Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:

«ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕ ΘΕΜΑ:

ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Υπεύθυνος Καθηγητής
Prof. Ζασπάλης Βασίλειος

Επιβλέπουσα
Dr. Ναλμπαντιάν Λώρη

Φοιτήτρια
Καλδέλη Κέρου Αλεξάνδρα

Θεσσαλονίκη, 2019

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη 5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 6
1.1 Εισαγωγή στις Γεωτρήσεις και Τοποθέτηση του Προβλήματος 6
1.2 Εισαγωγή στα Γεωτρητικά Ρευστά 9
1.2.1 Λειτουργίες και Χαρακτηριστικά Γεωτρητικών Ρευστών 9
1.2.2 Είδη Ρευστών Διάτρησης 13
1.2.3 Ρεολογία Ρευστών και Ρεολογικά Μοντέλα 17
1.3 Χαρακτηριστικά του Μπεντονίτη 19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 22
2.1 Νανορευστά και Εφαρμογές 22
2.2 Μαγνητίτης (Fe_3O_4) 23
2.3 Νανοσωματίδια Μαγνητίτη (Fe_3O_4) 24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 27
3.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση 27
3.1.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου 27
3.1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μελέτης γεωτρητικών ρευστών 29
3.2.1 Ανασκόπηση των πειραμάτων που προηγήθηκαν 31
3.2.2 Στόχοι παρούσας έρευνας 37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 38
4.1 Υλικά και Μέθοδοι 38
4.2 Πειραματική Διαδικασία 40
4.2.1 Σύνθεση και Επικάλυψη Νανοσωματιδίων 40
4.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων 42
4.2.3 Ρεολογικές μετρήσεις 44
4.2.4 Μετρήσεις Φασματοσκοπίας FT-IR 44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 48
5.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός 48
5.1.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD) 48
5.1.2 Ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου (BET) 52
5.1.3 Φάσματα FTIR 56
5.2 Αποτελέσματα Ρεολογικών Μετρήσεων 62
5.2.1 Μπεντονίτης-Na (base fluid) 63
5.2.2 BF με NPs Fe_3O_4 χωρίς επικάλυψη (Bare) 64

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2.3 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη κιτρικού οξέος (Citric Acid) 66
5.2.4 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Οξαλικού Οξέος (oxalic acid) 67
5.2.5 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Δεξτράνης (dextrane) 68
5.2.6 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Μαλεϊκού Οξέος (Maleic acid) 69
5.2.7 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Λωρικού οξέος (Lauric acid) 70
5.2.8 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Ολεϊκού Οξέος (Oleic acid) 71
5.2.9 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,2%wt. 72
5.2.10 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,5%wt. 74
5.2.11 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 1.0%wt. 76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 78
6.1 Συμπεράσματα 78
6.2 Μελλοντικές Προοπτικές 79
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ 80
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ 81
ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ 82
Βιβλιογραφία 83

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

Περίληψη

Στις γεωτρήσεις για την έρευνα και παραγωγή πετρελαίου ή/και φυσικού αερίου χρησιμοποιούνται τα γεωτρητικά ρευστά (Drilling Fluids), με στόχο τη μεταφορά στην επιφάνεια των θρυμμάτων (cuttings) που προκύπτουν από τη διάτρηση των πετρωμάτων, τη λίπανση και ψύξη του κοπτικού άκρου, καθώς επίσης και την ενίσχυση της αντοχής των τοιχωμάτων των πηγαδιών. Τα πιο διαδεδομένα γεωτρητικά ρευστά, προκειμένου να είναι φιλικά προς το περιβάλλον αλλά και οικονομικά, έχουν σαν βασικό συστατικό το νερό (water-based muds), στο οποίο προστίθεται μια ξεχωριστή κολλοειδής άργιλος, ο μπεντονίτης.

Τα γεωτρητικά ρευστά είναι επιθυμητό να παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες απαιτήσεις γεωτρήσεων, με ρυθμιζόμενες ρεολογικές ιδιότητες και παράλληλα υψηλή θερμική σταθερότητα. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την επίτευξη του παραπάνω στόχου με την χρήση νανοσωματιδίων. Μέσω μετρήσων του ιξώδους, σαν συνάρτηση της διατμητικής τάσης και της θερμοκρασίας, έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη των μαγνητικών NPs βελτιώνει σημαντικά τη συμπεριφορά των ρευστών στη γεώτρηση και ειδικά σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, εξασφαλίζοντας σταθερές ρεολογικές ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη νέων νανοσωματιδίων με στόχο την παραγωγή βελτιστοποιημένων γεωτρητικών ρευστών που να ανταποκρίνονται στις υπεδάφιες συνθήκες (HP/HT) και να συμβάλλουν στη μείωση της απώλειας ρευστών, χωρίς να μεταβάλλουν τη ρεολογική συμπεριφορά του μπεντονίτη. Κατά τη διάρκεια της εργασίας παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (co-precipitation) μαγνητικά NPs οξειδίου σιδήρου (Fe_3O_4) τα οποία επικαλύφθηκαν επιφανειακά με διάφορες οργανικές ενώσεις, όπως κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ, λιπαρά οξέα, δεξτράνη κ.α, με στόχο τη δημιουργία δραστικών ομάδων στην επιφάνεια τους. Ακολούθησε ενσωμάτωσή των νανοσωματιδίων σε υδατικά αιωρήματα μπεντονίτη (Na-Wyoming) 7wt% σε συγκεντρώσεις 0,2%, 0,5% και 1,0wt%, με στόχο την μελέτη της μεταβολής που αυτά μπορεί να επιφέρουν στη ρεολογική συμπεριφορά των αιωρημάτων μπεντονίτη. Στα πλαίσια της εργασίας, μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων μπεντονίτη στα οποία προστέθηκαν τα NPs και συγκρίθηκαν με τις ιδιότητες αιωρημάτων καθαρού μπεντονίτη.

Προκειμένου να χαρακτηριστούν φυσικοχημικά, τόσο τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν όσο και τα αιωρήματα μπεντονίτη, υπέστησαν ξήρανση και κονιορτοποίηση και εξετάστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), φυσική ρόφηση αζώτου και φασματοσκοπία FT-IR.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

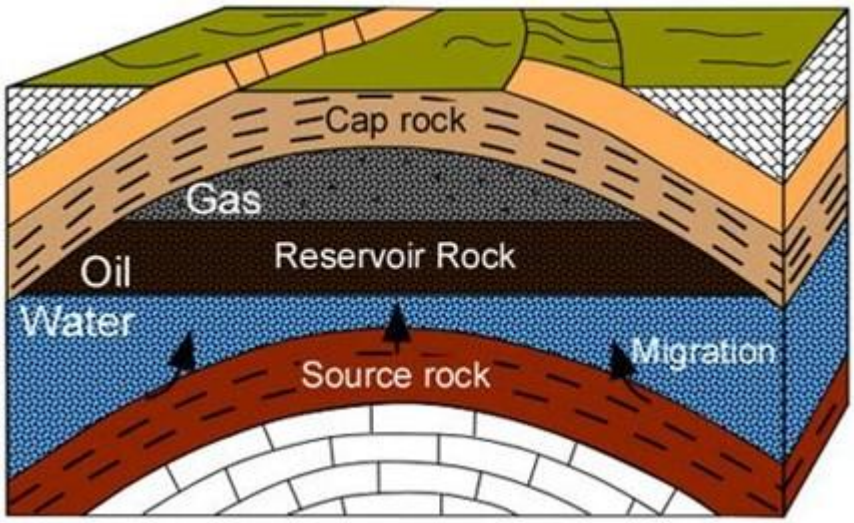
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή στις Γεωτρήσεις και Τοποθέτηση του Προβλήματος

Σήμερα, οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις καλύπτονται τουλάχιστον κατά 80% από τα ορυκτά καύσιμα, τόσο για τις μεταφορές και την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, όσο και για την παραγωγή πρώτων υλών ή/και πλαστικών υλικών, σε βιομηχανικό επίπεδο[1]. Οι πιο σημαντικές ενεργειακές πηγές είναι το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο και λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους, έχουν ελαχιστοποιηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια οι ευπρόσιτες πηγές συμβατικών κοιτασμάτων. Για αυτό το λόγο, δημιουργήθηκε η ανάγκη για έρευνα και εκμετάλλευση πιο δυσπρόσιτων και μη συμβατικών κοιτασμάτων υδρογοανθράκων[2].

Οι υδρογονάνθρακες σχηματίζονται από την ταφή και την αποσύνθεση, από αναερόβιους μικροοργανισμούς, ζωϊκών και φυτικών υπολειμμάτων. Η διαδικασία μετατροπής του οργανικού υλικού σε πετρέλαιο ή φυσικό αέριο λαμβάνει χώρα στο μητρικό πέτρωμα (source rock). Μετά τη δημιουργία τους, συνήθως, οι υδρογονάνθρακες μεταναστεύουν σε κοντινές ή μακρινές περιοχές, σε πιο περατά και πορώδη πετρώματα. Για τον σχηματισμό κοιτασμάτων είναι ύψιστης σημασίας η παρουσία ενός πετρώματος-καλύμματος (cap rock). Αυτή η λιθολογική ενότητα είναι χαμηλής διαπερατότητας και εμποδίζει τη διαφυγή των υδρογονανθράκων από τον ταμιευτήρα[3]. Μια τέτοια γεωλογική ενότητα παρουσιάζεται στην Εικόνα 1 .

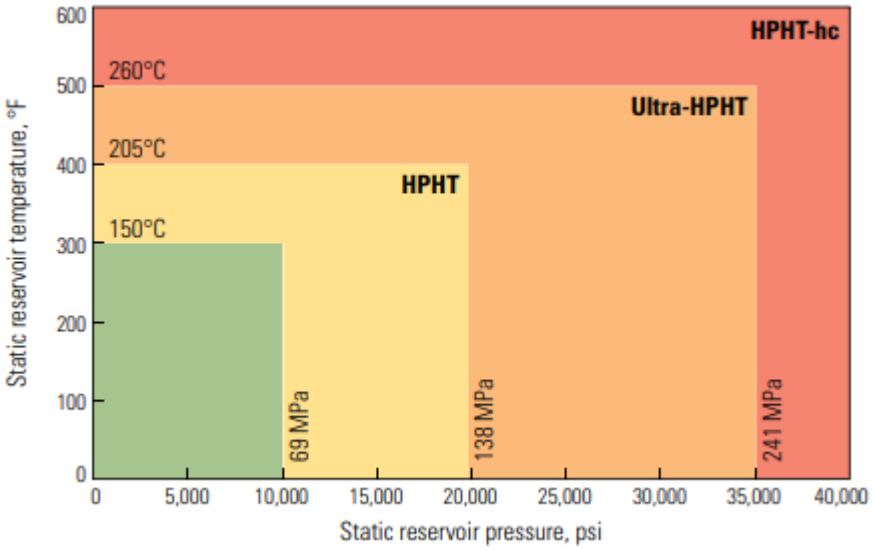


Εικόνα 1. Γεωλογική δομή παγίδευσης υδρογονανθράκων.

Σε μια γεώτρηση (ερευνητική ή παραγωγική) η πρόκληση βρίσκεται στο υπέδαφος. Η ανάγκη για πρόσβαση σε κοιτάσματα με συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (HT/HP Wells) έχει γίνει ακόμη πιο επιτακτική. Τα κοιτάσματα υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (HT/HP Wells) θεωρούνται ότι έχουν στον πυθμένα, μιας υποτιθέμενης γεώτρησης, θερμοκρασία μεγαλύτερη από 150°C και πίεση μεγαλύτερη από 69 MPa (Εικόνα 2), καθώς επίσης και πίεση πορώδους των σχηματισμών (pore pressure) τουλάχιστον 0,8psi/ft.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑ
Τμήμα Γε
Α.Π.



Εικόνα 2. Σύστημα ταξινόμησης πηγαδιών με συνθήκες HT/HP, σύμφωνα με στοιχεία της Schlumberger.

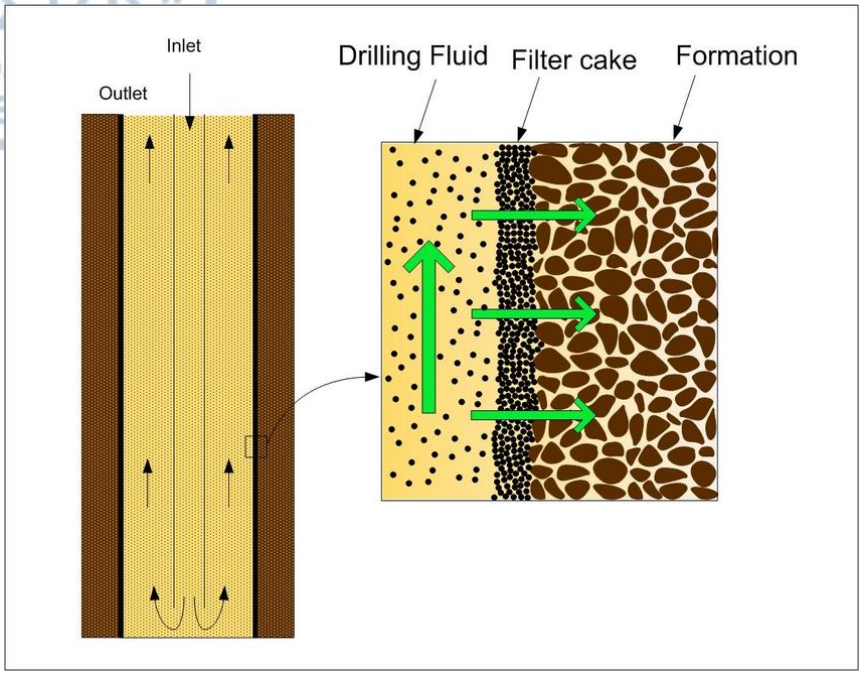
Παρόλο που τα γεωτρητικά ρευστά με βάση το πετρέλαιο (Oil based mud) έχουν πολύ καλές προδιαγραφές για χρήση σε γεωτρήσεις με συνθήκες HT/HP, η περιβαλλοντική πρόληψη, το υψηλό κόστος και τα προβλήματα ελέγχου της γεώτρησης που δημιουργούν, έστρεψαν τις πετρελαϊκές εταιρίες στην χρήση γεωτρητικών ρευστών με βάση το νερό (water based mud) για αυτά τα περιβάλλοντα. Όμως, σε ακραίες συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, έχει παρατηρηθεί ότι τα ρευστά του μπεντονίτη πήζουν και δημιουργούνται θρομβώσεις σε σημείο να μειώνεται η αποτελεσματικότητά τους[4]. Επομένως, υπάρχει μεγάλη ανάγκη να βελτιωθούν οι ιδιότητές του, με χρήση θερμικά σταθερών πρόσθετων, ώστε να είναι κατάλληλος και σε αυτές τις συνθήκες[5].

Ένα ακόμη φαινόμενο που καλείται να αντιμετωπιστεί, είναι η απώλεια ρευστών (fluid loss). Ως απώλεια ρευστών ονομάζεται η ανεξέλεγκτη εισροή γεωτρητικών ρευστών στα πλαϊνά των σχηματισμών. Η απώλεια της κυκλοφορίας ρευστού έχει τεράστιο αντίκτυπο στο κόστος της γεώτρησης. Η εισβολή ξένων ρευστών, όπως το διήθημα των γεωτρητικών ρευστών, στους σχηματισμούς είναι μία από τις πιο κοινές αιτίες βλάβης σχηματισμού, που συχνά οδηγεί σε δαπανηρές διαδικασίες ανέγερσης ή ακόμη και απώλεια παραγωγής.

Η εισροή γεωτρητικών ρευστών στους σχηματισμούς συμβαίνει λόγω της θετικής διαφορικής πίεσης μεταξύ της πίεσης του φρεατίου (wellbore pressure) και της πίεσης του σχηματισμού (reservoir pressure), το οποίο γίνεται για λόγους ασφάλειας και για μια πιο σταθερή γεώτρηση. Είναι, επομένως, επιθυμητός ο σχηματισμός ενός λεπτού και αδιαπέρατου, από υγρά, στρώματος (filter cake), πάνω στα τοιχώματα των σχηματισμών, το οποίο θα συμβάλλει στη μείωση της εισβολής γεωτρητικών ρευστών (εικόνα 3).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεω
Α.Π.Θ



Εικόνα 3. Απεικόνιση του σχηματιζόμενου λεπτού στρώματος (filter cake) στα τοιχώματα της γεώτρησης.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

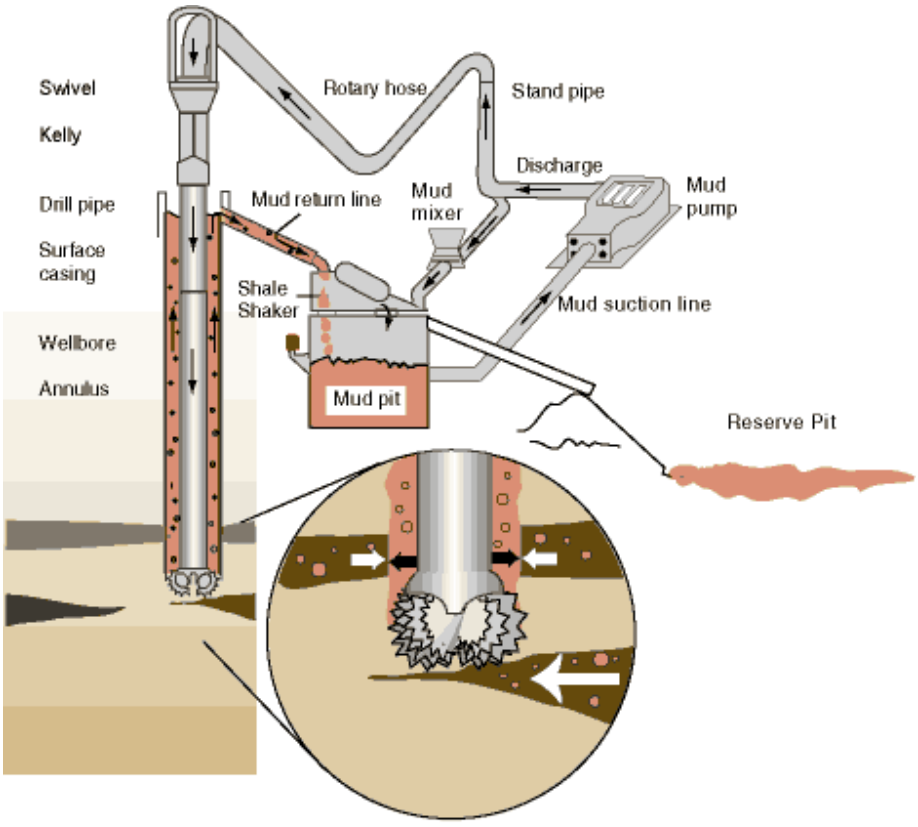
1.2 Εισαγωγή στα Γεωτρητικά Ρευστά

Τα γεωτρητικά ρευστά (drilling fluids) έχουν καθοριστικό ρόλο στις γεωτρήσεις για την εξόρυξη υδρογονανθράκων. Για τη βέλτιστη εκτέλεση και σταθερότητα της διάτρησης, είναι πολύ κρίσιμη η επιλογή των γεωτρητικών ρευστών που θα χρησιμοποιηθούν, ιδιαίτερα, όταν η γεώτρηση εκτελείται σε σχετικά προβληματικούς σχηματισμούς, κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (HP/HT conditions). Τα ρευστά καλύπτουν ένα πλήθος λειτουργιών και πρέπει να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες προδιαγραφές.

1.2.1 Λειτουργίες και Χαρακτηριστικά Γεωτρητικών Ρευστών

- **Μεταφορά Θραυσμάτων στην επιφάνεια**

Τα γεωτρητικά ρευστά βρίσκονται σε μία συνεχή κυκλοφορία κατά τη διάρκεια της γεώτρησης. Οι αντλίες τροφοδοτούν με ρευστά τον περιστροφικό τροφοδότη (swivel), ο οποίος τα εισπιέζει μέσα στη διατρητική στήλη (drill string), ώσπου φτάνουν στο κοπτικό άκρο (drill bit) απ' όπου και 'εκτοξεύονται' από τα ακροφύσια (nozzles). Στη συνέχεια, τα γεωτρητικά ρευστά έρχονται σε επαφή με τον πυθμένα της γεώτρησης και επιστρέφουν στην επιφάνεια, συμπαρασύροντας τα θραύσματα των πετρωμάτων που διατρήθηκαν. Στην επιφάνεια, τα θραύσματα διαχωρίζονται από τα ρευστά στα «δονούμενα κόσκινα» (shale shakers). Τα θραύσματα παραμένουν πάνω στα κόσκινα, λαμβάνεται δείγμα τους για περαιτέρω αναλύσεις, ενώ τα ρευστά μετά από καθαρισμό επανακυκλοφορούν στη γεώτρηση (εικόνα 4) [6,7].



Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Εικόνα 4. Σύστημα Κυκλοφορίας Πολφού (Circulating System)

Η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς των θραυσμάτων από το μέτωπο της γεώτρησης προς την επιφάνεια εξαρτάται από τρεις παράγοντες:

i) Την ταχύτητα του ρευστού στο δακτύλιο (annulus velocity)

ii) Το ιξώδες του ρευστού

iii) Την ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων

- **Θιξοτροπική Συμπεριφορά Γεωτρητικών Ρευστών**

Τα περισσότερα γεωτρητικά ρευστά έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν μια ζελώδη δομή, η οποία επιτρέπει τη διατήρηση των θραυσμάτων της γεώτρησης εν αιωρήσει, αποφεύγοντας την καθίζησή τους στον πυθμένα της γεώτρησης, κατά την παύση της κυκλοφορίας του πολφού. Η θιξοτροπική αυτή συμπεριφορά του ρευστού οφείλεται στην παρουσία ηλεκτροχημικά φορτισμένων αργιλικών κυρίως σωματιδίων, τα οποία βρισκόμενα σε ηρεμία, συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τη ζελώδη φάση. Χωρίς τη θιξοτροπική συμπεριφορά των ρευστών, κατά τη διακοπή της κυκλοφορίας όλα τα θρύμματα της γεώτρησης θα καθίζαναν στον πυθμένα της γεώτρησης, προκαλώντας μεγάλες πιέσεις στο κοπτικό και στη διατρητική στήλη ή ακόμη και «κόλλημα» της στήλης[6].

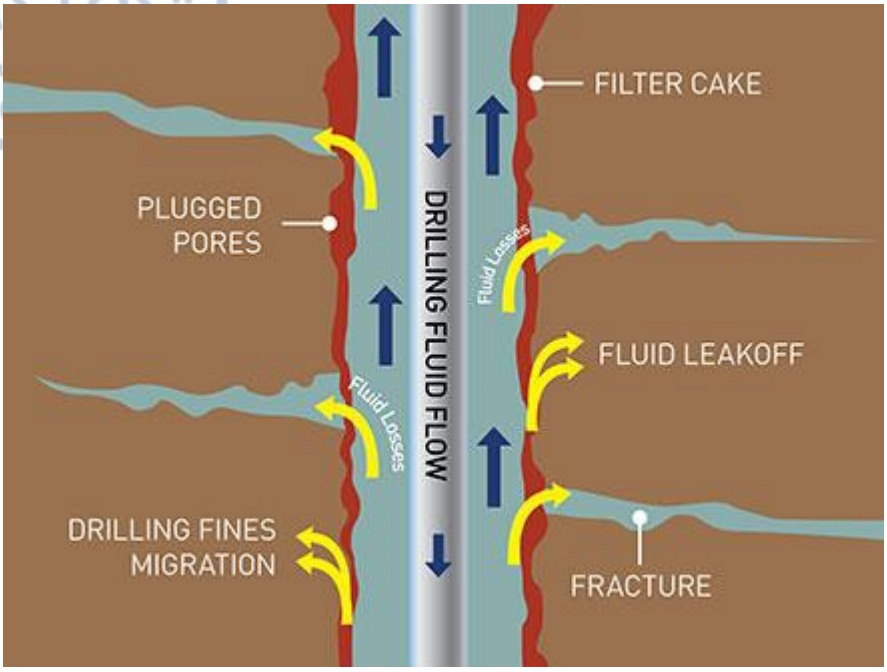
- **Σταθεροποίηση των τοιχωμάτων της γεώτρησης (Wellbore Stability) και αποτροπή εισροής ρευστών από πλαϊνούς σχηματισμούς (Shale Stability)**

Η διατήρηση της σταθερότητας του πηγαδιού κατά τη διάρκεια της γεώτρησης είναι πρωταρχικής σημασίας. Το σχήμα και η κατεύθυνση της γεώτρησης πρέπει να ελέγχονται συνέχεια, για την αποφυγή κατάρρευσης των τοιχωμάτων. Η διατήρηση της σταθερότητας της οπής απαιτεί μια ισορροπία μεταξύ ανεξέλεγκτων παραγόντων όπως πιέσεις των σχηματισμών, σκληρότητα των πετρωμάτων και πίεση των πόρων (pore pressure) και άλλων ελεγχόμενων παραγόντων, όπως η πίεση των γεωτρητικών ρευστών και η χημική σύστασή τους[6,8,9].

Η υγρή φάση του γεωτρητικού ρευστού διηθείται στους πλευρικούς σχηματισμούς και εναποθέτει ένα στρώμα στα τοιχώματα της γεώτρησης (εικόνα 5). Από το πάχος και τις ιδιότητες αυτού του σχηματιζόμενου στρώματος (mud cake), αποτρέπονται πολλά προβλήματα που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια μιας γεώτρησης, όπως καταπτώσεις πετρωμάτων, σπηλαιώσεις (cavings), κολλήματα και φρακάρισμα της γεωτρητικής στήλης[6].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεω
Α.Π.

