (2017). Comparative study on the structures and properties of organo-montmorillonite and organo-palygorskite in oil-based drilling fluids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 248–257