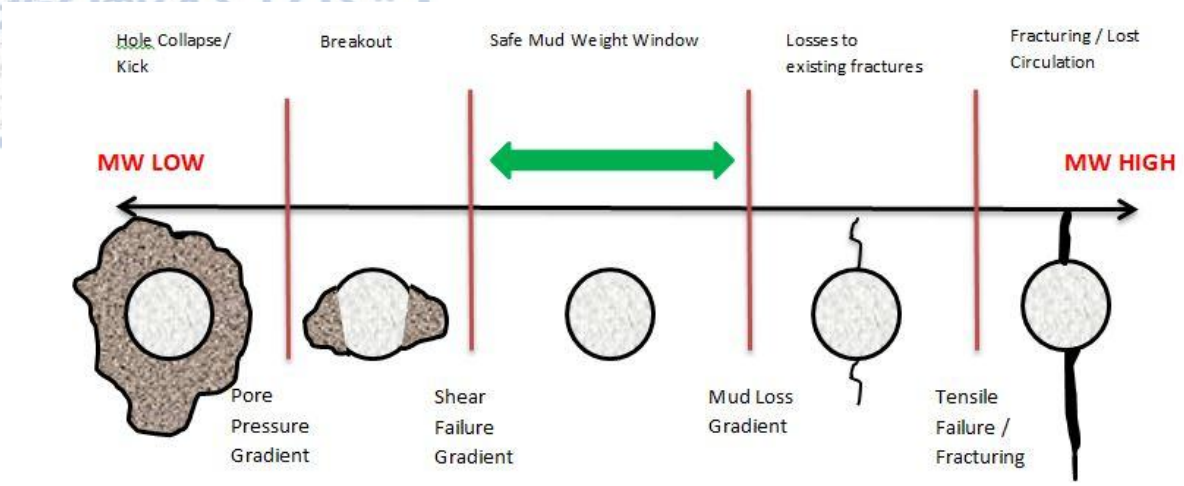


Εικόνα 5. Η συμβολή των γεωτρητικών ρευστών στη σταθεροποίηση της γεώτρησης.

Για μια επιτυχημένη γεώτρηση με σταθεροποιημένα τα τοιχώματα, τα γεωτρητικά ρευστά θα πρέπει να έχουν τέτοια συμπεριφορά ώστε να μπορούν να συγκρατούν τυχόν ρευστά που εισέρχονται από τους σχηματισμούς που διατρύονται, αλλά παράλληλα να σχηματίζουν γρήγορα την επίστρωση σε σχηματιζόμενες ρωγμές ή εξαιρετικά διαπερατούς σχηματισμούς. Η υδροστατική πίεση που ασκούν τα ρευστά της διάτρησης θα πρέπει από τη μία να παραμένει μεγαλύτερη από την πίεση που ασκούν τα ρευστά των σχηματισμών, για να εμποδίζεται η είσοδός τους μέσα στη γεώτρηση και να υπάρχει μια ισορροπία, και από την άλλη να μην είναι τόσο μεγάλη, ώστε να προκαλεί ρωγματώσεις και σπηλαιώσεις, διότι υπάρχει κίνδυνος απώλειας των γεωτρητικών ρευστών και φθοράς ή μόλυνσης των σχηματισμών (εικόνα 6). Με αυτόν τον τρόπο μειώνονται και οι ανεξέλεγκτες αλλαγές πιέσεων, που προκαλούν εκτινάξεις ή εκρήξεις, χρίζοντας τα γεωτρητικά ρευστά ως τον πρώτο φυσικό αντιεκρηκτικό παράγοντα για τον έλεγχο των πιέσεων στον πυθμένα της γεώτρησης[6,9].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη



Εικόνα 6. Η σημασία του ειδικού βάρους των γεωτρητικών ρευστών κατά τη γεώτρηση.

- **Ψύξη του κοπτικού άκρου και μείωση της τριβής της διατρητικής στήλης**

Το κοπτικό άκρο και η διατρητική στήλη περιστρέφονται σε σχετικά υψηλές στροφές ανά λεπτό καθόλη τη διάρκεια ή κατά το μεγαλύτερο διάστημα των πραγματικών εργασιών της γεώτρησης. Η κυκλοφορία του ρευστού γεώτρησης μέσω του δακτυλίου βοηθάει στη μείωση της τριβής και ψύχει τη διατρητική στήλη. Επιπρόσθετα, παρέχει και ένα βαθμό λίπανσης για να ενισχύσει την κίνηση των διατρητικών στελεχών[10].

- **Παροχή χρήσιμων γεωλογικών πληροφοριών**

Τα γεωτρητικά ρευστά που βρίσκονται σε κυκλοφορία παρέχουν χρήσιμες γεωλογικές πληροφορίες με την επάνοδό τους στην επιφάνεια. Τα θρύμματα που μεταφέρονται στην επιφάνεια αναλύονται και αξιολογούνται, ως προς τη φύση και τη δομή των διατρυόμενων σχηματισμών. Εγκατεστημένοι αισθητήρες στην επιφάνεια της γεώτρησης ανιχνεύουν, στα ανερχόμενα προς την επιφάνεια γεωτρητικά ρευστά, τυχόν εισροές ρευστών ή αερίων στη γεώτρηση. Επιπλέον, οι φυσικοχημικές αλλαγές στο ρευστό επιστροφής (θερμοκρασία, pH, περιεκτικότητα σε χλώριο κ.α), σε συνδυασμό με τις ενδοσκοπικές καταγραφές που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της διάτρησης (well loggings), παρέχουν συστηματικές πληροφορίες για την εξέλιξη των εργασιών[6].

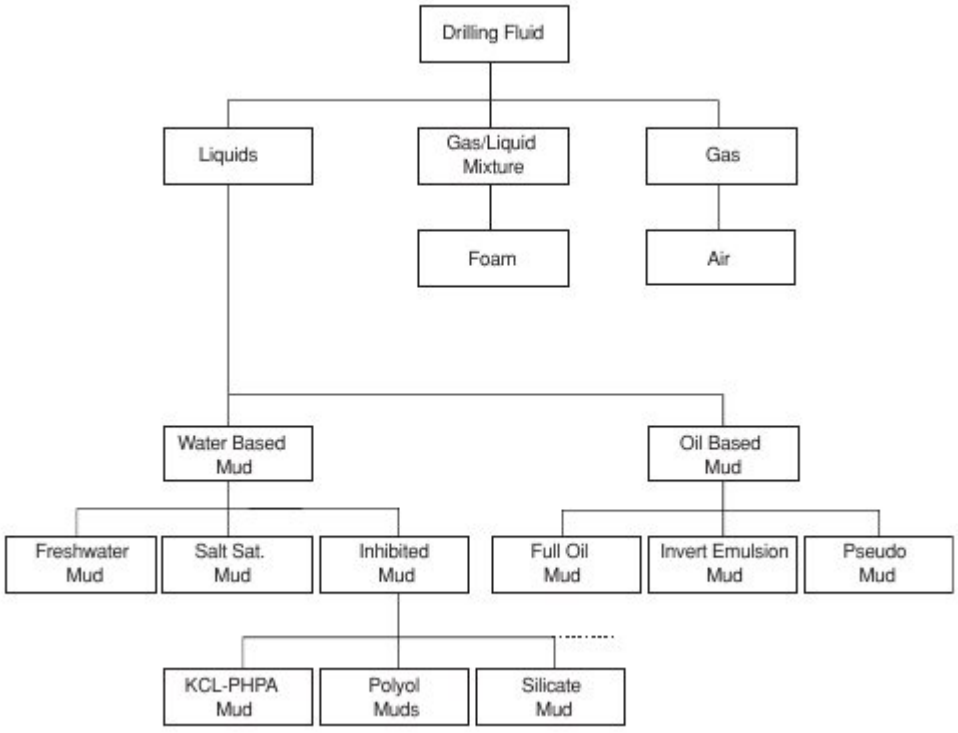
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

1.2.2 Είδη Ρευστών Διάτρησης

Η επιλογή σωστού τύπου ρευστού διάτρησης παίζει σημαντικό ρόλο για μια επιτυχημένη γεώτρηση υδρογονανθράκων. Οι διαφορετικοί τύποι ρευστών διακρίνονται ως προς τη σύστασή τους, καθώς επίσης και ως προς την χρήση τους. Για την επιλογή του σωστού ρευστού διάτρησης, για μια συγκεκριμένη γεώτρηση, λαμβάνονται υπόψην τρεις παράγοντες: i) το κόστος, ii) η τεχνική εκτέλεση και iii) η περιβαλλοντική επίπτωση[11,12,13].

Οι δύο συνηθέστεροι τύποι ρευστών που χρησιμοποιούνται είναι με βάση το νερό (water-based mud ή αλλιώς WBM) και με βάση το πετρέλαιο (oil-based mud ή αλλιώς OBM). Τα ρευστά με βάση το νερό έχουν ως συνεχή φάση το νερό (θαλασσινό ή γλυκό νερό), ενώ τα ρευστά με βάση το πετρέλαιο έχουν ως συνεχή φάση το πετρέλαιο. Τα WBM είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα παγκοσμίως. Ωστόσο, τα ρευστά διάτρησης μπορούν να ταξινομηθούν ευρέως ως υγρά, αέρια ή μίγμα υγρού/αερίου (εικόνα 7), αν και τα συστήματα αέριων ρευστών ή μιγμάτων υγρών/αερίων δεν χρησιμοποιούνται τόσο συχνά όσο τα συστήματα υγρών ρευστών[12,13,14].



Εικόνα 7. Κατηγοριοποίηση γεωτρητικών ρευστών.

- **Αέρια Γεωτρητικά Ρευστά**

Η χρήση του αέρα ως ρευστό γεώτρησης περιορίζεται σε περιοχές όπου οι σχηματισμοί είναι αδιαπέρατοι (πχ. Δυτική Βιρτζίνια). Η διάτρηση με αέρα στο κυκλοφορικό σύστημα έχει

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

διάφορα πλεονεκτήματα όπως: υψηλότερα ποσοστά διείσδυσης, τον καλύτερο καθαρισμό των οπών και τις λιγότερες ζημιές του σχηματισμού. Ωστόσο, το συγκεκριμένο σύστημα έχει και δύο σημαντικά μειονεκτήματα: ο αέρας δεν μπορεί να στηρίξει τα τοιχώματα της γεώτρησης, επομένως δεν συμβάλλει στην ενίσχυση των τοιχωμάτων (wellbore stability) και επιπλέον, δεν μπορεί να ασκήσει αρκετή πίεση για να εμποδίσει την εισροή ρευστών από τους πλαϊνούς σχηματισμούς στη γεώτρηση (shale stability) [13].

Επιβάλλεται επομένως, η ενσωμάτωση ενός ισχυρού συστήματος αποτροπέα εκτινάξεων και εκρήξεων (blowout preventer), λόγω της μικρής πίεσης που διαμορφώνεται στο εσωτερικό της γεώτρησης[6].

- **Μίγμα αερίου/υγρού ως γεωτρητικού ρευστού**

Τα μίγματα αερίου/υγρού (αφρός) χρησιμοποιούνται κυρίως στις περιπτώσεις όπου οι πιέσεις των σχηματισμών είναι τόσο χαμηλές ώστε να εμφανίζονται μαζικές απώλειες όταν χρησιμοποιούνται άλλου είδους γεωτρητικά ρευστά. Αυτό μπορεί να συμβεί ακόμη και σε ώριμα πεδία, όπου η εξάντληση των αποθεμάτων είχε ως αποτέλεσμα την χαμηλή πίεση των πόρων (low pore pressure) [13].

Το σύστημα κυκλοφορίας με αφρό πλεονεκτεί σε σχέση με το σύστημα κυκλοφορίας με αέρα στη μεγαλύτερη ικανότητα καθαρισμού του πηγαδιού, καθώς επίσης και στη σταθερότητα που επιδεικνύει σε περιπτώσεις μικρών εισροών νερού. Βασικό μειονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ο δύσκολος διαχωρισμός και καθαρισμός του ρευστού στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να γίνεται δυσχερής η συνεχής λειτουργία του κυκλώματος εισόδου-επεξεργασίας-εισπίεσης ρευστού[6].

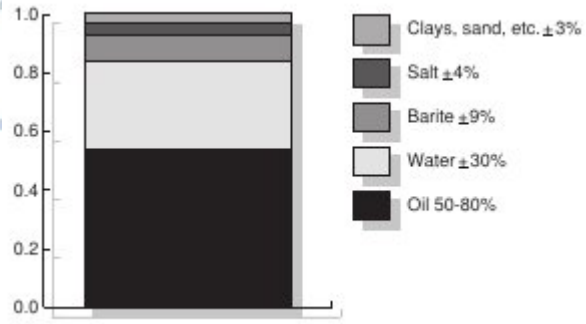
- **Γεωτρητικά Ρευστά με βάση το πετρέλαιο (oil-based mud)**

Κατά τη δεκαετία του 1970, η βιομηχανία άρχισε να στρέφεται περισσότερο στην χρήση πολφού με βάση το πετρέλαιο (OBM). Σε αυτά τα γαλακτώδη γεωτρητικά ρευστά, το πετρελαίο είναι η συνεχής φάση του συστήματος, αλλά το νερό μπορεί να αποτελεί ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού όγκου (διασκορπισμένο ως σταγονίδια) [12,13].

Η σύσταση ενός τέτοιου ρευστού φαίνεται στην Εικόνα 8. Τα γεωτρητικά ρευστά με βάση το πετρέλαιο βρίσκουν εφαρμογές σε περιπτώσεις, όπως η διατήρηση και πυρηνοληψία των παραγωγικών ζωνών, η επισκευή και συντήρηση παραγωγικών γεωτρήσεων και σε τμήματα όπου ρευστά με βάση το νερό δημιουργούν προβλήματα (διόγκωση αργίλων, παγίδευση και κόλλημα διατρητικής στήλης κ.α) [6].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ



Εικόνα 8. Σύσταση γεωτρητικού ρευστού με βάση το πετρέλαιο.

Τα ρευστά με βάση το πετρέλαιο παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα καθώς παρέχουν εξαιρετική σταθερότητα στο φρεάτιο αλλά και μειωμένο κίνδυνο κολλήματος της διατρητικής στήλης. Ταυτόχρονα, επιτυγχάνουν καλύτερη λίπανση των κοπτικών άκρων, αυξάνοντας έτσι τον χρόνο ζωής τους, ενώ συμβάλλουν και στη σταθερότητα της θερμοκρασίας. Αυτού του είδους τα ρευστά προκαλούν λιγότερη ζημιά στον σχηματισμό (formation damage) απ' ότι τα ρευστά με βάση το νερό και κατά συνέπεια είναι πολύ δημοφιλή σε ορισμένες περιοχές. Ωστόσο, είναι εξαιρετικά ακριβά και απαιτούν πιο προσεκτικό χειρισμό (έλεγχος ρύπανσης) σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη. Η μεγάλη περιβαλλοντική επιβάρυνση περιόρισε την χρήση τους μόνο σε ειδικές περιπτώσεις. Παράλληλα, προκλήθηκε έντονη δραστηριότητα για έρευνα εξερεύνηση εναλλακτικών λύσεων από περιβαλλοντική άποψη, και ενισχύθηκε η έρευνα των γεωτρητικών ρευστών με βάση το νερό (WBM) [6,12,13].

- **Γεωτρητικά Ρευστά με βάση το νερό (water-based mud)**

Τα πιο κοινά γεωτρητικά ρευστά είναι αυτά που έχουν ως βάση το νερό. Αποτελούνται από ένα μίγμα στερεών, υγρών και πρόσθετων χημικών (additives) και είναι σχετικά πιο φθηνά σε σχέση με άλλα είδη, διότι το νερό είναι σχεδόν πάντοτε προσβάσιμο, φθηνό και περιβαλλοντικά φιλικό. Το θαλασσινό νερό είναι φυσικά ευκολότερα διαθέσιμο στις περιπτώσεις θαλάσσιων ερευνητικών ή παραγωγικών γεωτρήσεων[13].

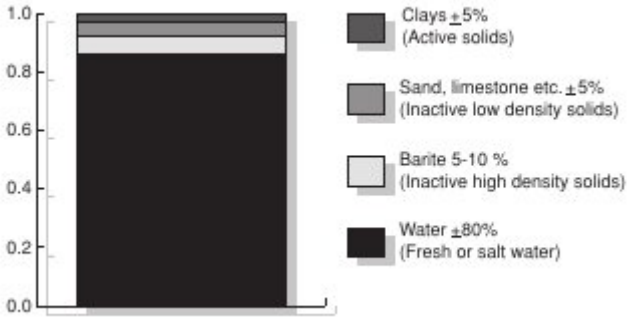
Τα ρευστά διάτρησης με βάση το νερό αποτελούνται κυρίως από τρία μέρη:

(1) το νερό, το οποίο είναι η συνεχής φάση και παρέχει το αρχικό ιξώδες (φρέσκο ή θαλασσινό),
(2) τα ενεργά στερεά, για την ενίσχυση του επιθυμητού ιξώδους (πχ. μπεντονίτης που συνίσταται στην περίπτωση του φρέσκου νερού, ή ατταπουλγίτης στην περίπτωση του θαλασσινού νερού),
(3) τα αδρανή στερεά, για την επίτευξη της απαιτούμενης πυκνότητας ή βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων (πχ. Βαρύτης, σιδηρομεταλλεύματα κ.α) [6].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Η εικόνα 9 δείχνει την τυπική σύνθεση ενός γεωτρητικού ρευστού με βάση το νερό.



Εικόνα 9. Σύσταση γεωτρητικού ρευστού με βάση το νερό.

Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης ρευστών με βάση το νερό είναι ότι προκαλεί αστάθεια στις σχισμές. Ο σχιστόλιθος αποτελείται κυρίως από αργίλους, και η αστάθεια προκαλείται σε μεγάλο βαθμό από την ενυδάτωση των αργίλων από το νερό που περιέχεται στο ρευστό διάτρησης. Ο άργιλοι είναι τα πιο συνηθισμένα πετρώματα που συναντώνται κατά τη γεώτρηση πετρελαίου ή αερίου και δημιουργούν περισσότερα προβλήματα ανά μέτρο διάτρησης από οποιοδήποτε άλλο σχηματισμό. Η κακή ποιότητα του πυθμένα των πηγαδιών που συναντώνται στα σχιστολιθικά πετρώματα, καθιστά δύσκολες ή ακόμη και αδύνατες τις υπόλοιπες εργασίες (loggings, completion operations) [13]. Για το λόγο αυτό, ενισχύθηκε η έρευνα για τους τρόπους παρεμπόδισης της αλληλεπίδρασης μεταξύ των WBM και των υδατο-ευαίσθητων σχηματισμών. Αρχικά, οι μελέτες στράφηκαν στην χρήση πολυμερών ως πρόσθετα υλικά, ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την επίτευξη του παραπάνω στόχου με την χρήση νανοσωματιδίων[2].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

1.2.3 Ρεολογία Ρευστών και Ρεολογικά Μοντέλα

Η γνώση της ρεολογίας των γεωτρητικών ρευστών της γεώτρησης έχει ενισχύσει σημαντικά την πρόβλεψη των απωλειών ρευστών[15]. Κατά τη διαδρομή των ρευστών στο φρεάτιο, το ρεολογικό τους προφίλ αλλάζει, καθώς εκτίθενται σε ένα μεγάλο φάσμα ρυθμών διάτμησης, (shear rates) μεταξύ $1000s^{-1}$, όταν βρίσκεται στη διατρητική στήλη, έως περίπου $50000\text{-}100000s^{-1}$, όταν διέρχεται μέσω του ακροφύσιου, αλλά και σε χαμηλότερους ρυθμούς διάτμησης μεταξύ $0\text{-}102s^{-1}$, όταν μεταφέρει τα θρύμματα της γεώτρησης στην επιφάνεια[15]. Η ρεολογική συμπεριφορά οποιουδήποτε συστήματος μπορεί να περιγραφεί με την σχέση μεταξύ της διατμηματικής τάσης (τ) και του ρυθμού διάτμησης ($\dot{\gamma}$). Ο ρυθμός διάτμησης ορίζεται ως η μεταβολή της διατμητικής τάσης ανά μονάδα χρόνου, ενώ η διατμητική τάση ως η εφαπτομενική δύναμη που εφαρμόζεται ανά μονάδα επιφάνειας. Ο λόγος $\tau/\dot{\gamma}$ ονομάζεται ιξώδες (η), το οποίο είναι ένα μέτρο που δηλώνει την αντίσταση στη ροή του ρευστού.

Τα ρευστά χωρίζονται σε δύο ομάδες ανάλογα με την απόκρισή τους στη διάτμηση: Νευτώνια και μη-Νευτώνια. Στην πρώτη ομάδα, η διατμητική τάση και ο ρυθμός διάτμησης είναι ανάλογα, ενώ στη δεύτερη ομάδα δεν εμφανίζεται αναλογικότητα. Τα περισσότερα γεωτρητικά ρευστά είναι μη- Νευτωνικά, και με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης εμφανίζουν μείωση του ιξώδους. Τα μη- Νευτωνικά ρευστά χωρίζονται σε περαιτέρω υποκατηγορίες, που ορίζονται από διάφορα μοντέλα. Τα μοντέλα που ενδιαφέρουν κυρίως την τεχνολογία γεωτρήσεων είναι τα **Bingham plastic**, τα **Power-law** και τα **Herschel-Bulkley** (Πίνακας 1) (Εικόνα 10).

Model	Equation
Bingham plastic	$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma}$
Power-law	$\tau = K \dot{\gamma}^n$
Herscehl-Bulkley	$\tau = \tau_{HB} + K \dot{\gamma}^n$

Πίνακας 1. Ρεολογικά μοντέλα μη-Νευτωνικών ρευστών.

Όπου,

τ = διατμητηική τάση ($lb/100ft^2$ ή Pa)

$\dot{\gamma}$ = ρυθμός διάτμησης (s^{-1})

μ_p = πλαστικό ιξώδες (cP)

τ_y = τάση διολίσθησης ή τάση απόκλισης (yield stress - $lb/100ft^2$ ή Pa)

τ_{HB} = HB τάση απόδοσης (yield stress - $lb/100ft^2$ ή Pa)

K = δείκτης σταθερότητας ρευστών (fluid consistency index – $lb*s^n/100ft^2$ ή $Pa*s^n$)

n = δείκτης συμπεριφοράς ρευστών (fluid behavior index – αδιάστατο μέγεθος)

Το μοντέλο Bingham plastic χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία πετρελαίου για το ρεολογικό χαρακτηρισμό των ρευστών της γεώτρησης. Υποθέτει μια γραμμική σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης. Τα ρευστά που υπακούουν σε αυτή τη συμπεριφορά δεν ρέουν μέχρις ότου η διατμητική τάση υπερβεί μια κρίσιμη τιμή, γνωστή ως

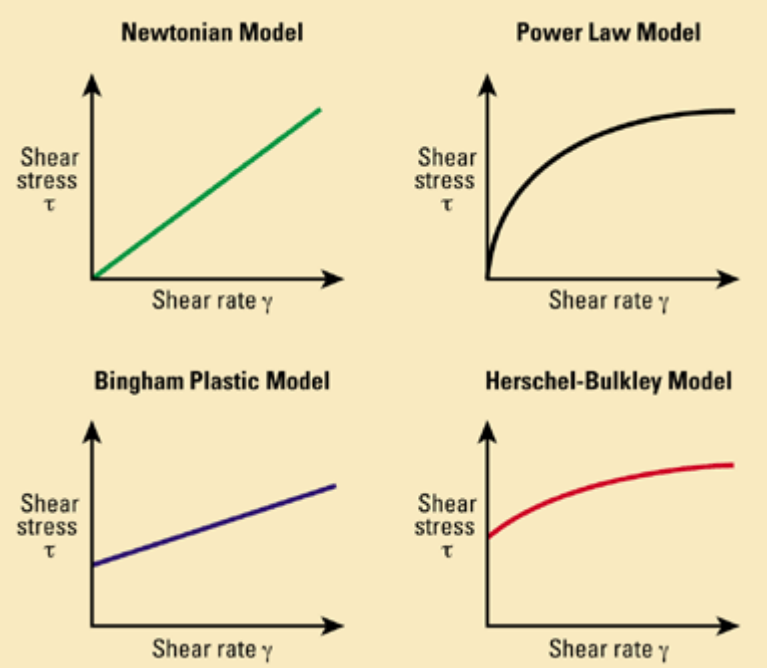
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

τάση διολίσθησης (yield stress). Μόλις επιτευχθεί αυτή η τιμή, οι μεταβολές στην τάση διάτμησης και στον ρυθμό διάτμησης είναι ανάλογες.

Σε αντίθεση με το μοντέλο Bingham plastic, το power-law μοντέλο υποθέτει μια μη-γραμμική σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης, χωρίς να έχει τάση απόκλισης. Για τέτοιου είδους υγρά, η τάση διάτμησης αυξάνεται ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης υψωμένου σε έναν σταθερό εκθέτη.

Το μοντέλο Herschel-Bulkley συνδυάζει το μοντέλο Bingham plastic και Power-law και εφαρμόζεται σε ρευστά που έχουν τάση απόκλισης και μη γραμμική σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης. Τα περισσότερα ρευστά διάτρησης περιγράφονται πολύ καλά με το μοντέλο Herschel-Bulkley και για αυτό χρησιμοποιήθηκε και στη συγκεκριμένη μελέτη.



Εικόνα 10. Διαγράμματα διατμητικής τάσης-ρυθμού διάτμησης ρεολογικών μοντέλων: Νευτωνικό, Power-law, Bingham plastic και Herschel-Bulkley.
(https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/h/herschel-bulkley_fluid.aspx)

Τα γεωτρητικά ρευστά εμφανίζουν μείωση του ιξώδους σε υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης (shear-thinning fluids). Κατά τη διάρκεια παύσης της γεώτρησης, για πρόσθετες εργασίες, το ρευστό γεώτρησης μπορεί να παραμείνει στάσιμο στο φρεάτιο για ώρες ή και μέρες. Σε αυτό το χρονικό διάστημα η υπερβολική καθίζηση των στερεών μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα. Για το λόγο αυτό ο μπεντονίτης λειτουργεί ως ιξωδοτικός παράγοντας, που επιτρέπει τον σχηματισμό ενός καλά δομημένου δικτύου, το οποίο διασπάται κατά την εφαρμογή μια διατμητικής τάσης, αλλά γρήγορα ξαναχτίζεται στην παύση της ροής (αυτό το σημείο καλείται και τάση απόκλισης-yield stress).

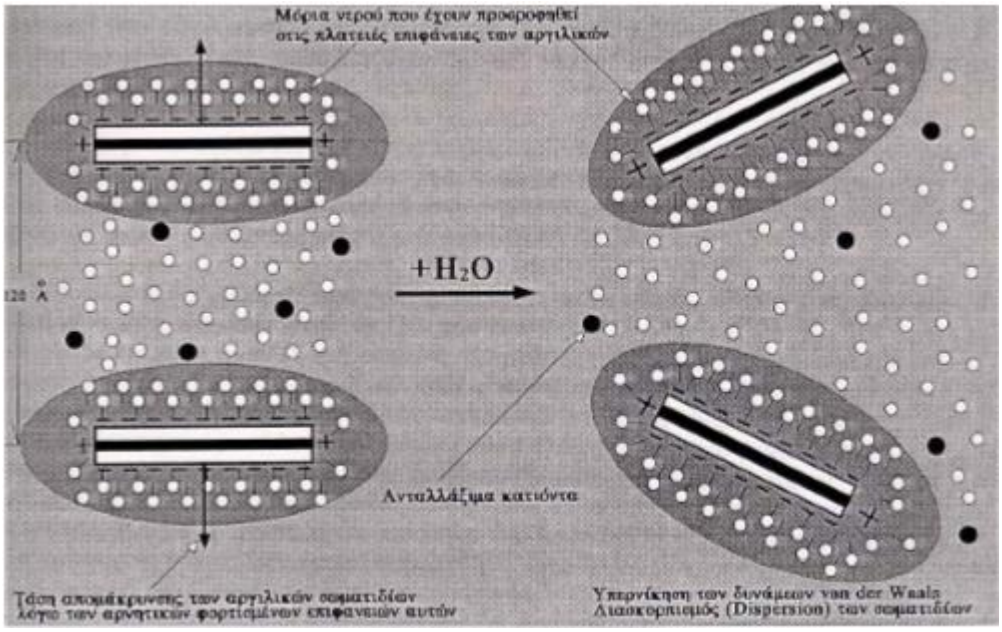
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

1.3 Χαρακτηριστικά του Μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης είναι ένα μίγμα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών που ανήκουν κυρίως στην ομάδα του μοντμοριλλονίτη. Η δομική του μονάδα αποτελείται από ένα φύλλο αργιλίου [Al(ή Mg)-O-OH] τοποθετημένο μεταξύ δύο φύλλων πυριτίου [Si-O]. Ο μπεντονίτης ταξινομείται ανάλογα με τα κατιόντα που συγκρατούνται μεταξύ των δομικών μονάδων και των πλατειών επιφανειών. Επειδή τα κατιόντα αυτά (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} κλπ) μπορούν να αντικατασταθούν, ονομάζονται ανταλλάξιμα κατιόντα. Ανάλογα με τον τύπο των κατιόντων διαφοροποιείται και ο βαθμός διόγκωσης του μπεντονίτη, πχ ο Na-μπεντονίτης έχει υψηλή ικανότητα διόγκωσης, ενώ ο Ca-μπεντονίτης παράγει γρήγορα κολλοειδή στο νερό ως μη-διογκώσιμη άργιλος[6,15].

Τα αργιλικά σωματίδια του μπεντονίτη εμφανίζουν πλατιές υδροφιλικές επιφάνειες, στις οποίες προσροφώνται μόρια νερού με πολύ ισχυρές ελκτικές δυνάμεις. Όταν σωματίδια του μπεντονίτη έρθουν σε επαφή με το νερό, τα μόρια του νερού προσροφόνται και εισέρχονται στο κενό μεταξύ των πλατιών υδροφιλικών επιφανειών, με αποτέλεσμα τη διόγκωση των αργιλικών σωματιδίων. Με τη διόγκωση επέρχεται εξασθένηση των ελκτικών δυνάμεων που συγκρατούν τις δομικές μονάδες, με αποτέλεσμα να προκαλείται διασκορπισμός των αργιλικών σωματιδίων στην υδάτινη φάση, καθώς επίσης ο σχηματισμός πολύ λεπτομερών κολλοειδών διαστάσεων (Εικόνα 11) [6].



Εικόνα 11. Σχηματική απόδοση της διασποράς του μπεντονίτη.

Το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων του μπεντονίτη προκύπτει τόσο από το κυρίως επίπεδο της επιφάνειας, όσο και από την άκρη του. Το κυρίως επίπεδο της επιφάνειας της

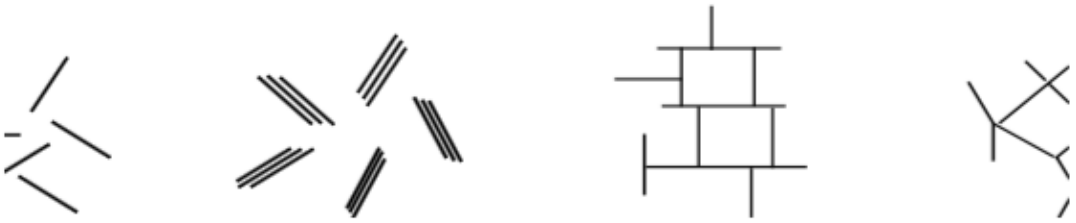
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

αργίλου έχει μόνιμο αρνητικό φορτίο, εξαιτίας της ισομορφικής υποκατάστασης, ενώ το φορτίο της άκρης του σωματιδίου εξαρτάται από το pH λόγω των ομάδων Al-OH και Si-OH[15]. Το σημείο μηδενικού φορτίου (ΣΜΦ) αντιπροσωπεύει την τιμή του pH στην οποία το φορτίο στην άκρη του σωματιδίου δεν είναι ούτε αρνητικά, ούτε θετικά φορτισμένο. Η άκρη είναι θετικά φορτισμένη όταν το pH είναι κάτω από το ΣΜΦ και αρνητική όταν το pH είναι πάνω από το ΣΜΦ.

Τα αργιλικά σωματίδια του μπεντονίτη αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με διαφορετικούς τρόπους που οδηγούν σε διαφορετική συμπεριφορά ροής. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι ως επί το πλείστον ηλεκτροστατικές και αυτό μπορεί να αποδοθεί στην κατάσταση φόρτισης δύο ξεχωριστών επιφανειών που αποτελούν μια δομή. Γενικά, υπάρχουν τέσσερις καταστάσεις σωματιδίων αργίλου (Εικόνα 12):

- Η **συσσωμάτωση** (aggregation) αναφέρεται στη σύνδεση σωματιδίων επιφάνεια με επιφάνεια (κατά μήκος των μεγάλων επίπεδων επιφανειών). Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλων δομών αργίλου και μειώνει το συνολικό αριθμό σωματιδίων σε αιώρηση.
- Η **διασπορά** (dispersion) παράγει ακριβώς το αντίθετο αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης. Τα σωματίδια διαχωρίζονται το ένα από το άλλο, και βρίσκονται διασκορπισμένα στο νερό.
- Η **κροκίδωση** (flocculation) οφείλεται στη σύνδεση άκρη με άκρη ή άκρη με επιφάνεια των σωματιδίων και προκαλεί αύξηση του ιξώδους λόγω σχηματισμού αλληλοσυνδεόμενων κόμβων.
- Η **αποκροκίδωση** (deflocculation) είναι η αντίστροφη διαδικασία της κροκίδωσης που οδηγεί σε μείωση του ιξώδους. Η σύνδεση άκρη με άκρη εξασθενεί λόγω της δράσης χημικών που μειώνουν τις ηλεκτροχημικές δυνάμεις που τα συγκρατεί ενωμένα.



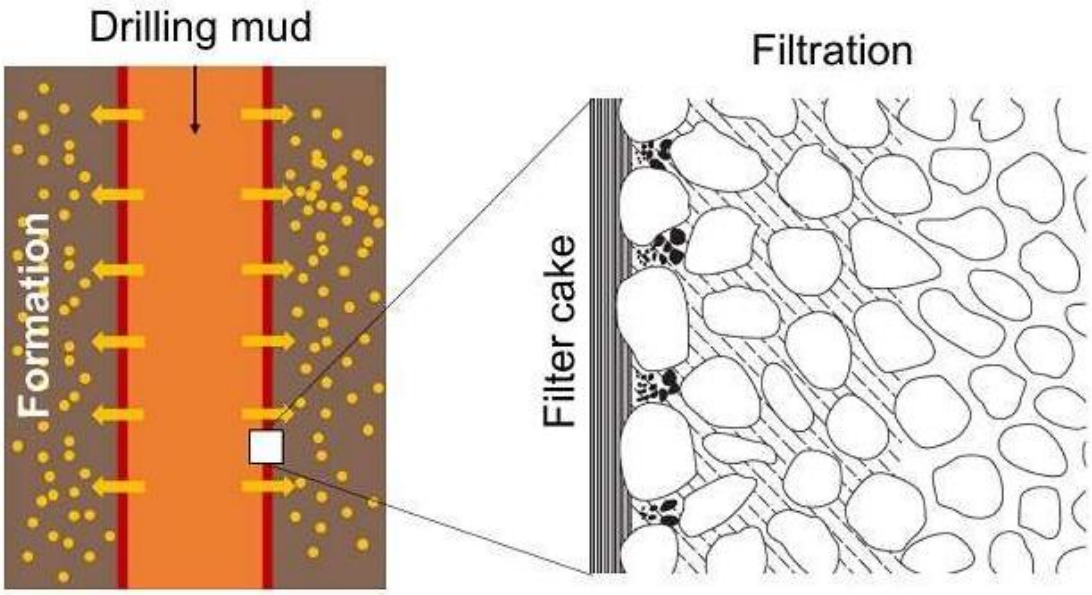
Εικόνα 12. Συμπεριφορά σωματιδίων αργίλου σε αιώρημα : i) σε διασπορά , ii) σε συσωμμάτωση (επιφάνεια με επιφάνεια) , iii) κροκίδωση (άκρη με άκρη) , iv) κροκίδωση (άκρη με επιφάνεια).

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία πετρελαίου ως γεωτρητικό ρευστό με βάση το νερό χάρη στις εξαιρετικές του ρεολογικές ιδιότητες, αλλά και στην ιδιότητα να δημιουργεί μια λεπτή και χαμηλής διαπερατότητας στρώση (mud cake) στα τοιχώματα της γεώτρησης. Κατά τη διάρκεια της γεώτρησης, η πίεση που ασκείται στους σχηματισμούς (wellbore pressure) είναι μεγαλύτερη από την πίεση των σχηματισμών (formation pressure), με αποτέλεσμα την απώλεια γεωτρητικού ρευστού. Αυτή η λεπτή

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

στρώση χαμηλής διαπερατότητας που δημιουργείται λόγω της συσσώρευσης στερεών του ρευστού, παρεμποδίζει την εισχώρηση των ρευστών πιο βαθιά στους σχηματισμούς, μειώνει την απώλεια ρευστών και τη ζημιά που μπορεί να προκληθεί στον σχηματισμό (Εικόνα 13), και κατ' επέκταση, μειώνει το κόστος των εργασιών. Επομένως, οι ιδιότητες αυτής της στρώσης, όπως το πάχος, η δομή, η κατανομή του μεγέθους σωματιδίων και η διαπερατότητα, είναι σημαντικό να μελετηθούν και να βελτιστοποιηθούν.



Εικόνα 13. Η συμβολή της λεπτής και μη-διαπερατής στρώσης (filter cake) στη μείωση της απώλειας γεωτρητικών ρευστών. (https://phys.org/news/2018-10-smart-mud-smooth-drilling-wells.html)

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

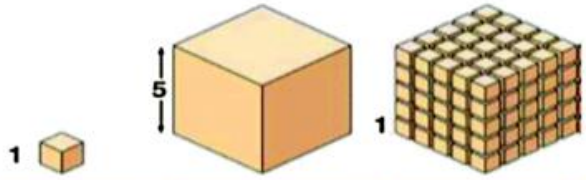
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Νανορευστά και Εφαρμογές

Η παραγωγή από μη συμβατικά κοιτάσματα υδρογονανθράκων απαιτεί προηγμένες τεχνολογίες γεώτρησης και εξόρυξης. Επιπλέον, η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με την εξόρυξη πετρελαίου είναι υψίστης σημασίας και πρέπει να λαμβάνεται υπόψην. Η νανοτεχνολογία έχει επιδείξει ελπιδοφόρες λύσεις για την αντιμετώπιση τέτοιων ζητημάτων. Έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες για την ανάλυση της βελτιστοποίησης διάφορων ιδιοτήτων των γεωτρητικών ρευστών[16].

Τα νανοσωματίδια είναι σωματίδια μεγέθους μεταξύ 1-100nm και εμφανίζουν διάφορα σχήματα. Αυτό που τα κάνει ξεχωριστά σε σχέση με σωματίδια μεγαλύτερης κλίμακας, είναι ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο σωματιδίων (high surface to volume ratio). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι είναι πιο δραστικά, καθώς στον ίδιο όγκο καλύπτουν μεγαλύτερη επιφάνεια και κατ' επέκταση μεγαλύτερη δράση (Εικόνα 14).



Total surface area (height × width × number of sides × number of boxes)	6	150	750
Total volume (height × width × length × number of boxes)	1	125	125
Surface-to-volume ratio (surface area / volume)	6	1.2	6

Εικόνα 14. Σύγκριση του λόγου επιφάνειας προς όγκος σωματιδίων μεταξύ νανοσωματιδίων και σωματιδίων μεγαλύτερης κλίμακας. (Πηγή: K. G. Reddy, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 6838-6858)

Κατά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, συνήθως τους προστίθεται και μια εξωτερική επικάλυψη, όπως διάφορα πολυμερή, επιφανειοδραστικές ουσίες, οργανικές ενώσεις κ.α. Η επικάλυψη των νανοσωματιδίων στοχεύει στην σταθεροποίησή τους ή και στην παροχή συγκεκριμένων ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, οι προσροφημένες ή ομοιοπολικά δεσμευμένες επιφανειοδραστικές ουσίες αποτρέπουν τη συσσωμάτωση και ενισχύουν τη σταθερότητα διασποράς των νανοσωματιδίων με την αύξηση του επιφανειακού φορτίου και

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
ΑΠΘ

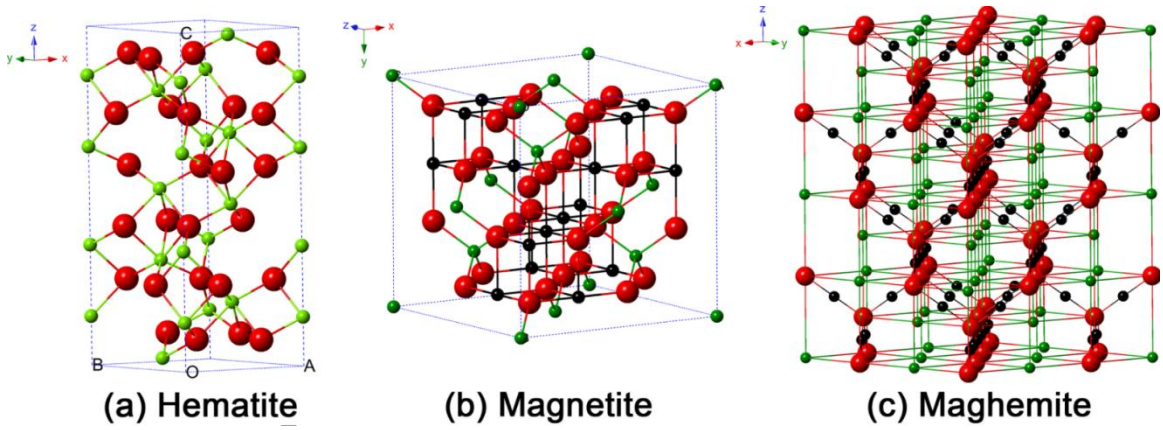
ηλεκτροστατική απώθηση ή με τη μείωση της ενδοεπιφανειακής ενέργειας (interfacial energy) μεταξύ σωματιδίων και διαλύτη[15].

Τα νανορευστά δημιουργούνται με την προσθήκη νανοσωματιδίων σε κάποιο ρευστό. Το βασικό υγρό συστατικό του ρευστού μπορεί να είναι νερό, ή κάποιος οργανικός διαλύτης ή ακόμα και μείγμα δύο ή περισσότερων υγρών. Εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που εμφανίζουν εφαρμόζονται σε διάφορους τομείς όπως η ενέργεια, η βιομηχανία καλλυντικών, η αεροδιαστημική τεχνολογία και η βιοϊατρική[15,17].

Τα τελευταία χρόνια, η νανοτεχνολογία γίνεται όλο και πιο δημοφιλής στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου. Τα νανορευστά βρίσκουν εφαρμογές στη γεώτρηση, στην ολοκλήρωση της γεώτρησης (completion), στην ανέλκηση (stimulation) και στην ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (enhanced oil recovery). Υπάρχουν πολλά προκλητικά ζητήματα για τα οποία διεξάγονται μελέτες για την αντιμετώπισή τους. Η παρούσα έρευνα επικεντρώνεται στη χρήση νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου (Fe_3O_4), ως πρόσθετα ρευστού γεώτρησης σε αιωρήματα μπεντονίτη και στη μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς τους.

2.2 Μαγνητίτης (Fe_3O_4)

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) αποτελεί μία από τις κύριες μορφές οξειδίων σιδήρου, όπως επίσης είναι και ο αιματίτης (α- Fe_2O_3), ή ο μαγκεμίτης (γ-Fe_2O_3) (Εικόνα 15) [18].



Εικόνα 15. Χημική δομή μορφών οξειδίων σιδήρου: (α) αιματίτης, (β) μαγνητίτης και (γ) μαγκεμίτης.

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) εμφανίζεται στη φύση ως ορυκτό του σιδήρου και περιέχει ιόντα δισθενή και τρισθενή σιδήρου ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$), απαιτώντας περιβάλλοντα που περιέχουν ενδιάμεσα επίπεδα διαθεσιμότητας οξυγόνου για το σχηματισμό. Κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία στο κυβικό σύστημα, σχηματίζοντας τετράεδρα και οκτάεδρα. Πιο συγκεκριμένα, έχει δομή αντίστροφου σπινέλιου με ιόντα O^{2-} να σχηματίζουν ένα κυβικό πλέγμα, και κατιόντα σιδήρου να καταλαμβάνουν τις θέσεις στο διάκενο. Τα μισά από τα κατιόντα Fe^{3+} καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις, ενώ τα υπόλοιπα μαζί με τα κατιόντα Fe^{2+}

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Α.Π.Θ

καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις. Έχει χρώμα σιδηρόμαυρο, μεταλλική λάμψη και έχει σκληρότητα 5,5-6,6 της κλίμακας Moh (εικόνα 16) [19].

Εικόνα 16. Ορυκτό μαγνητίτη (Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite)

Η θερμοκρασία Curie του μαγνητίτη παρατηρείται στα 850K. Κάτω από τη θερμοκρασία Curie, ενεργοποιούνται οι μαγνητικές ροπές στις τετραεδρικές θέσεις που καταλαμβάνονται από κατιόντα τρισθενούς σιδήρου, τα οποία ευθυγραμμίζονται σιδηρομαγνητικά, ενώ στις οκταεδρικές τοποθεσίες που καταλαμβάνονται από τρισθενή και δισθενή κατιόντα σιδήρου, ευθυγραμμίζονται αντίθετα (αντισιδηρομαγνητικά) εξουδετερώνοντας το ένα το άλλο. Ο συνδιασμός αυτών των συμπεριφορών προκαλεί τον σιδηρομαγνητισμό. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι θερμικές διακυμάνσεις καταστρέφουν τη σιδηρομαγνητική ευθυγράμμιση του τετραεδρικού πλέγματος, μειώνοντας έτσι τη σιδηρομαγνητική ισχύ του συστήματος. Όταν η θερμοκρασία Curie επιτευχθεί, ο καθαρός μαγνητισμός καθίσταται μηδενικός και παρατηρείται υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά[20].

2.3 Νανοσωματίδια Μαγνητίτη (Fe_3O_4)

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη εμφανίζουν διαστάσεις 1-100nm. Ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο σωματιδίων, σε συνδιασμό με τις μαγνητικές ιδιότητες που παρουσιάζουν (Εικόνα 17), έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον σε πολλούς τομείς, όπως σε μαγνητικές συσκευές αποθήκευσης, καταλύτες, αισθητήρες, υπερπαραμαγνητική ραδιομετρία (SPMR) κ.α. Βέβαια, οι επιτυχημένες εφαρμογές των νανοσωματιδίων μαγνητίτη εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος, καθώς επίσης και τις επιφανειακές ιδιότητές τους. Το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων αποτελούν δύο παραμέτρους κλειδιά για τον καθορισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων των σωματιδίων[21].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Εικόνα 17. Νανοσωματίδια μαγνητίτη Fe_3O_4. Αριστερά: σε διασπορά. Δεξιά: ελκόμενα από μαγνητικό πεδίο. (Πηγή: Niluka M. D., Int.J. Mol. Sci, 2015, 16(10),23482-23516)

Για το σχηματισμό ελεγχόμενου μεγέθους κρυστάλλων, λαμβάνονται υπόψην διάφοροι παράμετροι όπως η μέθοδος σύνθεσης, η επιφανειοδραστική ουσία, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, η ρύθμιση του pH ή ο χρόνος[21]. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου έχει επιτευχθεί με διάφορους τρόπους όπως με τη μέθοδο συγκαταβύθισης, τη μέθοδο solg-gel, με θερμική αποσύνθεση, με υδροθερμική σύνθεση, με μικρογαλακτώματα, με ηλεκτροχημική αντίδραση, με τεχνικές πυρόλυσης με λέιζερ κ.α[22].

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη είναι η μέθοδος συγκαταβύθισης. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την ανάμιξη δισθενών και τρισθενών αλάτων σιδήρου σε αναλογία 1:2, σε αλκαλικό περιβάλλον. Το μέγεθος και σχήμα των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από τον τύπο του αρχικού άλατος, την αναλογία τους, τη θερμοκρασία της αντίδρασης και το pH[22].

Η μέθοδος μικρογαλακτώματων περιλαμβάνει ένα θερμοδυναμικά σταθερό ισοτροπικό διάλυμα δύο μη αναμίξιμων φάσεων (νερό και λάδι) υπό την παρουσία μιας επιφανειοδραστικής ουσίας. Τα επιφανειοδραστικά μόρια σχηματίζουν μια μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια μεταξύ ελαίου και ύδατους, έχοντας μια υδρόφοβη ουρά και μία υδρόφιλη κεφαλή. Ωστόσο, παρά την παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών, η συσσωμάτωση των παραγόμενων νανοσωματιδίων χρειάζεται συνήθως αρκετές διαδικασίες πλύσης και περαιτέρω επεξεργασίες σταθεροποίησης[22].

Ως εναλλακτική μέθοδος, η υδροθερμική σύνθεση περιλαμβάνει διάφορες υγροχημικές τεχνικές κρυστάλλωσης ουσίας σε σφραγισμένο δοχείο από υδατικό διάλυμα υψηλής θερμοκρασίας (στην περιοχή από 130 έως 250 ° C) προς υψηλή πίεση ατμών (στην περιοχή από 0,3 έως 4MPa). Αυτή η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί και για την ανάπτυξη σωματιδίου μονού κρυστάλλου, και οι κόκκοι που σχηματίζονται ενδεχομένως έχουν καλύτερη κρυσταλλικότητα από εκείνους από άλλες διεργασίες. Έτσι, η υδροθερμική σύνθεση είναι κατάλληλη για τη σύνθεση εξαιρετικά κρυσταλλικών νανοσωματιδίων[22].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

Τα μαγνητικά υλικά τείνουν να προκαλούν συσσωματώματα και κατακρυμνήσεις εξαιτίας των ισχυρών μαγνητικών έλξεων διπόλου-διπόλου μεταξύ των σωματιδίων, σε συνδιασμό με τις ενδοσωματιδιακές van der Waals έλξεις και την εγγενώς μεγάλη επιφανειακή τους ενέργεια (> 100 dyn/cm). Επομένως, είναι σημαντική η χρήση κάποιων παραγόντων επικάλυψης, όπως είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες ή κάποιες επικαλύψεις με ειδικές λειτουργικές ομάδες, για τη βελτιστοποίηση των σωματιδίων, την αποτροπή της καθίζησης και την απόκτηση καλύτερων επιφανειακών ιδιοτήτων[21,23,24].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

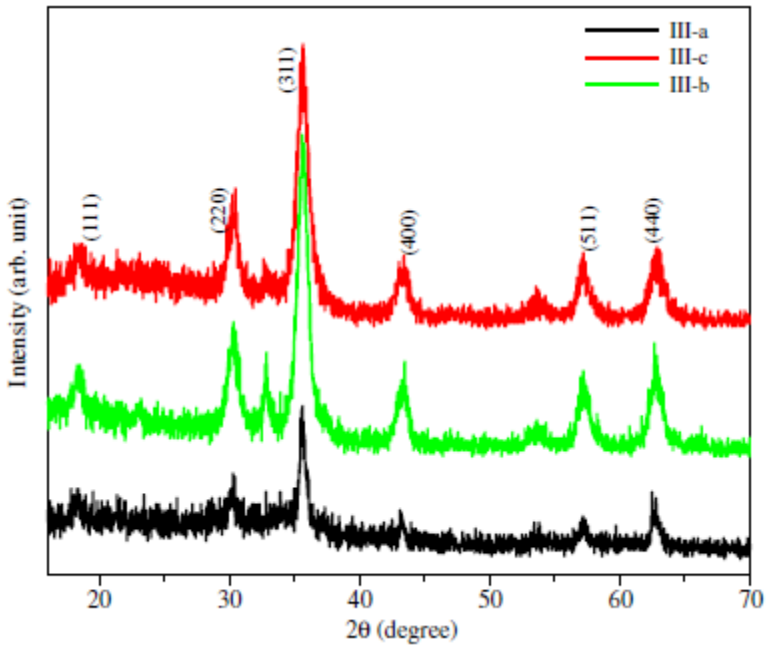
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

3.1.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου μελετήθηκαν διάφορες πειραματικές πορείες. Σε μια από αυτές[25], εξετάστηκαν τρόποι για να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία της συγκαταβύθισης για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου, μελετώντας την εξάρτησή της από το pH. Ως αρχικά αντιδραστήρια, χρησιμοποιήθηκαν χλωριούχα άλατα σιδήρου ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$) και μερκαπτοαιθανόλη, σε pH=11, και με την προσθήκη αμμωνίας σχηματίστηκε μαύρο ίζημα. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων χ (XRD) ταυτοποίησε την ύπαρξη νανοσωματιδίων Fe_3O_4 χωρίς προσμίξεις (Εικόνα 18). Οι συνθήκες pH και τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.



Εικόνα 18. XRD-ανάλυση οξειδίου σιδήρου (Πηγή: A.P.A. Faiyas et al. 2009).

Sample	pH Values	Mercaptoethanol (mM)	Chemical phase	Particles size (nm)
Sample I	6	Nil	ε-Fe_2O_3	14.25
Sample II-a	6	Nil	ε-Fe_2O_3	22.1
Sample II-b	9	Nil	ε-Fe_2O_3	19.3
Sample III-a	11	Nil	c-Fe_3O_4	15.03
Sample III-b	11	1 mM	c-Fe_3O_4	9.02
Sample III-c	11	5 mM	c-Fe_3O_4	8.02

Πίνακας 2. Συνθήκες pH και προϊόντα που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές του A.P.A. Faiyas et al.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

Σε άλλη μελέτη [26], εξετάστηκε η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου χρησιμοποιώντας διαφορετικούς βασικούς διαλύτες (BOH , όπου B= Na^+, K^+ ή $(C_2H_5)_4N^+$), με γρήγορη (F) η αργή (S) προσθήκη, σε θερμοκρασία δωματίου. Ως αρχικά αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ και το τελικό pH ήταν κυρίως βασικό, μεταξύ 9.4 - 12.60 (Πίνακας 3). Τα τελικά προϊόντα αναλύθηκαν με XRD και BET και απέδωσαν σε νανοσωματίδια οξειδίου σιδήρου με διάμετρο 6,5nm-11,5nm (Πίνακας 4).

Sample	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (mol)	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (mol)	BOH (mol)	Final pH
S1	0.02	0.01	0.08 (NaOH) **	10.34
S2	0.02	0.01	0.085 (NaOH)	11.94
S3	0.02	0.01	0.09 (NaOH)	12.08
S4	0.02	0.01	0.095 (NaOH)	12.20
S5	0.02	0.01	0.1 (NaOH)	12.60
$F1_{Na}$	0.02	0.01	0.08 (NaOH) **	9.4
$F3_{Na}$	0.02	0.01	0.09 (NaOH)	10.7
$F5_{Na}$	0.02	0.01	0.1 (NaOH)	11.8
$F3_{K}$	0.02	0.01	0.09 (KOH)	–
$F3_{TEA}$	0.02	0.01	0.09 (TEAOH)	–
* $F3_{TEA}$	0.02	0.01	0.09 (TEAOH)	–

Πίνακας 3. Πειραματικές παράμετροι των δειγμάτων της M. C. Mascolo et al.

Sample	Size (nm)		Specific surface area (m^2/g)	Specific surface area (m^2/g)	Interface area (m^2/g)	Ms(emu/g)
	XRD	BET	XRD	BET	$(S_{XRD}-S_{BET})/2$	
S1	11.5	12.9	100.7	89.4	5.6	75.3
S2	11.2	12.4	103.4	93.3	5.1	71.6
S3	11.0	12.0	105.3	97.1	4.1	69.8
S4	10.9	11.8	106.3	97.8	4.3	69.4
S5	10.7	11.6	108.3	99.4	4.5	68.3
$F1_{Na}$	10.2	11.8	113.6	98.1	7.7	64.8
$F3_{Na}$	9.1	10.0	127.0	109.0	9.0	58.1
$F5_{Na}$	8. 2	8.9	141.3	130.0	5.6	54.1
$F3_{K}$	7.1	7.6	163.1	152.4	5.3	53.6
$F3_{TEA}$	6.5	6.9	178.2	167.9	5.1	52.3

Πίνακας 4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού XRD και BET των δειγμάτων της M. C. Mascolo et al.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

3.1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μελέτης γεωτρητικών ρευστών

Η παρακολούθηση και ο έλεγχος των ρεολογικών ιδιοτήτων των γεωτρητικών ρευστών, αποτελεί αναπόσπαστο μέρος των διαδικασιών για μια επιτυχημένη γεώτρηση υδρογονανθράκων. Η καλή πρόβλεψη των ζημιών λόγω τριβής, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ακριβή γνώση της ρεολογίας του ρευστού γεώτρησης. Καθώς τα ρευστά μετακινούνται μέσα στη γεώτρηση, το ρεολογικό τους προφίλ υφίσταται σημαντικές αλλαγές. Ο συνδυασμός της επίδρασης της θερμοκρασίας, της πίεσης, του χρόνου και του ρυθμού διάτμησης, καθιστά τον χαρακτηρισμό και τον έλεγχο των ρευστών ένα πολύπλοκο έργο. Για το λόγο αυτό, πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη συμπεριφορά του μπεντονίτη σε συνδυασμό με τη νανοτεχνολογία, με στόχο τη βελτίωση της απώλειας γεωτρητικών ρευστών, της αύξησης της θερμοκρασίας, της σταθερότητας των πλευρικών σχηματισμών και της γεώτρησης[27].

Για παράδειγμα, μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes) (MWCNT) με πολλαπλά τοιχώματα και νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου (SiO_2), ως πρόσθετα γεωτρητικών ρευστών[28], με στόχο τη βελτίωση ρεολογικών χαρακτηριστικών και χαρακτηριστικών διήθησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη MWCNT και νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου, βελτίωσε τις ρεολογικές ιδιότητες αυξάνοντας την τάση διολίσθησης (yield stress) κατά 20%, σε σύγκριση με τον απλό μπεντονίτη. Επιπλέον διαπίστωσαν ότι η μέγιστη μείωση της απώλειας ρευστού επιτεύχθηκε με την προσθήκη 0,00285%wt (0.01 ppb) νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου και MWCNT.

Σε άλλη έρευνα [29], εξετάστηκε η ρεολογία νανορευστού με προσθήκη οξειδίου του πυριτίου (SiO2) (1% και 2%), διεσπαρμένο σε πετρέλαιο (oil- SiO2), σε συνθήκες HP/HT. Παρατηρήθηκε ότι τα συγκεκριμένα νανορευστά εμφάνισαν μη Νευτώνεια χαρακτηριστικά σε αυξημένες πιέσεις και θερμοκρασίες. Οι τιμές του ιξώδους αυξήθηκαν με την αύξηση της συγκέντρωσης σε νανοσωματίδια, αλλά αύξηση ιξώδους σημειώθηκε και σε υψηλότερες πιέσης. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 100 ° C, εμφανίστηκε μείωση του ιξώδους, ενώ το πιο κατάλληλο ρεολογικό μοντέλο ήταν το Power Law.

Σε μια διαφορετική μελέτη [30] εξετάστηκε η επίδραση προσθήκης εμπορικών νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου, σε συγκεντρώσεις 0,5% και 5%wt, στα ρεολογικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη. Επιπλέον, εξετάστηκε και η επίδραση μεγέθους των προστιθέμενων σωματιδίων, χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια διαμέτρου 3nm και 30nm, σε αιωρήματα μπεντονίτη συγκέντρωσης 0,5%wt. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και η τάση διολίσθησης που προέκυψε από κάθε δείγμα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων σιδήρου, αλλά και η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, απέδιδε σε αύξηση του ιξώδους και της τάσης διολίσθησης.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλο
Α.Π.Θ

Fluids samples	Yield stress (Pa)
5wt% bentonite	1.27
0.5wt% iron oxide (30nm) + 5wt% bentonite	1.80
5wt% iron oxide (30nm) + 5wt% bentonite	7.67
0.5wt% iron oxide (3nm) + 5wt% bentonite	3.33
5wt% iron oxide (3nm) + 5wt% bentonite	36.89

Πίνακας 5. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και οι τάσεις διολίσθησής τους, κατά την έρευνα των Youngsoo J. et al., 2011.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

3.2.1 Ανασκόπηση των πειραμάτων που προηγήθηκαν

Η παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκε σε συνέχεια των πειραμάτων που έγιναν στο παρελθόν, από την ερευνητική ομάδα (Z. Vryzas et al, 2015-2018), τα οποία στόχευαν στη μελέτη της συμπεριφοράς των «έξυπνων» γεωτρητικών ρευστών με την προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου σε αιωρήματα μπεντονίτη.

Η πρόκληση γεννήθηκε παρατηρώντας την εξαιρετική ρεολογική συμπεριφορά του μπεντονίτη, και στον τρόπο βελτίωσης άλλων παραμέτρων του (πχ. σταθεροποίηση τοιχωμάτων γεώτρησης), ώστε να μπορεί να ανταποκριθεί στις δυσμενείς υπεδάφιες συνθήκες, με τον πιο οικονομικό αλλά και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Στα πειράματα που αναφέρονται παρακάτω, χρησιμοποιήθηκαν και νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν αποκλειστικά για αυτήν την έρευνα, με τη μέθοδο συγκαταβύθισης[31]. Για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων, ακολούθησε επικάλυψη με κάποιες σταθεροποιητικές ενώσεις, όπως το κιτρικό οξύ. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η μορφολογική επίδραση των επικαλυμένων νανοσωματιδίων στα φύλλα του μπεντονίτη, συγκριτικά με άλλα υλικά (πχ νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου ή αλλιώς νανοσίλικα), αναλύοντας τα δείγματα του μπεντονίτη, με νανοσωματιδία ή χωρίς, με περίθλαση ακτίνων X (XRD), φυσική ρόφηση αζώτου, φασματοσκοπία FTIR και TEM.

Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν ότι το νανορευστό του μπεντονίτη παρουσιάζει πιο επιτυχημένη αποκόλληση των φύλλων του όταν υπάρχουν νανοσωματίδια μαγνητίτη επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ, σε αντίθεση με τα μη επικαλυμμένα. Επιπλέον, η νανοσίλικα δημιουργεί ένα δίκτυο και αποκολλάει τα φύλλα, όχι λόγω της σύνδεσης μαζί τους, αλλά λόγω των απωστικών δυνάμεων Coulomb. Το γεγονός αυτό, εξηγεί ότι δεν προτιμάται να προστεθεί στα γεωτρητικά ρευστά, καθώς μειώνει το ιξώδες τους.

Στα πειράματα όλων των πειραματικών μετρήσεων[5,15], πραγματοποιήθηκε η ίδια πορεία (κατά API), με στόχο την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων:

(1) όλες οι ρεολογικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μια μέρα μετά την προετοιμασία των δειγμάτων,

(2) πριν από κάθε μέτρηση το δείγμα αναδευόταν στο Hamilton Beach Mixer για 5 λεπτά, ώστε να αποκτήσει την ίδια ιστορία διάτμησης (shear history) και

(3) τα δεδομένα λήφθηκαν με χρήση κυλινδρικού ιξωδόμετρου τύπου Couette (Grace M3600) και με σταθερές ταχύτητες 600, 300, 200, 100, 60, 30, 6, 3rpm, οι οποίες αποδίδουν σε νευτωνικοούς ρυθμούς διάτμησης 1021.38, 510.67, 340.46, 170.23, 102.14, 51.069, 10.21, 5.11s^{-1}.

Αρχικά, όλα τα ρεολογικά δεδομένα που λήφθηκαν, συμφωνούσαν με το μοντέλο Herschel-Bulkley (HB),

$$\tau = \tau_{HB} + K\,\dot{\gamma}^{n}$$

τ = διατμητική τάση (lb/100ft^2 ή Pa)

$\dot{\gamma}$ = ρυθμός διάτμησης (s^{-1})

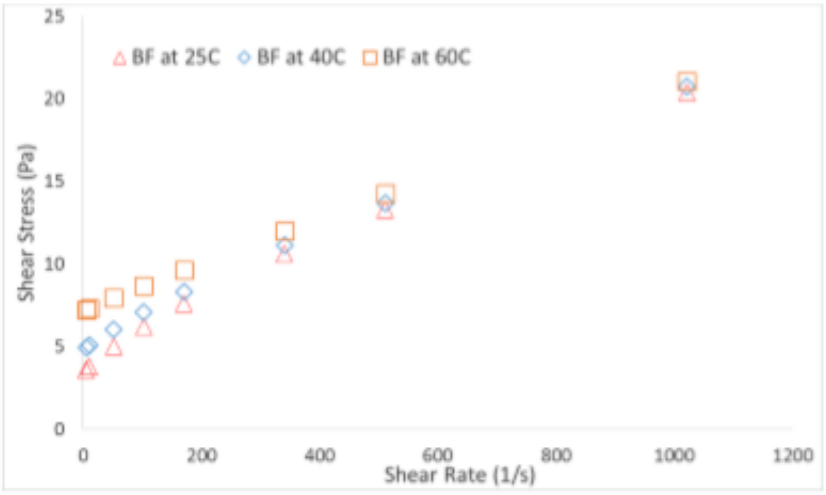
τ_{HB} = HB τάση διολίσθησης (yield stress - lb/100ft^2 ή Pa)

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

K = δείκτης σταθερότητας ρευστών (fluid consistency index – $lb*s^n/100ft^2$ ή $Pa*s^n$)
n = δείκτης συμπεριφοράς ρευστών (fluid behavior index – αδιάστατο μέγεθος)

Όσον αφορά τη μελέτη στην επίδραση της θερμοκρασίας στη ρεολογία των καθαρών αιωρημάτων μπεντονίτη, πραγματοποιήθηκαν ρεολογικές μετρήσεις σε 3 δείγματα για 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (στους 25, 40 και 60°C). Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων έδειξαν ότι η διατμητική τάση αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, και σχεδόν διπλασιάζεται σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, η επίδραση της θερμοκρασίας μειώνεται, προκαλώντας τις διατμητικές τάσεις να συγκλίνουν σε κοντινές τιμές (Διάγραμμα 1). Επίσης, από τις ρεολογικές παράμετροι που υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας το μοντέλο HB, η τάση διολίσθησης (yield stress) και ο δείκτης συμπεριφοράς ρευστών (n) αυξήθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αντίθετα, ο δείκτης σταθερότητας ρευστών (K), μειώθηκε (Πίνακας 6).



Διάγραμμα 1.Ρεογράμματα δειγμάτων μπεντονίτη σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 40 και 60°C) (Z.Vryzas et al, 2017).

	Herschel-Bulkley Model				
Temperature (°C)	τ_{HB} (Pa)	K (Pa·s^n)	n	R^2	$\sum Q^2$ (Pa)^2
25	3.31	0.081	0.772	0.9999	0.89
40	4.76	0.048	0.839	0.9998	0.65
60	7.15	0.019	0.961	0.9984	0.73

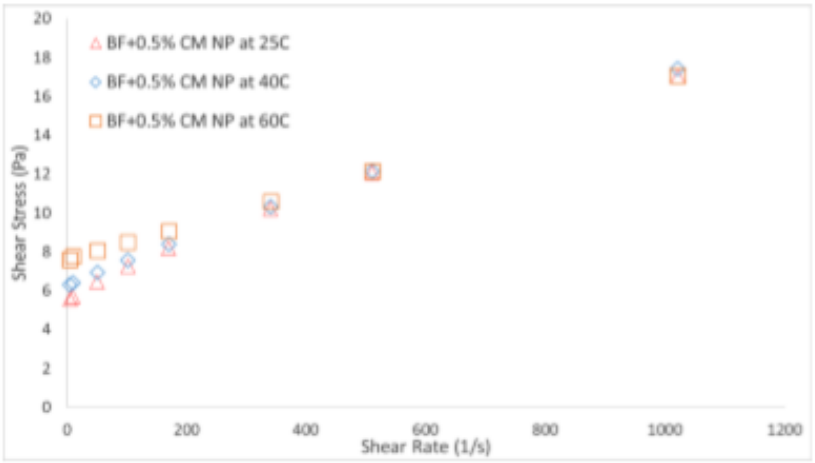
Πίνακας 6. Ρεολογικές παράμετροι αιωρημάτων μπεντονίτη των δειγμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες, υπολογισμένες με το μοντέλο HB (Z.Vryzas et al, 2017).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Σχολή Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

Συγκριτικά, για την μελέτη της επίδρασης νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου στη θερμοκρασία, παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, δείγματα αιωρημάτων μπεντονίτη με προσθήκη εμπορικών (C NPs), αλλά και με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου αποκλειστικά σχεδιασμένα για αυτήν την εφαρμογή (CM NPs), σε συγκέντρωση 0,5%wt. Τα ρεογράμματα των αποτελεσμάτων εμφανίζονται στο Διάγραμμα 2 και στο Διάγραμμα 3. Οι ρεολογικές παράμετροι υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας το μοντέλο HB (Πίνακας 7 και Πίνακας 8).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα δείγματα με την προσθήκη εμπορικών νανοσωματιδίων, αποκλίνουν αισθητά περισσότερο από τη συμπεριφορά του καθαρού μπεντονίτη. Αντίθετα, τα δείγματα με την προσθήκη νανοσωματιδίων αποκλειστικά σχεδιασμένων για αυτήν την εφαρμογή, βαδίζουν πιο κοντά στην συμπεριφορά του καθαρού μπεντονίτη, ειδικά σε αυξημένους ρυθμούς διάτμησης.



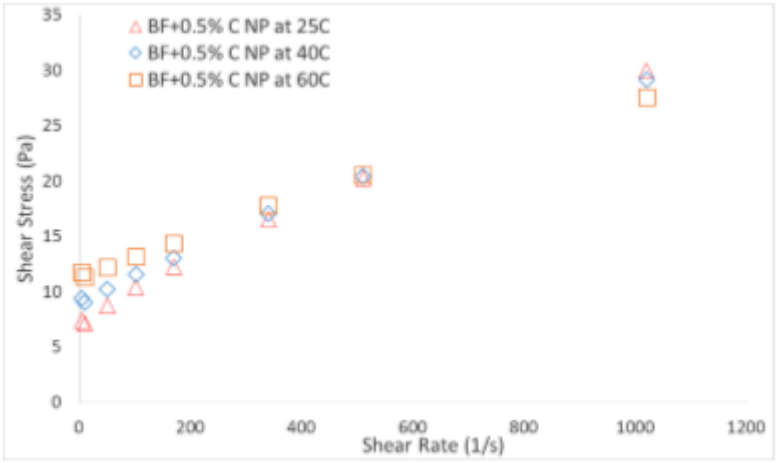
Διάγραμμα 2. Ρεογράμματα δειγμάτων μπεντονίτη με CM νανοσωματίδια 0.5wt% σε διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 40 και 60°C) (Z.Vryzas et al, 2017).

	Herschel-Bulkley Model				
Temperature (°C)	τ_{HB} (Pa)	K (Pa·s^n)	n	R^2	$\sum Q^2$ (Pa)^2
25	5.39	0.045	0.799	0.9996	0.31
40	6.22	0.019	0.919	0.9989	1.26
60	7.55	0.012	0.946	0.9991	0.18

Πίνακας 7. Ρεολογικές HB παράμετροι δειγμάτων μπεντονίτη με CM νανοσωματίδια 0.5wt% σε διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 40 και 60°C) (Z.Vryzas et al, 2017).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑ
Τμήμα Γεω
Α.Π.Θ



Διάγραμμα 3. Ρεογράμματα δειγμάτων μπεντονίτη με C νανοσωματίδια 0.5wt% σε διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 40 και 60°C) (Z.Vryzas et al, 2017).

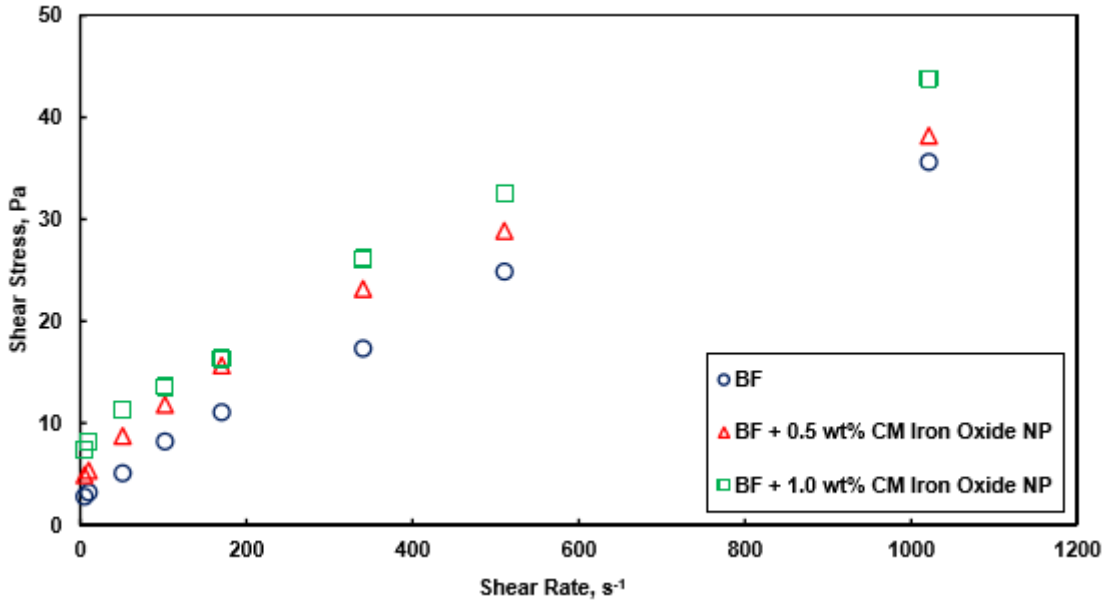
	Herschel-Bulkley Model				
Temperature (°C)	τ_{HB} (Pa)	K (Pa-s^n)	n	R^2	$\sum Q^2$ (Pa)^2
25	6.28	0.098	0.791	0.9997	0.30
40	8.59	0.056	0.852	0.9994	0.64
60	11.0	0.037	0.884	0.9985	1.03

Πίνακας 8. Ρεολογικές HB παράμετροι δειγμάτων μπεντονίτη με C νανοσωματίδια 0.5wt% σε διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 40 και 60°C) (Z.Vryzas et al, 2017).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Συμπληρωματικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά των ρευστών με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου αποκλειστικά σχεδιασμένων για αυτήν την εφαρμογή, σε δύο συγκεντρώσεις (0,5% και 1%wt). Τα ρεογράμματα, καθώς επίσης και οι HB παράμετροι που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4 και στον Πίνακα 9, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση σε νανοσωματίδια, μεταβάλλονται τα ρεολογικά χαρακτηριστικά σε μεγάλο βαθμό. Επομένως, το δείγμα με νανοσωματίδια (αποκλειστικά παρασκευασμένα για τη συγκεκριμένη έρευνα) οξειδίου σιδήρου σε συγκέντρωση 0,5%wt έχει πιο επιθυμητά αποτελέσματα, ώστε να προχωρήσει σε ανάλυση λοιπών ιδιοτήτων ως πρόσθετο γεωτρητικού ρευστού με βάση τον μπεντονίτη.



Διάγραμμα 4. Ρεογράμματα δειγμάτων μπεντονίτη με συγκεντρώσεις οξειδίων σιδήρου (0, 0,5 και 1,0wt%) (Z.Vryzas et al, 2017).

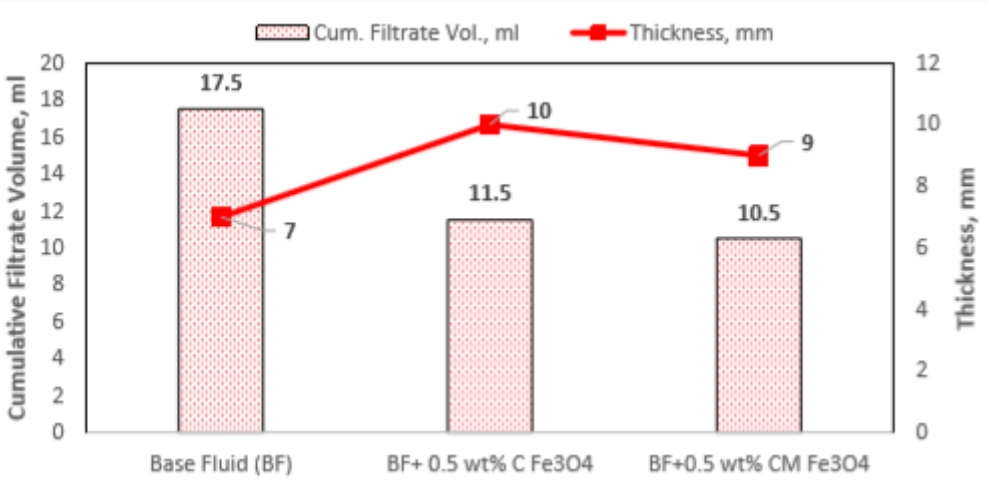
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ
Τμήμα
Α

Fluid	Herschel-Bulkley Model				
	T_y (Pa)	K (Pa·s^n)	n	R^2	$\sum Q^2$ (Pa)^2
BF	1.40	0.296	0.688	0.9973	5.26
BF + 0.5% CM Fe_3O_4 NP	2.16	0.866	0.541	0.9975	5.02
BF + 1.0% CM Fe_3O_4 NP	5.60	0.473	0.637	0.9958	9.96

Πίνακας 9. Ρεολογικές παράμετροι μοντέλου Herschel-Bulkley δειγμάτων μπεντονίτη με συγκεντρώσεις οξειδίων σιδήρου (0, 0.5 και 1.0wt%) (Z.Vryzas et al, 2017).

Συνεχίζοντας την έρευνα, μελετήθηκε και η συμπεριφορά των ρευστών σε πραγματικές υπεδάφιες συνθήκες (HP/HT) χρησιμοποιώντας τη φιλτρόπρεσα HT/HP OFITE σε διαφορική πίεση 21bar, εφαρμόζοντας τις διαδικασίες κατά API. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα καθαρού μπεντονίτη (Base Fluid) και σε αιωρήματα μπεντονίτη με προσθήκη 0.5wt% εμπορικών (commercial) νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου (C-NPs) και 0.5wt% νανοσωματιδία οξειδίου σιδήρου αποκλειστικά φτιαγμένα (custom-made) για αυτήν την εφαρμογή. Τα αποτελέσματα των ρεολογικών μετρήσεων παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 19. Το συνολικό πάχος του διηθήματος (cumulative filtrate vol) και το πάχος του filter cake των δειγμάτων μπεντονίτη με C-NPs και CM-NPs 0.5wt% σε σύγκριση με τον καθαρό μπεντονίτη σε συνθήκες HP/HT (Z.Vryzas et al, 2017).

Τα αποτελέσματα του φιλτραρίσματος έδειξαν ότι η προσθήκη και των δύο τύπων νανοσωματιδίων (commercial και custom made) απέδωσαν σε μια επιθυμητή μείωση του τελικού όγκου (fluid loss reduction) σε σχέση με τον καθαρό μπεντονίτη (Εικόνα 19). Η εξαιρετική απόδοση φιλτραρίσματος με την προσθήκη νανοσωματιδίων, μπορεί να

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

αποδοθεί στο γεγονός ότι τα Fe_3O_4 NPs μετατοπίζουν και αντικαθιστούν τα διαχωρισμένα κατιόντα Na^+ σε συνθήκες HP/HT και έτσι σχηματίζεται ένα ισχυρότερο δίκτυο σωματιδίων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά (improved filter cake). Επομένως, δίνεται η δυνατότητα στον μπεντονίτη να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωμένο γεωτρητικό ρευστό για συνθήκες HP/HT, αν αναμιχθεί με τον σωστό τύπο νανοσωματιδίων.

3.2.2 Στόχοι παρούσας έρευνας

Συνεχίζοντας, μετά από τα αποτελέσματα των ερευνών που αναφέρθηκαν, κρίθηκε αναγκαίο να εξεταστεί η σύνθεση πιο σταθερών νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου, και στη συνέχεια να μελετηθούν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους σε αιωρήματα μπεντονίτη. Όπως προαναφέρθηκε, ο μπεντονίτης φέρει ένα εξαιρετικό ρεολογικό προφίλ. Επομένως, στόχος της παρούσας εργασίας είναι η δημιουργία σταθερών νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου, και η προσθήκη τους σε αιωρήματα μπεντονιτών, χωρίς να μεταβάλλονται τα επιθυμητά ρεολογικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη.

Συνοψίζοντας, η παρούσα έρευνα απαρτίζεται από τις εξής επιμέρους εργασίες:

- Η μελέτη και η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης
- Η μελέτη και η επιλογή των επιφανειοδραστικών ενώσεων για την επικάλυψη των συντιθέμενων νανοσωματιδίων.
- Η επικάλυψη των σωματιδίων με της επιλεγμένες οργανικές ενώσεις.
- Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών με ανάλυση ακτίνων χ (XRD), φυσική ρόφηση αζώτου (BET) και φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR).
- Η παρασκευή αιωρημάτων μπεντονίτη 7%wt.
- Η προσθήκη των νανοσωματιδίων με όλες τις επικαλύψεις, σε τρεις συγκεντρώσεις 0,2%, 0,5% και 1,0%wt.
- Οι ρεολογικές μετρήσεις των δειγμάτων, σε κάθε συγκέντρωση νανοσωματιδίων, μετρώντας τη διατμητική τάση (shear strss) σαν συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης (shear rate).
- Η εξαγωγή και η ερμηνεία των ρεογραμμάτων κάθε μέτρησης.

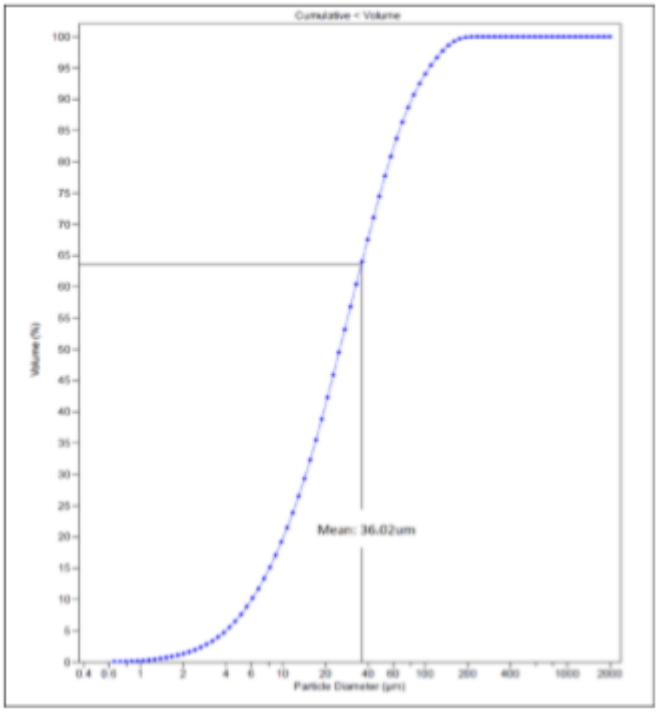
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Υλικά και Μέθοδοι

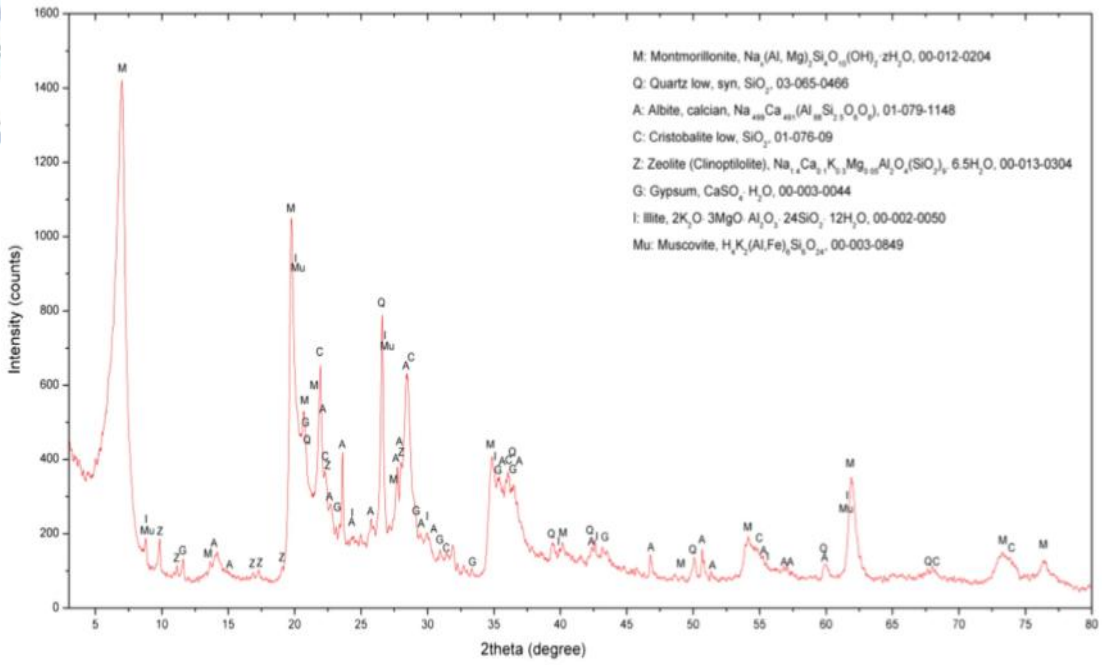
Ο μπεντονίτης Wyoming Na^+ Bentonite (Aquagel-Gold Seal) αγοράστηκε από την Halliburton σε μορφή σκόνης. Έχει σχετικό ειδικό βάρος 2,6 και δεν περιέχει πολυμερή πρόσθετα. Βρίσκεται σε εύρος pH=8-10 και το μέσο μέγεθος σωματιδίων του είναι 50-68μm, όπως προσδιορίστηκε με ανάλυση κοσκίνου (Εικόνα 20). Με ανάλυση X-Ray Diffraction (XRD) (Πίνακας 10) (Εικόνα 21) και X-Ray Fluorescence(XRF), προσδιορίστηκαν τα ορυκτολογικά συστατικά του, με κύριο συστατικό τον μοντμοριλλονίτη νατρίου. Περιέχονται επίσης σε μικρότερα ποσοστά ιλλίτης, μουσκοβίτης, χαλαζίας, κρυστοβαλίτης, πλαγιόκλαστο, γύψος και κλινοπτιλόλιθος ζεόλιθος.



Εικόνα 20. Ανάλυση μεγέθους σωματιδίου (PSA) Na+ Bentonite.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη



Εικόνα 21. Ανάλυση X-Ray Diffraction Na+ Bentonite.

Oxides	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	SO_3	K_{2O}	TiO_2
Concentration, wt%	65.30	20.30	5.75	2.38	2.24	1.30	1.16	0.66	0.23

Πίνακας 6. Στοιχειακή ανάλυση X-Ray Diffraction.

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, αγοράστηκαν από τη Merck τετραένυδρος χλωριούχος σίδηρος (Mr= 198,83 g / mol), εξαϋδρικός χλωριούχος σίδηρος (Mr = 270,33 g / mol), λωρικό οξύ (Mr = 200,32 g / mol) και μαλεϊκό οξύ (17,031 g / mol). Επίσης, το ολεϊκό οξύ (Mr = 282,47 g / mol) αγοράστηκε από τη Sigma Aldrich και το διϋδροοξαλικό οξύ (Mr = 126,07 g / mol) από την Lach-Ner. Ενώ, το κιτρικό οξύ (Mr = 210,14 g / mol) και η δεξτράνη T10 (Mr = 10000 g/ mol) αγοράστηκαν από τη Mallinckrodt και Pharmacosmos, αντίστοιχα. Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ανόργανων Υλικών του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), ενώ η παρασκευή και οι ρεολογικές μετρήσεις των δειγμάτων μπεντονίτη, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΑΠΘ.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

4.2 Πειραματική Διαδικασία

4.2.1 Σύνθεση και Επικάλυψη Νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματιδία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης (co-precipitation). Αυτή η μέθοδος υγρής χημείας βασίζεται στην αντίδραση υδατικών διαλυμάτων σιδηρούχων και σιδηρικών αλάτων με αμμωνία:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (1)$$

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής[32]: αρχικά σε διάλυμα αμμωνίας (25%) και υπό ατμόσφαιρα αζώτου, προστίθενται σταγονομετρικά στοιχειομετρικές ποσότητες των αλάτων ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$ και $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) διαλυμένων σε διπλά απεσταγμένο νερό, υπό συνεχή μηχανική ανάδευση. Παρατηρείται ο σχηματισμός ενός μαύρου ιζήματος (νανοσωματίδια οξειδίου σιδήρου). Το διάλυμα αφήνεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου και μηχανική ανάδευση για 30 λεπτά. Το οξείδιο του σιδήρου είναι παραμαγνητικό υλικό, επομένως και τα νανοσωματίδια μετατοπίζονται εάν βρεθούν σε μαγνητικό πεδίο[25]. Έτσι, για τον καθαρισμό των νανοσωματιδίων, εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο για την αύξηση του ρυθμού καθίζησης των σωματιδίων, και πραγματοποιούνται εκπλύσεις με διπλά απεσταγμένο νερό. Παράλληλα, γίνονται μετρήσεις του pH, και οι εκπλύσεις συνεχίζονται μέχρι το pH από 11 να γίνει περίπου 8[25].

Πριν από την προσθήκη κάθε επιφανειακής κάλυψης, το διάλυμα των γυμνών νανοσωματιδίων προετοιμάζεται με 30 λεπτά σε υπέρηχο, 15 λεπτά σε ισχυρή μηχανική ανάδευση και στο τέλος, ελέγχεται το pH να είναι περίπου 8. Στον Πίνακα 11, παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την επικάλυψη των νανοσωματιδίων.

No.	Αντιδραστήριο Επικάλυψης
1	Κιτρικό οξύ
2	Οξαλικό οξύ
3	Δεξτράνη
4	Μαλεϊκό οξύ
5	Λωρικό οξύ
6	Ολεϊκό οξύ
7	APTES

Πίνακας 7. Συγκεντρωτικός πίνακας με τις ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την επικάλυψη των νανοσωματιδίων μαγνητίτη.

Ανάλογα με τις ιδιότητες των αντιδραστηρίων χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές πειραματικές πορείες. Για παράδειγμα, η δεξτράνη διαλύεται σε διάλυμα NaOH 0.5M, ενώ

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Α.Π.Θ

τα λιπαρά οξέα χρειάζονται οργανικό διαλύτη. Έτσι, προκύπτουν οι εξής πειραματικές διαδικασίες επικάλυψης:

[1] Προσθήκη κιτρικού/οξαλικού/μαλεϊκού οξέος [33]

Μετά την ισχυρή ανάδευση και τον έλεγχο του pH προστίθεται σταγονομετρικά (επί 5-6 λεπτά) το κιτρικό/οξαλικό/μαλεϊκό οξύ με αναλογία (νανοσωματίδια μαγνητίτη:οξύ επικάλυψης) 5:2. Έπειτα, το διάλυμα αφήνεται υπό μηχανική ανάδευση για 30 λεπτά και ελέγχεται το pH (~2). Ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός και εκπλύσεις με διπλά απιονισμένο νερό, ελέγχοντας κάθε φορά το pH. Στόχος είναι το pH, από όξινο, να φτάσει κοντά στο 7.

[2] Προσθήκη επικάλυψης Δεξτράνης

Πριν την προσθήκη δεξτράνης ως επικάλυψη των νανοσωματιδίων, πρώτα διαλύεται ποσότητα δεξτράνης, σε αναλογία (μαγνητίτη:δεξτράνη) 3:1, σε NaOH (0,5M) [34]. Στη συνέχεια, προστίθεται στο διάλυμα των νανοσωματιδίων σταγονομετρικά (επί 5-10 λεπτά) υπό ανάδευση. Αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα και ακολουθούν εκπλύσεις με διπλά απεσταγμένο νερό και έλεγχος του pH. Το pH στην περίπτωση της δεξτράνης παραμένει βασικό (~8-9), λόγω περίσσειας NaOH.

[3] Προσθήκη επικάλυψης Λωρικού/Ολεϊκού οξέος

Το λωρικό και το ολεϊκό οξύ, όπως και τα περισσότερα λιπαρά οξέα, δεν διαλύονται στο νερό σε θερμοκρασία δωματίου. Μάλιστα, σε βασικό διάλυμα (πχ. Αμμωνίας) προκαλούν σαπωνοποίηση. Επομένως, για να αποφευχθούν τέτοιου είδους προβλήματα, για τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκε οργανικός διαλύτης MeOH. Έτσι, μετά την προετοιμασία του διαλύματος των γυμνών νανοσωματιδίων, πραγματοποιείται μαγνητικός διαχωρισμός, για την απομάκρυνση του νερού και προσθήκη του οργανικού διαλύτη. Το διάλυμα των νανοσωματιδίων με τον οργανικό διαλύτη πλεόν, υπόκειται πάλι σε υπέρηχο για 30 λεπτά και 15 λεπτά ισχυρή ανάδευση. Στη συνέχεια, γίνεται η προσθήκη του λιπαρού οξέος, σε αναλογία (μαγνητίτη:λιπαρό οξύ) 2:3, σταγονομετρικά και αφήνεται υπό ανάδευση για άλλα 30 λεπτά. Τέλος, ακολουθούν εκπλύσεις πρώτα με MeOH και έπειτα με διπλά απεσταγμένο νερό, και έλεγχος του pH[35].

[4] Προσθήκη επικάλυψης APTES (3-amino-propyl-triethoxy-silane)

Μετά την προετοιμασία των γυμνών νανοσωματιδίων, προστίθεται ποσότητα αντιδραστηρίου APTES 10% w/v και αφήνεται υπό ανάδευση για 5 ώρες. Στη συνέχεια,

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

ακολουθούν μαγνητικοί διαχωρισμοί, εκπλύσεις με διπλά απεσταγμένο νερό και έλεγχος του pH[33]. Στην περίπτωση προσθήκης του APTES ως επιφανειοδραστική ουσία, παρατηρήθηκαν συσσωματώματα και κατακρυμνήσεις των νανοσωματιδίων. Προφανώς, δεν εμφάνισε το ίδιο καλές συνθήκες για σταθεροποίηση και διασπορά των νανοσωματιδίων. Για το λόγο αυτό, δε χρησιμοποιήθηκε σε περεταίρω εφαρμογή.

Για την παραλαβή στερεών νανοσωματιδίων, πραγματοποιείται διήθηση του αιωρήματος υπό κενό, με ηθμό Buchner υπό κενό. Τα στερεά νανοσωματίδια μαγνητίτη μεταφέρονται σε κάψα και παραμένουν σε θερμοκρασία δωματίου, μακριά από φως, μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης. Τέλος, κονιορτοποιούνται σε γουδί και φυλάσσονται μακριά από φως.

4.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Η παρασκευή αιωρημάτων μπεντονίτη διεξήχθη ακολουθώντας τα πρότυπα του American Petroleum Institute (API), σύμφωνα με τον Z. Vryzas et al, 2015. Ο Wyoming Na+ μπεντονίτης (15,05g) προστέθηκε σε 200ml απιονισμένου νερού, για να δώσει συγκέντρωση 7,0%wt, και αναμίχθηκε σε υψηλή ταχύτητα σε μίξερ Hamilton Beach για 20 λεπτά, όπως ορίζουν οι οδηγίες κατά API. Το αιώρημα αποθηκεύεται για 16 ώρες, για να ενυδατωθεί, σε πλαστικά μπουκάλια (σύμφωνα με τους Vryzas et al, 2015). Οι ακριβείς συγκεντρώσεις των αιωρημάτων κάθε δείγματος αναγράφονται στον Πίνακα 12. Συνολικά, παρασκευάστηκαν οκτώ αιωρήματα (S1-S8): ένα για κάθε διαφορετική επικάλυψη νανοσωματιδίων (S1-S6), ένα με νανοσωματίδια χωρίς επικάλυψη (bare) (S7) και ένα με σκέτο μπεντονίτη (S8). Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν μια μέρα πριν τη ρεολογική μέτρηση.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ονομασία δείγματος	Μπεντονίτης m (g)	H_2O m (g)	Συγκέντρωση w/v %
S1	15.03	200	6.99
S2	15.05	200	7.0
S3	15.048	200	6.99
S4	15.0491	200	7.0
S5	15.014	200	6.98
S6	15.0429	200	6.99
S7	14.9993	200	6.97
S8	14.9987	200	6.97

Πίνακας 8. Οι τελικές συγκεντρώσεις των οκτώ δειγμάτων που παρασκευάστηκαν (S1-S8).

Τα νανοσωματίδια προστέθηκαν στα αιωρήματα μπεντονίτη σε διάφορες συγκεντρώσεις 0.2wt% , 0.5wt% και 1.0wt% (Πίνακας 13) και αναμίχθηκαν με το μίξερ Hamilton Beach σε υψηλή ταχύτητα για 20 λεπτά. Πριν από κάθε ρεολογική μέτρηση, κάθε δείγμα αναδεύτηκε στο μίξερ για 5 λεπτά, προκειμένου να επιτευχθεί το ίδιο ιστορικό διάτμησης (κατά Vryzas et al, 2015). Όλα τα δείγματα ακολούθησαν αυστηρά την ίδια διαδικασία παρασκευής.

Ονομασία δείγματος	Αντιδραστήριο επικάλυψης	m(g) 0.2%wt	m(g) 0.5%wt	m(g) 1.0%wt
S1	Κιτρικό οξύ (CA)	0.3964	1.0011	2.0030
S2	Οξαλικό οξύ (OA)	0.4002	1.0012	2.0023
S3	Δεξτράνη (DEX)	0.4023	1.008	2.0031
S4	Μαλεϊκό οξύ (MA)	0.3990	1.0013	2.0016
S5	Λωρικό οξύ (LA)	0.4030	0.9999	2.0029
S6	Ολεϊκό οξύ (OLA)	0.3308	1.0020	2.0040
S7	Μη επικαλυμμένα NPs (BARE)	0.4026	1.0012	2.0045
S8	Καθαρός Μπεντονίτης (BF)	-	-	-

Πίνακας 9. Ποσότητες αντιδραστηρίων που προστέθηκαν στα αιωρήματα μπεντονίτη (S1-S8).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

4.2.3 Ρεολογικές μετρήσεις

Για τις ρεολογικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το ρεόμετρο TA Instrument, τύπου AR-G2, με παράλληλη γεωμετρία χαλύβδινης πλάκας 20nm, σε θερμοκρασία δωματίου. Η άνω παράλληλη χαλύβδινη πλάκα έχει διάμετρο 20mm. Περίπου 0,20ml δείγματος τοποθετείται στην κάτω πλάκα, και η άνω πλάκα κατεβαίνει μέχρι να καλυφθούν και οι δύο παράλληλες επιφάνειες με το ρευστό. Σύμφωνα με το εγχειρίδιο, το κενό μεταξύ δυο πλακών πρέπει να είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερο από το μέγεθος των σωματιδίων. Έτσι, το κενό μεταξύ των δύο πλακών ρυθμίστηκε στα 500μm.

Σύμφωνα με τους Vryzas et al, 2016, η πλειονότητα των αναλύσεων εξακολουθεί να χρησιμοποιεί Νευτωνικούς ρυθμούς διάτμησης (shear rates), και εξαιτίας του πολύ στενού κενού μεταξύ των δύο πλακών του ροομέτρου, η χρήση των νευτωνικών ρυθμών διάτμησης είναι μια καλή εκτίμηση των πραγματικών ρυθμών διάτμησης. Έτσι, το ροόμετρο ρυθμίστηκε για να λαμβάνει μετρήσεις από $1021s^{-1}$ έως $1.021s^{-1}$ (λόγω της λογαριθμικής κλίμακας της εφαρμογής), που δίνει τους ακόλουθους ρυθμούς διάτμησης: 1021, 574.1, 322.9, 181.6, 102.1, 57.41, 32.29, 18.16, 10.21, 5.741, 3.229, 1.816, 1.021 s^{-1}. Με αυτόν τον τρόπο, οι ρυθμοί διάτμησης που μετρώνται είναι πολύ κοντά σε αυτούς του Vryzas et al, 2015.

Οι μετρήσεις λήφθηκαν από υψηλές σε χαμηλές ταχύτητες, με μια εφαρμογή προ-διάτμησης (pre-shearing) στα 1021s-1 για ένα λεπτό. Η διάρκεια σε κάθε ταχύτητα περιστροφής είναι σχεδόν 60 δευτερόλεπτα, όπου λαμβάνει μέτρηση τρεις φορές, με σφάλμα ανοχής 5% μεταξύ των 3 μετρήσεων. Τέλος, υπολογίζεται ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων και καταγράφεται. Η HB τάση διολίσθισης (yield stress) υπολογίζεται από τα ληφθέντα ρεογράμματα, σύμφωνα με το μοντέλο Herschel-Bulkley, που αποδείχθηκε το πιο ακριβές ρεολογικό μοντέλο για εναιωρήματα μπεντονίτη.

4.2.4 Μετρήσεις Φασματοσκοπίας FT-IR

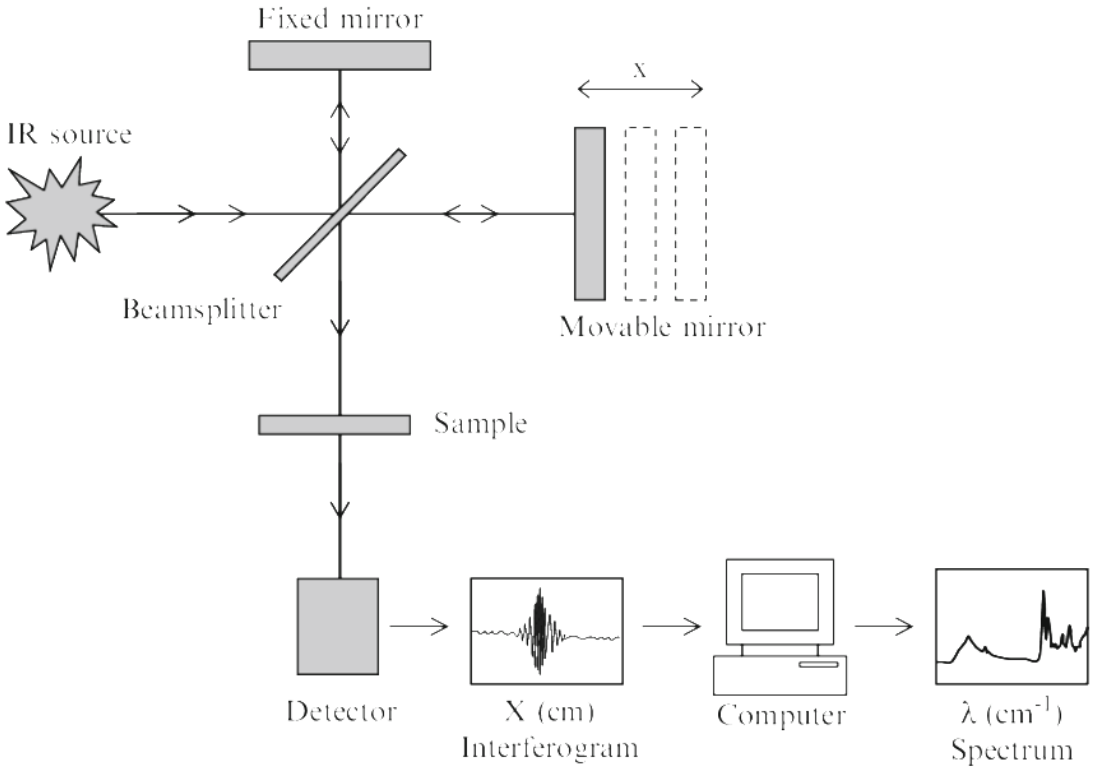
Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι 12800-10 cm^{-1} και μπορεί να χωριστεί σε τρία τμήματα: την near-infrared (14000-4000cm^{-1}), την mid-infrared (4000-400cm^{-1}) και την far-infrared (400-10cm^{-1}). Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στο γεγονός ότι τα μόρια απορροφούν φως σε συχνότητες που είναι χαρακτηριστικές της δομής τους. Όταν εκτίθενται στην υπέρυθρη ακτινοβολία, τα μόρια του δείγματος απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία συγκεκριμένων μήκων κύματος που προκαλεί την αλλαγή της διπολικής ροπής των μορίων. Κατά συνέπεια, τα ενεργειακά επίπεδα δόνησης των μορίων μεταφέρονται από το χαμηλό επίπεδο, σε κατάσταση διέγερσης. Η συχνότητα της κορυφής απορρόφησης προσδιορίζεται από το δονητικό ενεργειακό χάσμα. Ο αριθμός των κορυφών απορρόφησης σχετίζεται με τη μεταβολή της διπολικής ροπής και τη δυνατότητα μετάβασης των ενεργειακών επιπέδων. Επομένως, με την ανάλυση του φάσματος υπερύθρου, μπορεί κανείς εύκολα να αποκτήσει άφθονη πληροφορία της δομής ενός μορίου. Η πιο συνηθισμένη περιοχή που χρησιμοποιείται για τη φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου είναι 4000-400 cm^{-1},

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

επειδή η ακτινοβολία απορρόφησης των περισσότερων οργανικών και ανόργανων ενώσεων βρίσκεται εντός αυτής της περιοχής.

Ένα κοινό φασματοφωτόμετρο FT-IR αποτελείται από μια πηγή (light source), ένα συμβολόμετρο (interferometer), ένα δειγματοφορέα, έναν ανιχνευτή, έναν ενισχυτή, έναν μετατροπέα A/D και έναν υπολογιστή. Η πηγή παράγει ακτινοβολία η οποία προσπίπτεται στο δείγμα και μέσω του συμβολομέτρου φτάνει στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια, το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα. Τέλος, το σήμα φτάνει στον υπολογιστή στον οποίο διεξάγεται ο μετασχηματισμός Fourier (Εικόνα 22).



Εικόνα 22. Σχηματική απεικόνιση φασματοσκοπίας FT-IR.

Ένα σημαντικό μέρος του συμβολομέτρου είναι ο διαχωριστής δέσμης (beam splitter), ο οποίος είναι μια οπτική συσκευή που χωρίζει η δέσμη φωτός σε ανακλώμενη και μεταδιδόμενη ακτίνα. Υπάρχουν διάφοροι διαχωριστές δέσμης, ανάλογα με την περιοχή μήκους κύματος που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Για τη μέση περιοχή IR, ο διαχωριστής κατασκευάζεται συνήθως από KBr, καθώς απορροφά καλά μόνο σε μήκη κύματος μικρότερα από 400cm^{-1}.

Οι μετρήσεις FT-IR διεξήχθησαν με φασματοφωτόμετρο Bruker Tensor 27 σε συνδυασμό με δειγματοφορέα SPECAC για στερεά δισκία δειγμάτων. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μετρήσεων (Πίνακας 14):

1. Καθαρές ενώσεις επικαλύψεων
2. Fe_3O_4 νανοσωματίδια επικαλυπτόμενα (μετά από ξήρανση)

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

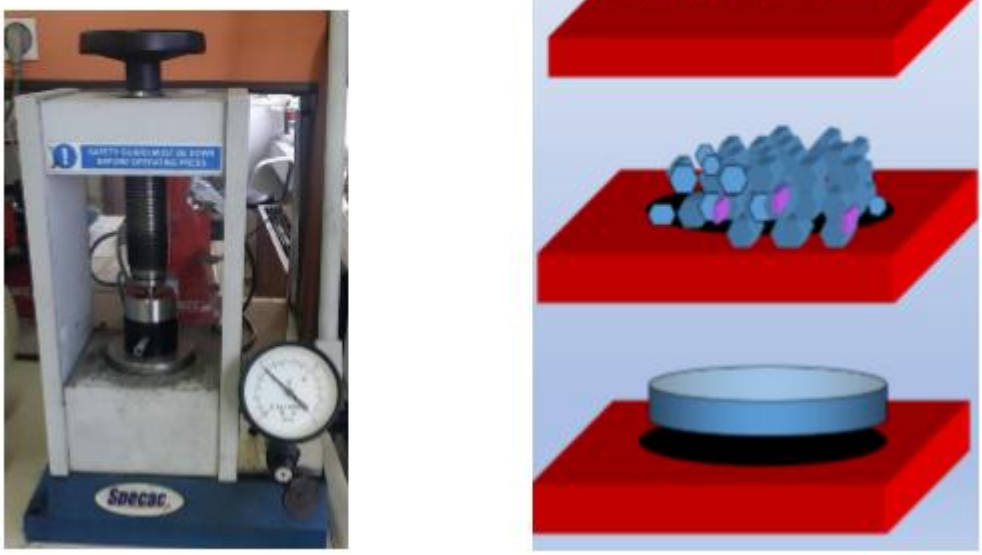
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

3. Μπεντονίτη (7%wt) + (0,5%)Fe_3O_4 νανοσωματίδια επικαλυπτόμενα (μετά από ξήρανση)

No	**Σειρά 1**	**Σειρά 2**	**Σειρά 3**
1	Κιτρικό οξύ	NPs- Κιτρικό οξύ	BF+ NPs- Κιτρικό οξύ
2	Οξαλικό οξύ	NPs- Οξαλικό οξύ	BF+ NPs- Οξαλικό οξύ
3	Δεξτράνη	NPs- Δεξτράνη	BF+ NPs- Δεξτράνη
4	Μαλεϊκό οξύ	NPs- Μαλεϊκό οξύ	BF+ NPs- Μαλεϊκό οξύ
5	Λωρικό οξύ	NPs- Λωρικό οξύ	BF+ NPs- Λωρικό οξύ
6	Ολεϊκό οξύ	NPs- Ολεϊκό οξύ	BF+ NPs- Ολεϊκό οξύ
7	-	NPs χωρίς επικάλυψη	BF+ NPs χωρίς επικάλυψη
8	-	-	BF

Πίνακας 10. Οι τρεις σειρές μετρήσεων φασματοσκοπίας FT-IR που πραγματοποιήθηκαν. Όπου NPs=νανοσωματίδια, BF=base fluid (μπεντονίτης).

Για την παρασκευή στερεών δισκίων, χρησιμοποιήθηκε χειροκίνητη υδραυλική πρέσα (Εικόνα 23). Κάθε δείγμα (μετά από ξήρανση) κονιορτοποιήθηκε στο γουδί σε περιεκτικότητα 2%wt με το KBr. Οι ποσότητες κάθε δείγματος που αναμίχθηκαν με το KBr, υπολογίστηκαν ώστε να δώσουν δύο δισκία, των 0,1gr/δισκίο κατά μέσο όρο. Η κονιορτοποίηση μετατρέπει το υλικό σε πούδρα, το οποίο μεταφέρεται στη συνέχεια στη μήτρα της πρέσας και με την πίεση περίπου 5tons η πούδρα μετατρέπεται σε μια ταμπλέτα με 1-2mm πάχος και 1cm διάμετρο.



Εικόνα 23. (Αριστερά) Η χειροκίνητη υδραυλική πρέσα που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή δισκίων, (Δεξιά) η διαδικασία συμπίεσης δειγμάτων υπό τη μορφή πούδρας προς δισκία.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

Λόγω ευαισθησίας του οργάνου στην υγρασία, μετά την παρασκευή τους, τα δισκία αποθηκεύτηκαν σε αφυγραντήρα (desiccator) μέχρι την επόμενη μέρα που μετρήθηκαν. Αυτό είχε ως στόχο τα δείγματα να παραμείνουν ανεπηρέαστα από το νερό της ατμόσφαιρας και να μην εμφανίσουν επιπλέον κορυφές, λόγω της κορυφής της υδροξυλομάδας –OH, στα φάσματα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

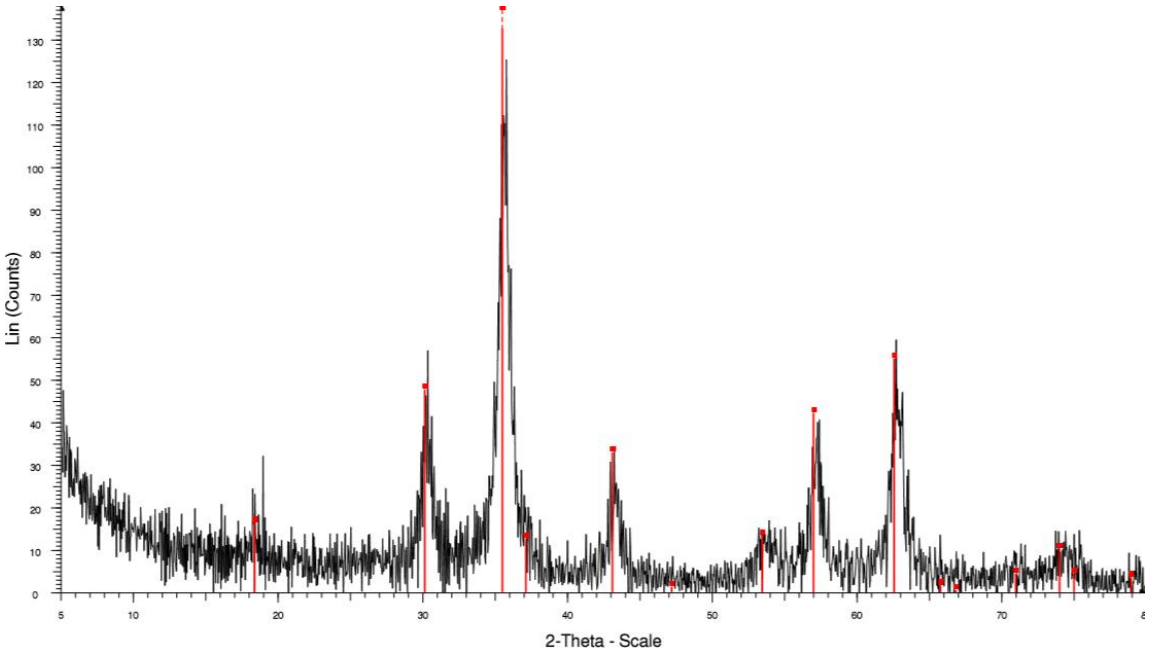
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

5.1.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν, αναλύθηκαν με τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ (XRD, Siemens D-500), προκειμένου να επιβεβαιωθεί η δομή τους και να αποκτηθούν πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

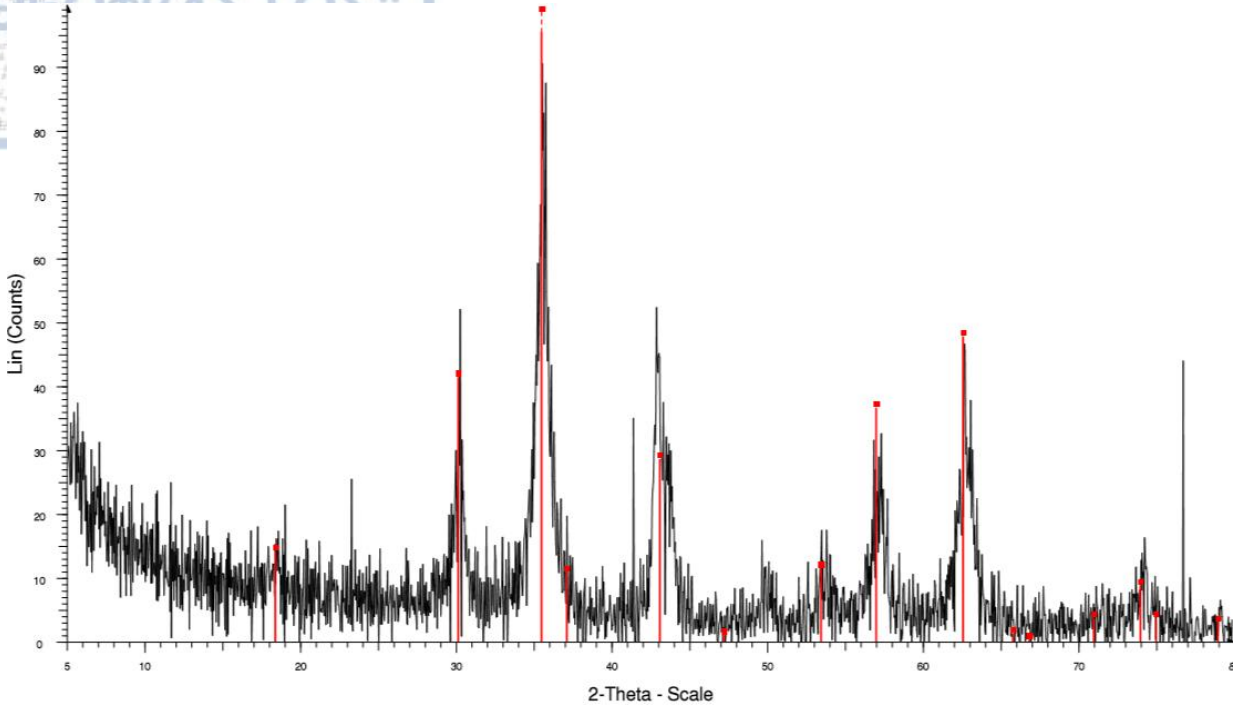
Όλα τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν (Εικόνα 24, εικόνα 25, εικόνα 26, εικόνα 27 και εικόνα 28), εμφάνισαν κορυφές στα σημεία 2θ=35.46°, 62.6°, 30.11°, 57.02° και 43.12°, που αποδώθηκαν σε κρυσταλλίτες μαγνητίτη (JCPDS card 19-629), καθώς αποδίδονται στα επίπεδα (311), (440), (220), (511) και (400) αντίστοιχα[36].



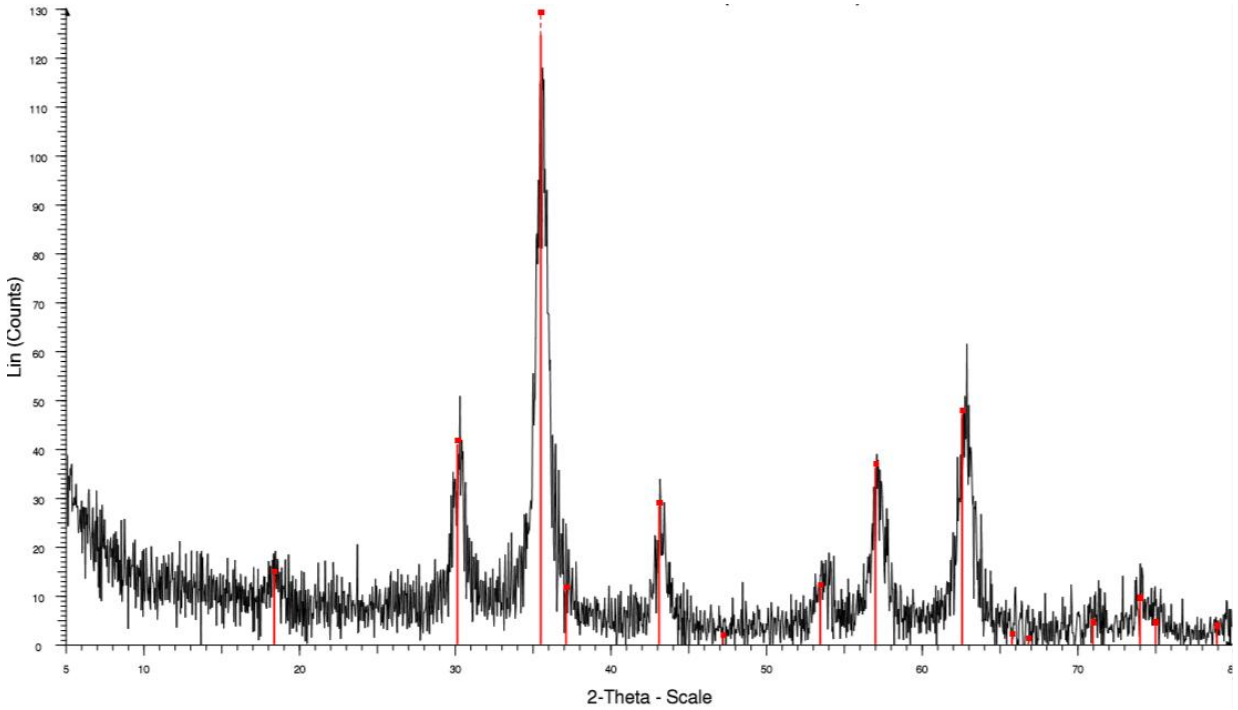
Εικόνα 24. Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των νανοσωματιδίων χωρίς επικάλυψη.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη



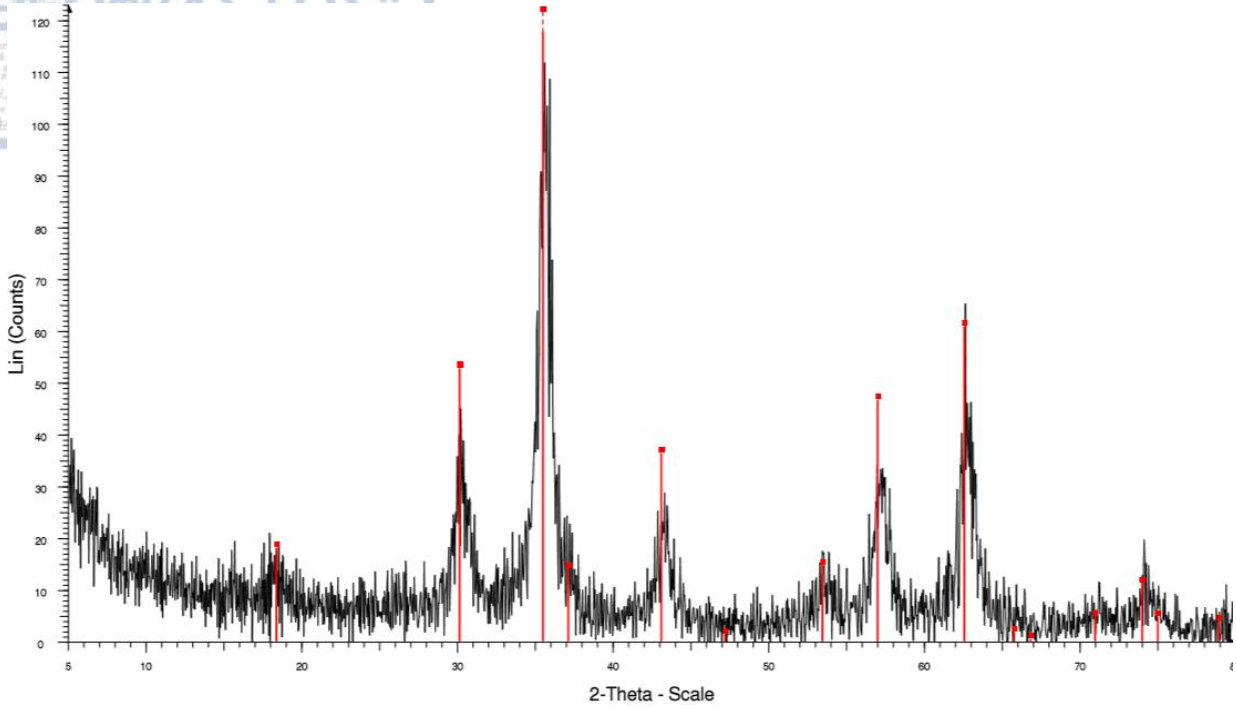
Εικόνα 25. Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των νανοσωματιδίων με επικάλυψη κιτρικού οξέος.



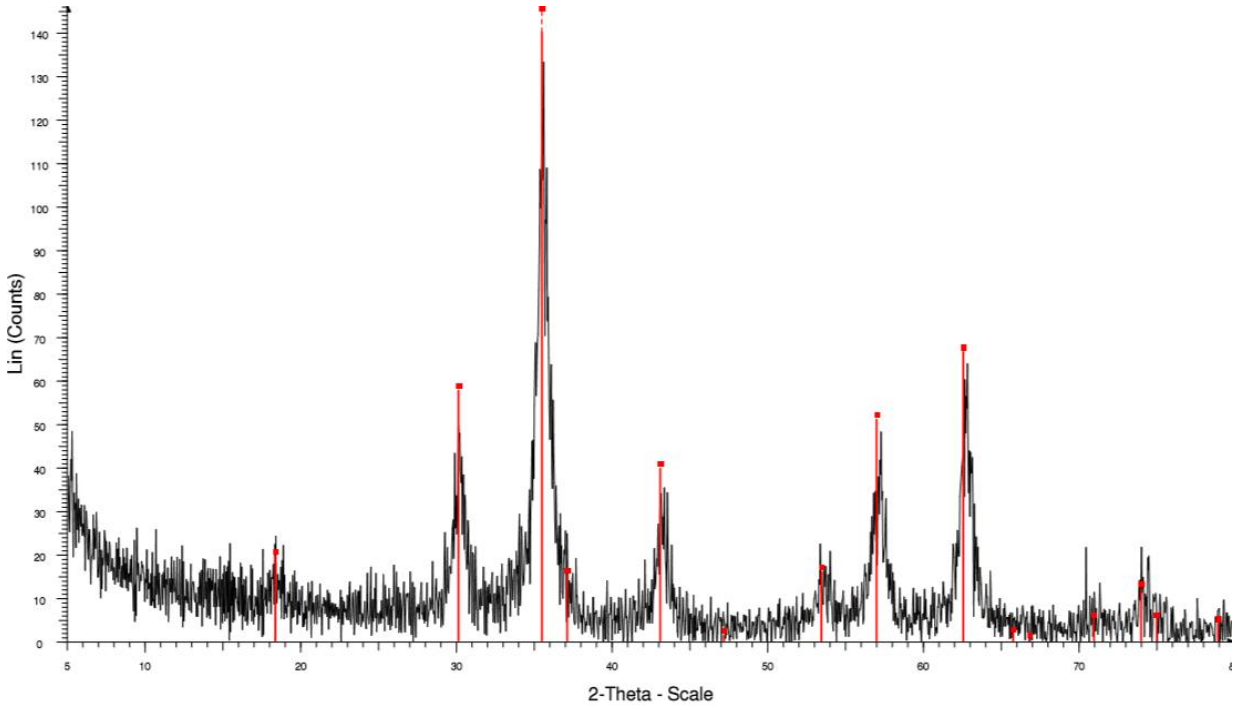
Εικόνα 26. Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των νανοσωματιδίων με επικάλυψη οξαλικού οξέος.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη



Εικόνα 27. Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των νανοσωματιδίων με επικάλυψη μαλεϊκού οξέος.



Εικόνα 28. Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των νανοσωματιδίων με επικάλυψη δεξτράνης.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Α.Π.Θ

Από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ και με χρήση του νόμου Scherrer (1) υπολογίστηκε, κατά προσέγγιση, το μέγεθος σωματιδίων:

$$D = \frac{K*\lambda}{(\sqrt{\beta\mu^2-\beta\iota^2})} * \frac{1}{\cos\theta} \quad (1)$$

Όπου, D=μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)
K=0,89 (σταθερός συντελεστής)
λ= μήκος κύματος ακτίνων Χ
β_μ=πλάτος κορυφής στο μισό του ύψους της
βι= πλάτος κορυφής στο μισό του ύψους της (λόγω σφάλματος οργάνου)
θ= γωνία Bragg

Ο νόμος του Scherrer εφαρμόστηκε στις δύο μεγαλύτερες κορυφές κάθε φάσματος, οι οποίες βρίσκονται στα σημεία 2θ=35.46° και 2θ=62.6°. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μέγεθος των σωματιδίων με κάθε επικάλυψη κυμαίνεται κατά μέσο όρο μεταξύ 10-20nm (Πίνακας 15).

Όνομα δείγματος	**2θ**	**β_μ**	**D(nm)**
Fe_3O_4	35,774	0,795	10,38
Fe_3O_4	62,747	0,792	11,62
Fe_3O_4 + Κιτρικό οξύ	35,55	0,533	15,48
Fe_3O_4 + Κιτρικό οξύ	62,73	0,538	17,10
Fe_3O_4 + Οξαλικό οξύ	35,67	0,855	9,65
Fe_3O_4 + Οξαλικό οξύ	62,92	0,632	14,57
Fe_3O_4 + Μαλεϊκό οξύ	35,62	0,818	10,09
Fe_3O_4 + Μαλεϊκό οξύ	62,68	0,456	20,17
Fe_3O_4 + Δεξτράνη	35,54	0,691	11,94
Fe_3O_4 + Δεξτράνη	62,84	0,705	13,06

Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά της ανάλυσης με Περίθλαση Ακτίνων Χ και το μέγεθος σωματιδίου κάθε δείγματος, μετά από εφαρμογή του νόμου του Scherrer.

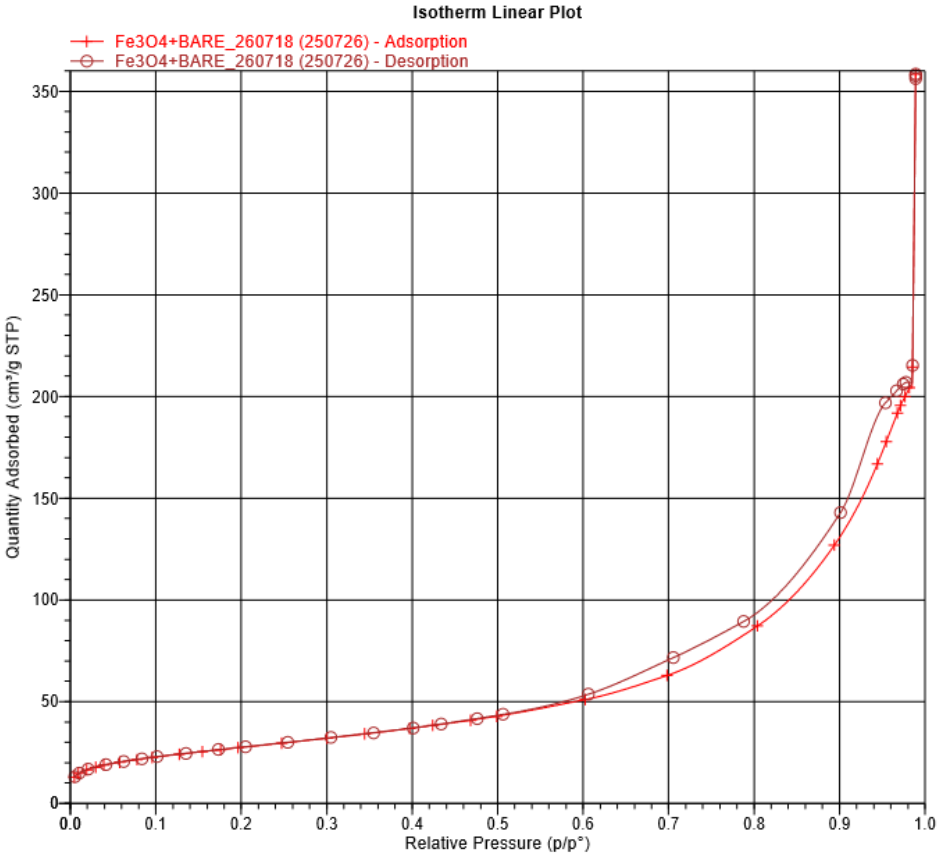
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.1.2 Ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου (BET)

Η ρόφηση αερίου (τόσο η προσρόφηση όσο και η εκρόφηση) στην καθαρή επιφάνεια στερεών κόνεων, στην θερμοκρασία συμπύκνωσης του αερίου, είναι η επικρατέστερη μέθοδος για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας σωματιδίων, καθώς επίσης και της κατανομή μεγέθους πόρων διάφορων πορώδων υλικών. Η ειδική επιφάνεια BET και η κατανομή μεγέθους πόρων των υλικών που παρασκευάστηκαν, προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο φυσικής ρόφησης αζώτου με την στατική ογκομετρική μέθοδο, Micromeritics Tristar.

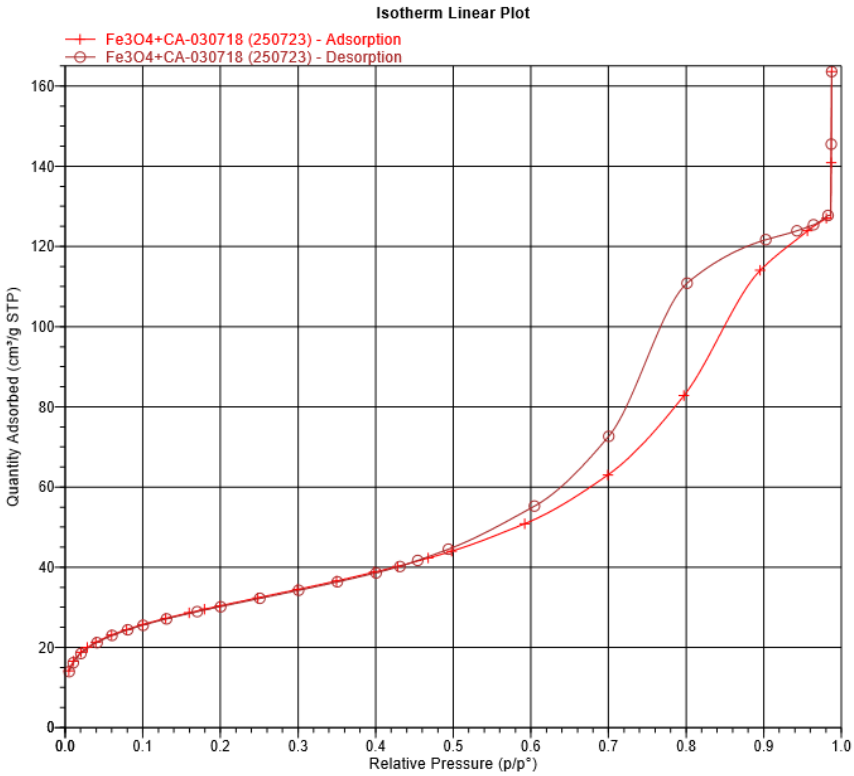
Ο προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της προσρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Τα πειράματα για τις ισόθερμους προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν στους 77,3 K και σε σχετική πίεση $0<P/P_0<0,99$. Η υγρασία και τα αέρια, όπως το άζωτο και το οξυγόνο, που ήταν αρχικά προσροφημένα στην στερεά επιφάνεια ή στους ανοιχτούς πόρους, απομακρύνθηκαν υπό μειωμένη πίεση (κενό) στους 25 °C για 48 ώρες πριν από τη μέτρηση (outgassing). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με φυσική ρόφηση αζώτου των δειγμάτων μαγνητίτη χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη κιτρικού οξέος, οξαλικού οξέος, μαλεϊκού οξέος και δεξτράνης, απεικονίζονται στις εικόνες 29, 30, 31, 32 και 33 αντίστοιχα.



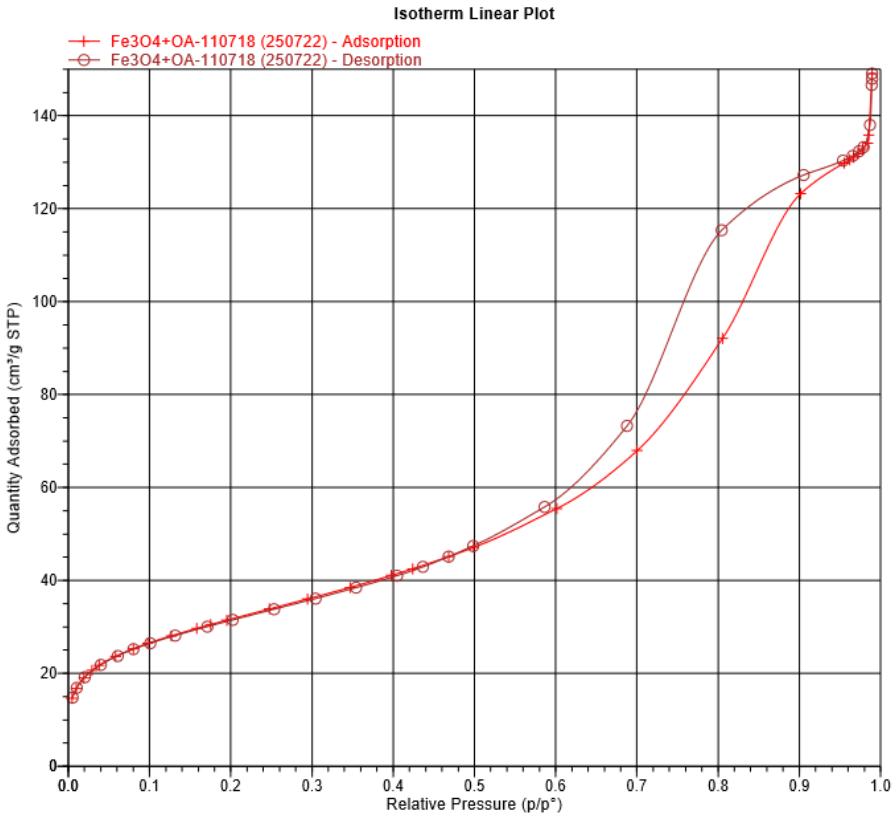
Εικόνα 29. Ισόθερμη καμπύλη κατά την ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου (BET) νανοσωματιδίων μαγνητίτη χωρίς επικάλυψη.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑ
Τμήμα Γεω
Α.Π.



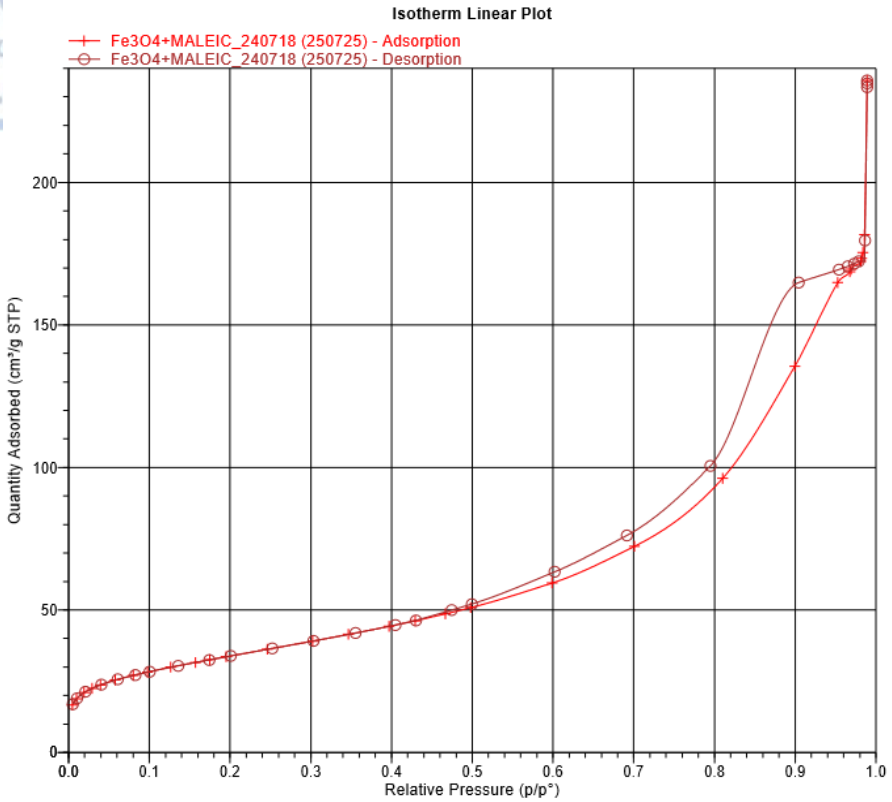
Εικόνα 30. . Ισόθερμη καμπύλη κατά την ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου (BET) νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη κιτρικού οξέος.



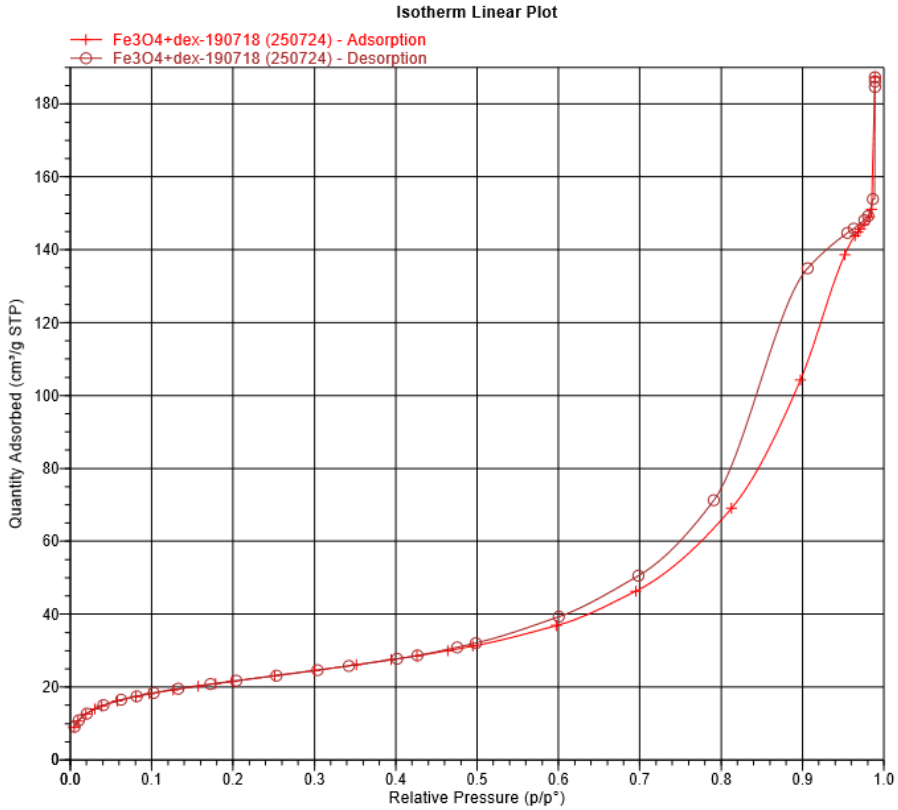
Εικόνα 31. Ισόθερμη καμπύλη κατά την ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου (BET) νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη οξαλικού οξέος.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑ
Τμήμα Γε
Α.Π.



Εικόνα 32. Ισόθερμη καμπύλη κατά την ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου (BET) νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη μαλεϊκού οξέος.



Εικόνα 33. . Ισόθερμη καμπύλη κατά την ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου (BET) νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη δεξτράνης.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Α.Π.Θ

Θεωρώντας ότι τα νανοσωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα και σταθερή διάμετρο, υπολογίστηκε κατά προσέγγιση το μέσο μέγεθος σωματιδίων, εφαρμόζοντας την εξίσωση (2):

$$D = \frac{6000}{\rho * Stot} \quad (2)$$

Όπου, D= μέση διάμετρος σωματιδίου (nm)
ρ= 5,15 (ειδικό βάρος μαγνητίτη)
S_{tot}= ειδική επιφάνεια (m^2/g)

Στον Πίνακα 16 συνοψίζονται τα αποτελέσματα όλων των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε ανάλυση με φυσική ρόφηση αζώτου, καθώς επίσης και το μέσο μέγεθος σωματιδίου που υπολογίστηκε για κάθε διαφορετική επικάλυψη.

Αποτελέσματα BET	**NPs-Bare**	**NPs-CA**	**NPs-OA**	**NPs-MA**	**NPs-DEX**
Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	101.52	110.91	116.07	124.02	79.10
Όγκος πορώδους (cm^3/g)	0.555	0.253	0.231	0.37	0.73
Μέγεθος πόρων (Å)	218.51	91.29	79.46	117.59	146.50
Μέσο μέγεθος σωματιδίου (nm)	11.48	10.50	10.04	9.40	14.73

Πίνακας 12. Αποτελέσματα BET: Ειδική επιφάνεια, Όγκος πορώδους, Μέγεθος πόρων και μέγεθος σωματιδίου.

Συγκριτικά με τα νανοσωματίδια χωρίς επικάλυψη, παρατηρείται, ότι όλες οι επικαλύψεις, εκτός από τη δεξτράνη, συνέβαλαν στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα υπολογισμού του μεγέθους σωματιδίων, συμφωνούν με αυτά που εξήχθησαν από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ.

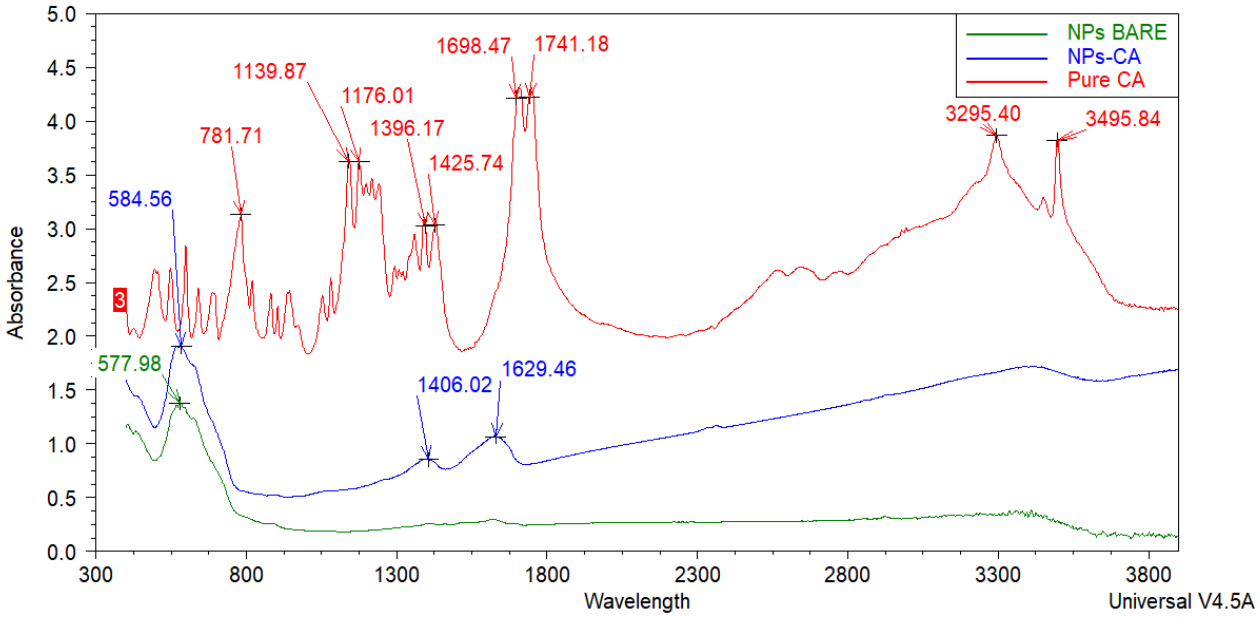
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.1.3 Φάσματα FTIR

Τα φάσματα επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα TA Universal Analysis. Όπως προαναφέρθηκε στο 4.2.4, πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές μετρήσεων: η πρώτη σειρά είναι οι μετρήσεις των καθαρών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για επικάλυψη, και η δεύτερη είναι οι μετρήσεις των νανοσωματιδίων με τις διάφορες επικαλύψεις. Παρακάτω, παρουσιάζονται τα διαγράμματα του χαρακτηρισμού με FTIR. Για καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων, σε κάθε διάγραμμα, περιέχονται τρία φάσματα: ένα των νανοσωματιδίων χωρίς επικάλυψη (NPs BARE), ένα της καθαρής ένωσης που χρησιμοποιήθηκε ως επικάλυψη και ένα των επικαλυμμένων νανοσωματιδίων με την ένωση (NPs-coated). Παρατηρείται ότι σε όλα τα φάσματα που περιέχουν νανοσωματίδια, εμφανίζεται η κορυφή στα 560-630 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού Fe-O, στο κρυσταλλικό πλέγμα του Fe_3O_4.

Στην Εικόνα 34 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR καθαρού κιτρικού οξέος, νανοσωματιδίων μαγνητίτη (NPs BARE) και νανοσωματιδίων μαγνητίτη επικαλυπτόμενα με κιτρικό οξύ(NPs-CA). Οι κορυφές στα 560-630cm^{-1} προέρχονται από δονήσεις του δεσμού του μετάλλου με το οξυγόνο (Fe-O) [33,37]. Η οξεία κορυφή στα 1745cm^{-1} οφείλεται στο δεσμό τάσης μεταξύ C=O της καρβοξυλικής ομάδας COOH [33,38], και παρατηρείται η μετατόπισή της στα 1612cm^{-1} στην περίπτωση των επικαλυμμένων με κιτρικό οξύ νανοσωματιδίων. Έτσι, οι κορυφές περίπου στα 1600 cm^{-1} και 1400 cm^{-1} των νανοσωματιδίων επικαλυμμένων με κιτρικό οξύ, οφείλονται στην ασύμμετρη και συμμετρική τάση δεσμού της ομάδας COO^- και υποδεικνύει την πρόσδεση του κιτρικού οξέος στην επιφάνεια του μαγνητίτη[33,38]. Η ευρεία κορυφή που σχηματίζεται μεταξύ 2600 cm^{-1} και 3500 cm^{-1} οφείλεται στο ιόν της υδροξυλομάδας ^-OH[38].

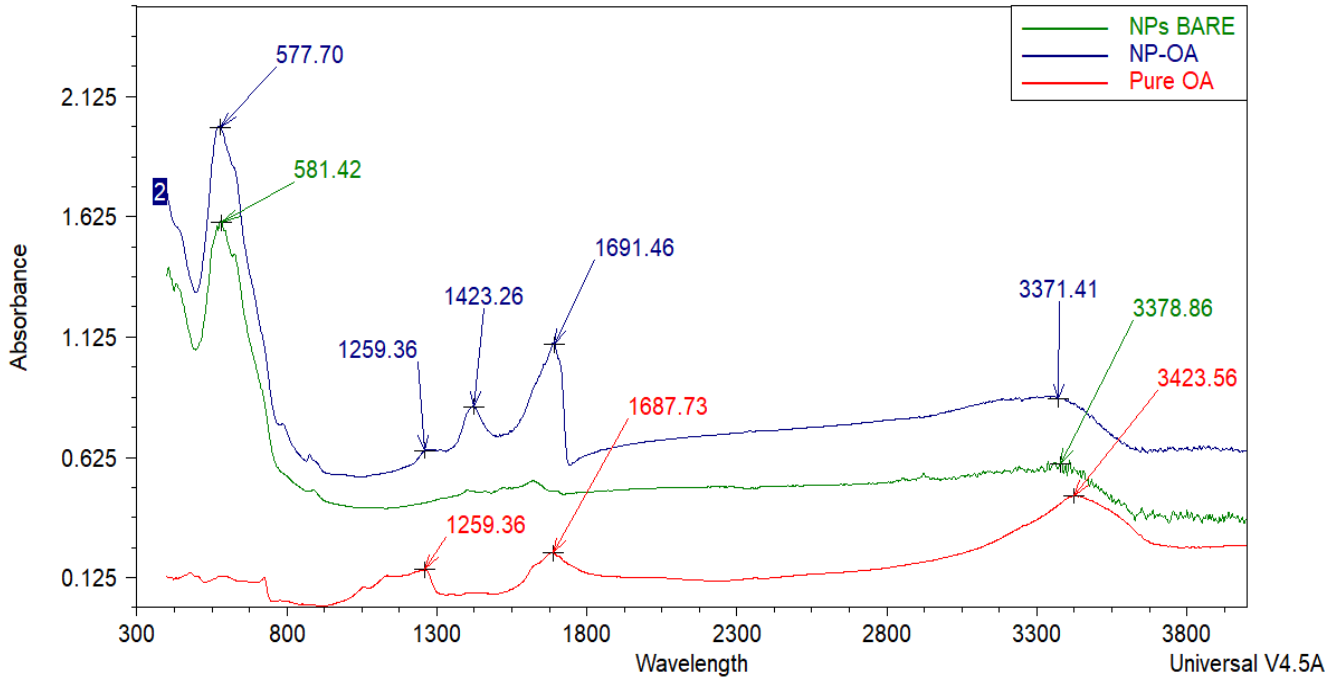


Εικόνα 34.Φάσμα FTIR νανοσωματιδίων μαγνητίτη (πράσινο), νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη κιτρικού οξέος (μπλε) και καθαρού κιτρικού οξέος (κόκκινο).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

Στην Εικόνα 35 παρουσιάζονται τα φάσματα ανάλυσης FTIR καθαρού οξαλικού οξέος, νανοσωματιδίων μαγνητίτη (NPs bare) και νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη οξαλικού οξέος (NPs-OA). Οι κορυφές στην περιοχή 1683 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού (C=O) [39,40] και φαίνεται να παραμένουν ανεπηρέαστες και μετά την επικάλυψη των νανοσωματιδίων με το οξαλικό οξύ. Η κορυφή στα 1260 cm^{-1} που οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού (C-O)[40,41], παρατηρείται στο φάσμα των επικαλυπτόμενων νανοσωματιδίων με κιτρικό οξύ, να μετατοπίζεται σε υψηλότερο μήκος κύματος στα 1420 cm^{-1}. Αυτό, είναι πιθανό να υποδεικνύει την πρόσδεση του οξέος στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

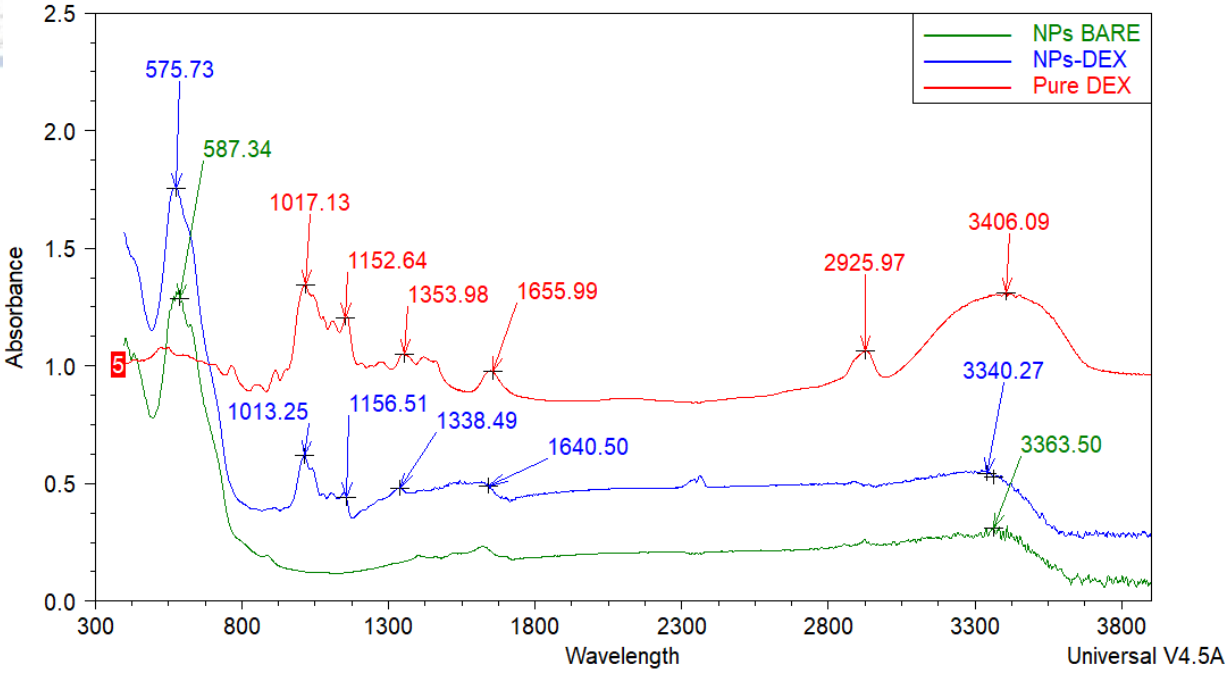


Εικόνα 35. Φάσμα FTIR νανοσωματιδίων μαγνητίτη (πράσινο), νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη οξαλικού οξέος (μπλε) και καθαρού οξαλικού οξέος (κόκκινο).

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη επίσης επικαλύφθηκαν με δεξτράνη. Στην Εικόνα 36 φαίνονται τα φάσματα της ανάλυσης καθαρής δεξτράνης, νανοσωματιδίων μαγνητίτη (NPs bare) και νανοσωματιδίων με επικάλυψη δεξτράνης (NPs-DEX). Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα καθαρής δεξτράνης παρατηρούνται οι κορυφές στα 3409, 2919 και 1645 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών –OH, $-CH_2$ και C=O αντίστοιχα. Ενώ, η κορυφή στα 1017 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O. Στο φάσμα των επικαλυμμένων με δεξτράνη νανοσωματιδίων, παρατηρείται η εξαφάνιση της κορυφής της υδροξυλομάδας (περιοχή 3409 cm^{-1}), καθώς επίσης και των κορυφών στα 2919 και 1645 cm^{-1} [42,43].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

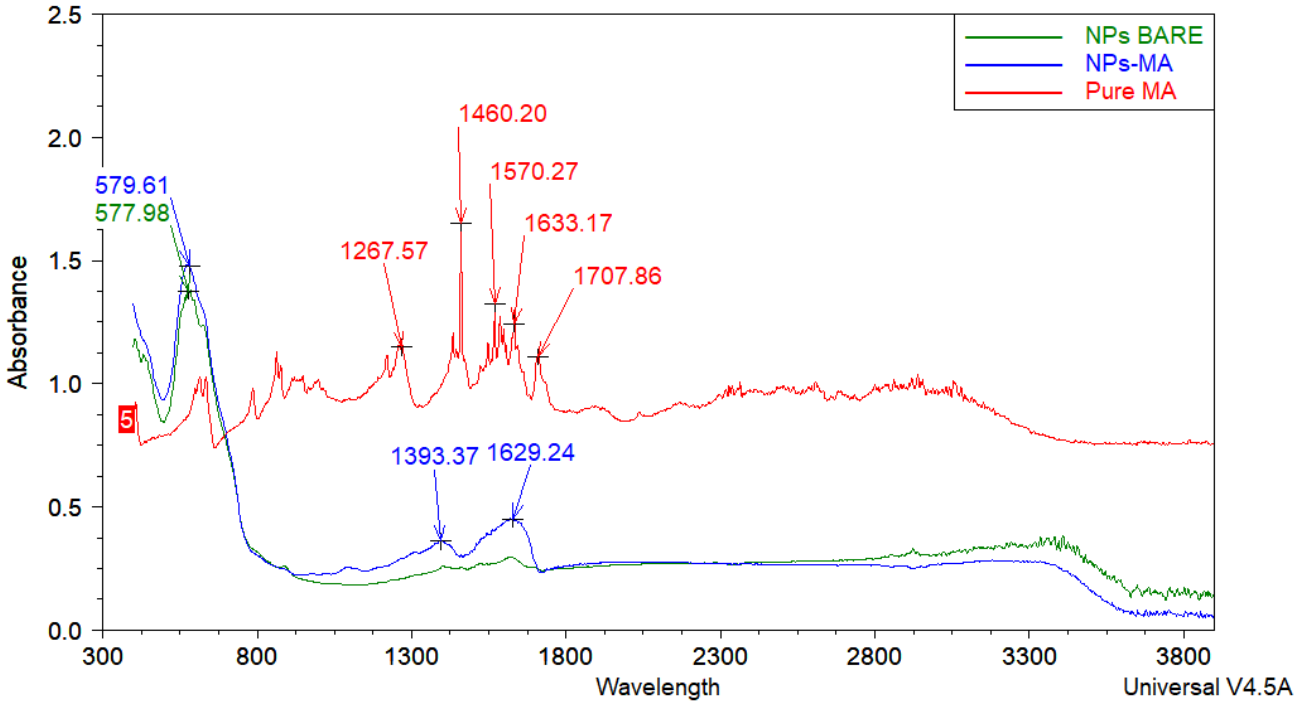


Εικόνα 36. Φάσμα FTIR νανοσωματιδίων μαγνητίτη (πράσινο), νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη δεξτράνης (μπλε) και καθαρής δεξτράνης (κόκκινο).

Στην Εικόνα 37 παρουσιάζεται η περίπτωση νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη μαλεϊκού οξέος. Στο φάσμα απεικονίζονται τα νανοσωματίδια χωρίς επικάλυψη (NPs Bare), νανοσωματίδια με επικάλυψη μαλεϊκού οξέος (NPs-MA) και το καθαρό μαλεϊκό οξύ. Στο φάσμα του καθαρού μαλεϊκού οξέος παρατηρείται η κορυφή στα 1708 cm^{-1}, η οποία εξαφανίζεται στο φάσμα των νανοσωματιδίων με επικάλυψη μαλεϊκού οξέος, και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O της καρβοξυλική ομάδας (-COOH) [44]. Επίσης, οι κορυφές στην περιοχή 1567 cm^{-1} – 1631 cm^{-1} αποδίδονται σε δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=C, όπου στην περίπτωση των επικαλυμμένων νανοσωματιδίων φαίνεται να μετατοπίζεται στα 1635 cm^{-1}. Τέλος, η κορυφές στα 1459 cm^{-1} και 1430 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση κάμψης των δεσμών C-H και O-H, αντίστοιχα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

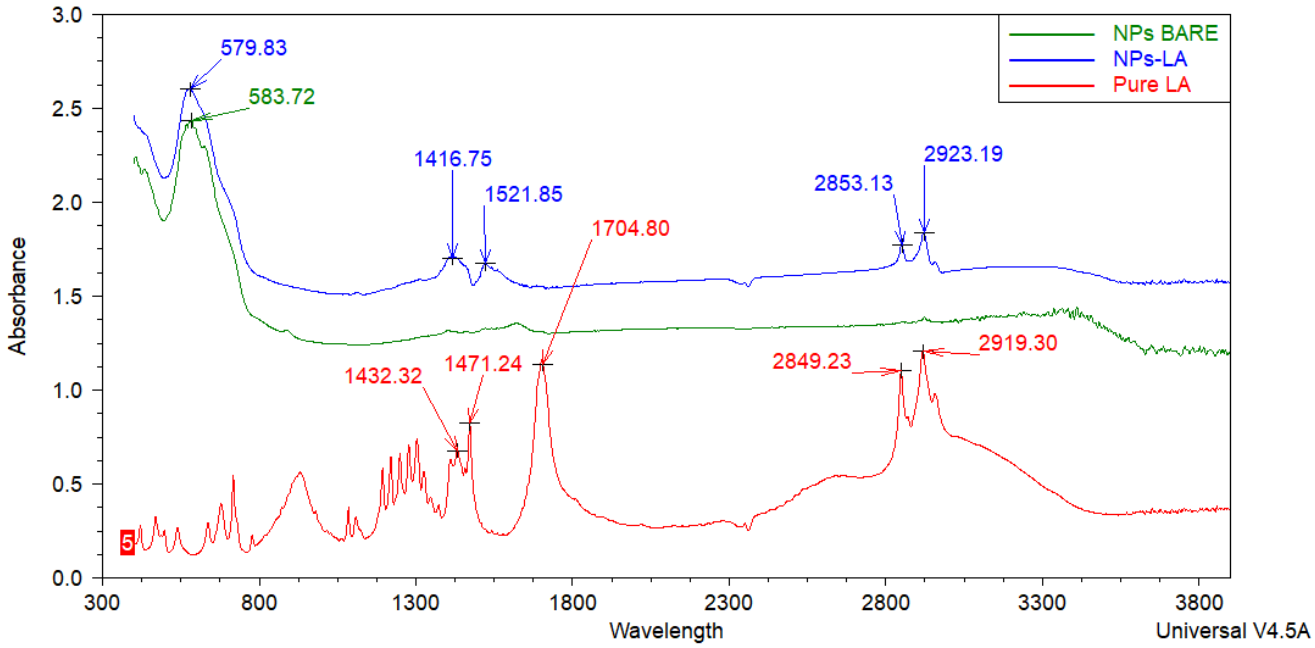


Εικόνα 37. Φάσμα FTIR νανοσωματιδίων μαγνητίτη (πράσινο), νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη μαλεϊκού οξέος (μπλε) και καθαρού μαλεϊκού οξέος (κόκκινο).

Στην Εικόνα 38 παρουσιάζεται το φάσμα καθαρών νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη λωρικού οξέος, καθώς επίσης και του καθαρού λωρικού οξέος. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές στα 2918 cm^{-1} και 2849 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην ασύμμετρη και συμμετρική δόνηση τάσης των ομάδων $–CH_2$. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1698 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάση του δεσμού C=O της καρβοξυλική ομάδας (-COOH), η οποία εξαφανίζεται στο φάσμα νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη λωρικού οξέος[45,46,47].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

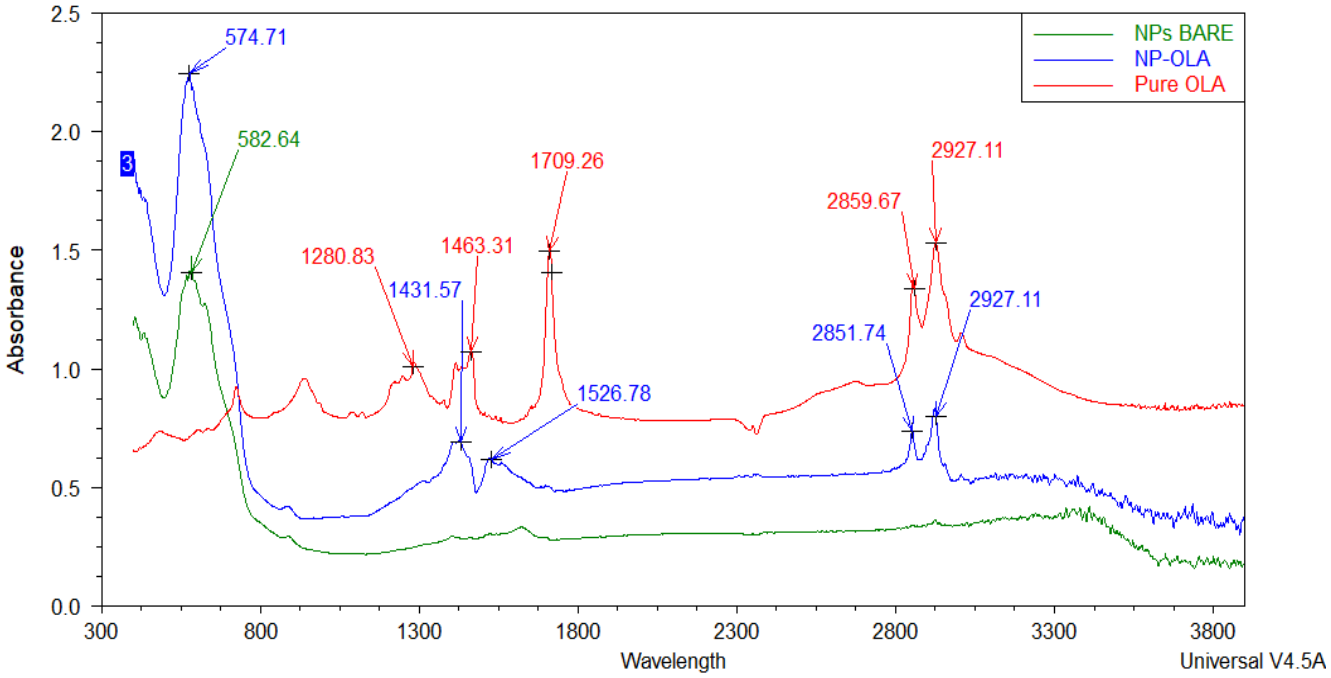


Εικόνα 38. Φάσμα FTIR νανοσωματιδίων μαγνητίτη (πράσινο), νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη λωρικού οξέος (μπλε) και καθαρού λωρικού οξέος (κόκκινο).

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη επικαλύφθηκαν επίσης και με ολεϊκό οξύ. Στο φάσμα του υγρού ολεϊκού οξέος (Εικόνα 39), διακρίνονται δύο οξείες κορυφές στα 2926 και 2856 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην ασύμμετρη και την συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών CH_2 αντίστοιχα. Η ισχυρή κορυφή στα 1713 cm^{-1} σχετίζεται με την δόνηση τάσης του καρβονυλίου C=O, ενώ η κορυφή στα 1285 cm^{-1} οφείλεται στην τάση του δεσμού C-O. Η ισχυρή κορυφή που οφείλεται στην τάση του δεσμού C=O, στο φάσμα του καθαρού ολεϊκού οξέος, απουσιάζει από το φάσμα των NPs που είναι επικαλυμμένα με ολεϊκό οξύ. Οι κορυφές που αποδίδονται στην ασύμμετρη και την συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών CH_2 έχουν μετακινηθεί στα 2922 και 2852 cm^{-1} αντίστοιχα. Αυτό υποδεικνύει ότι τα μόρια του ολεϊκού οξέος βρίσκονται υπό την επίδραση του πεδίου της στερεάς επιφάνειας των NPs, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση των συχνοτήτων δόνησης σε χαμηλότερες τιμές. Τέλος, εμφανίζονται δύο νέες κορυφές, στα 1407 και στα 1520 cm^{-1}, οι οποίες αποδίδονται, αντίστοιχα, στην ασύμμετρη και την συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλικής ομάδας (COO^-). Η παρουσία των παραπάνω κορυφών υποδεικνύει ότι το ολεικό οξύ συνδέεται με χημικό δεσμό με τα ναν,οσωματίδια μαγνητίτη, μέσω των υδροξυλομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια των NPs[48,49,50].

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ



Εικόνα 39. Φάσματα FTIR: Νανοσωματιδίων χωρίς επικάλυψη (πράσινο), ολεϊκού οξέος (μπλε) και νανοσωματιδίων με επικάλυψη ολεϊκού οξέος (κόκκινο).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2 Αποτελέσματα Ρεολογικών Μετρήσεων

Οποιαδήποτε κολλοειδής διασπορά εμφανίζει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ροής και η ρεολογική συμπεριφορά εξαρτάται έντονα από το προηγούμενο ιστορικό διατμήσεως. Η ροή/ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών διασπορών μπεντονίτη διέπεται από το κολλοειδές σύστημα[51,52,15]. Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων είναι αρκετά σημαντική. Η φυσική κατάσταση των πρόσθετων επηρεάζει επίσης τις ιδιότητες της διασποράς. Επιπλέον, οι διαδικασίες ανάμιξης και παρασκευής όπως η ενυδάτωση, η θερμοκρασία και η γήρανση, είναι όλοι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες αυτών των αιωρημάτων. Για κάθε δείγμα που παρασκευάστηκε, πραγματοποιήθηκαν αρκετές μετρήσεις, από όπου επιλέχθηκαν οι πιο αντιπροσωπευτικές.

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας και για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, οι σημαντικές παράμετροι είναι (σύμφωνα με τους Z. Vryzas et al. 2017b): (1) οι πρώτες ύλες, (2) η διαδικασία ανάμιξης νερού και μπεντονίτη, (3) ο χρόνος ανάδευσης, (4) η ταχύτητα ανάμιξης, (5) η ενυδάτωση του μπεντονίτη, (6) η διαδικασία ανάμιξης οποιουδήποτε πρόσθετου, (7) η ενυδάτωση οποιουδήποτε πρόσθετου, και (8) η εφαρμογή διάτμησης (pre-shearing) πριν από κάθε μέτρηση.

Ο Πίνακας 17 παρουσιάζει τη λίστα όλων των προϊόντων που παρασκευάστηκαν σε αυτήν την έρευνα μαζί με τις συντομογραφίες τους.

Ονομασίες υλικών	Συντομογραφία
Μπεντονίτης-Na (base fluid)	BF
Νανοσωματίδια μαγνητίτη	NPs
Μπεντονίτης με προσθήκη NPs (χωρίς επικάλυψη)	BF +NPs - Bare
Μπεντονίτης με προσθήκη NPs με επικάλυψη κιτρικού οξέος	BF +NPs - CA
Μπεντονίτης με προσθήκη NPs με επικάλυψη Οξαλικού Οξέος	BF +NPs - OA
Μπεντονίτης με προσθήκη NPs με επικάλυψη Δεξτράνης	BF +NPs – DEX
Μπεντονίτης με προσθήκη NPs με επικάλυψη Μαλεϊκού Οξέος	BF +NPs – MAL
Μπεντονίτης με προσθήκη NPs με επικάλυψη Λωρικού οξέος	BF +NPs - LAUR
Μπεντονίτης με προσθήκη NPs με επικάλυψη Ολεϊκού Οξέος	BF +NPs- OL

Πίνακας 13. Συνοπτικά τα υλικά και τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν για αυτήν την έρευνα και οι συντομογραφίες με τις οποίες θα αναφέρονται στα αποτελέσματα.

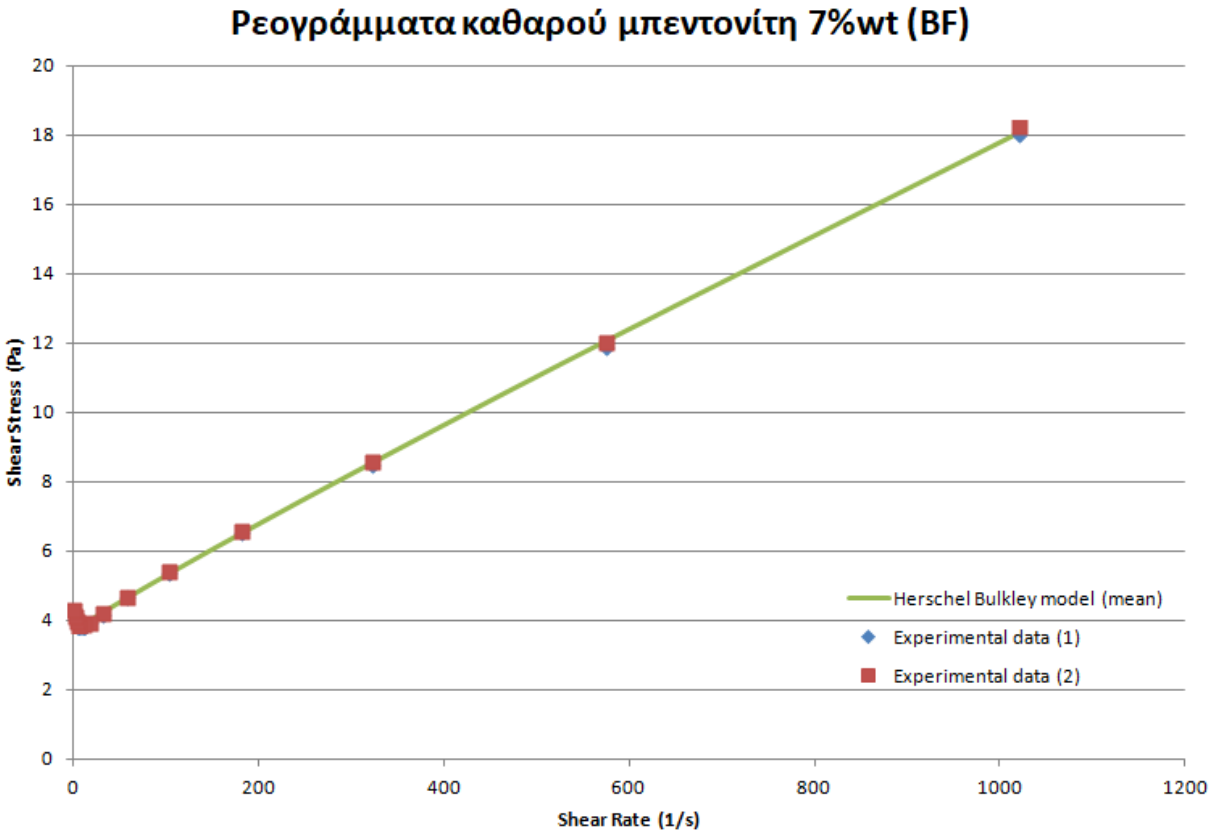
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2.1 Μπεντονίτης-Na (base fluid)

Στο Διάγραμμα 5, εμφανίζονται τα αποτελέσματα δύο ρεολογικών μετρήσεων δύο δειγμάτων Na-μπεντονίτη (base fluid) καθώς επίσης και η καμπύλη του μέσου όρου του μοντέλου Herschel Bulkley. Παρατηρείται ότι η απόκλιση των πειραματικών μετρήσεων από το μοντέλο Herschel Bulkley είναι αρκετά μικρή με κατά μέσο όρο σφάλματος μόλις 0,6025.

Στον Πίνακα 18 αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των δύο δειγμάτων μπεντονίτη, όπου τ_y = HB τάση διολίσθησης (yield stress - lb/100ft^2 ή Pa), K = δείκτης σταθερότητας ρευστών (fluid consistency index – lb*s^n/100ft^2 ή Pa*s^n) και του *n* = δείκτης συμπεριφοράς ρευστών (fluid behavior index – αδιάστατο μέγεθος), που υπολογίστηκαν για κάθε δείγμα μπεντονίτη.



Διάγραμμα 5. Ρεογράμματα δειγμάτων Na-μπεντονίτη (base fluid) 7.0%wt και καμπύλη του μέσου όρου του μοντέλου Herschel Bulkley.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

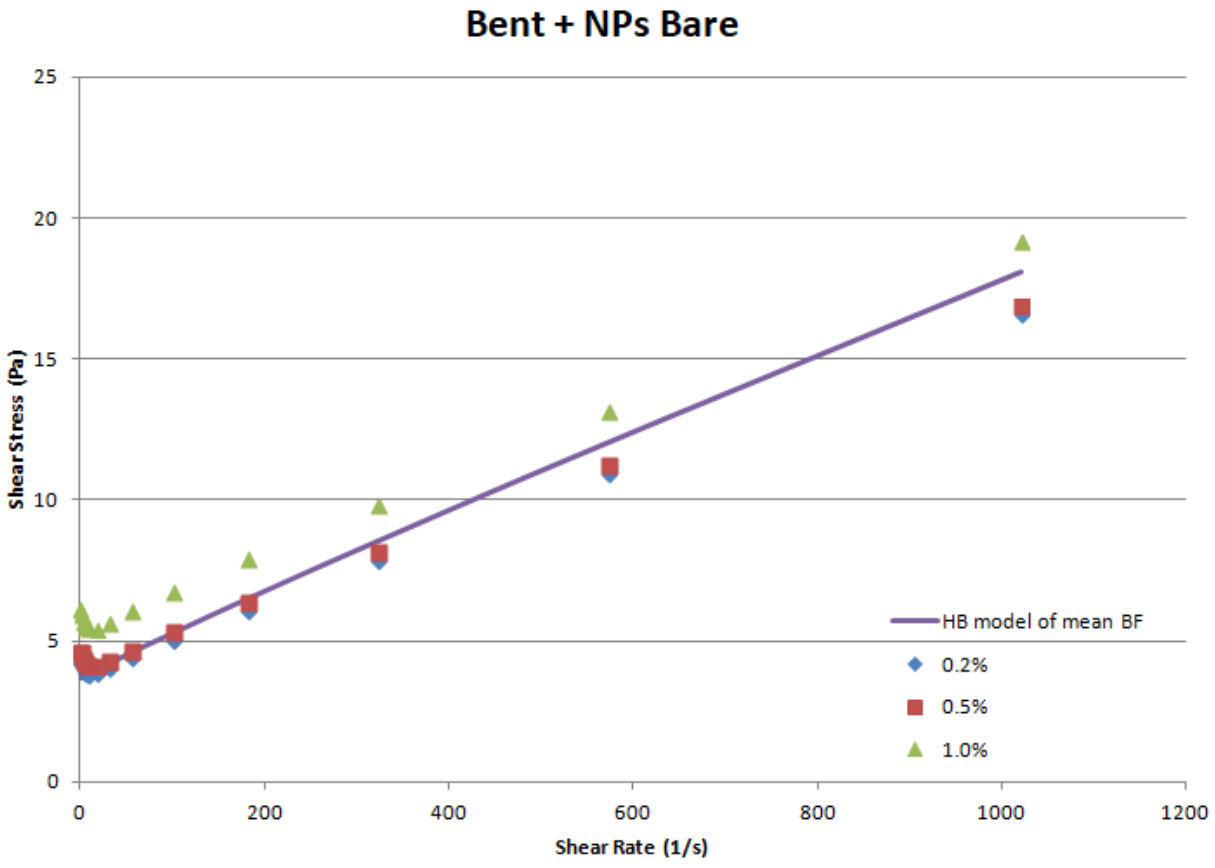
25°C		Hurschel-Bulkley model		
Δείγμα	**τ_y (Pa)**	**K (Pa·s^n)**	**n**	**Standard error**
Base Fluid (1)	3.700	0.02111	0.9429	0.623
Base Fluid (2)	3.680	0.02118	0.9402	0.582
MO (Mean BF)	3.69	0.021145	0.94155	0.6025

Πίνακας 14. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 5.

5.2.2 BF με NPs Fe_3O_4 χωρίς επικάλυψη (Bare)

Στο Διάγραμμα 6, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων Na-μπεντονίτη 7,0%wt με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) χωρίς επικάλυψη (BF+NPs-Bare), σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις 0.2 , 0.5 και 1% wt. Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται και η καμπύλη του μοντέλου HB για τον μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (HB model of mean BF).

Αντίστοιχα, στον Πίνακα 19, αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των εν λόγω δειγμάτων, που εξάγονται από το μοντέλο HB.



Διάγραμμα 6. Ρεόγραμμα δείγματος μπεντονίτη BF 7.0%wt με NPs χωρίς επικάλυψη (bare) σε συγκεντρώσεις 0.2%wt, 0.5%wt και 1.0%wt.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

25°C		Hurschel-Bulkley model		
Συγκεντρ.%	**τ_y (Pa)**	**K (Pa·s^n)**	**n**	**Standard error**
0.2%	3.694	0.01370	0.9880	0.6798
0.5%	3.949	0.01434	0.9818	0.9456
1.0%	5.265	0.01698	0.9680	1.4521

Πίνακας 19. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 6.

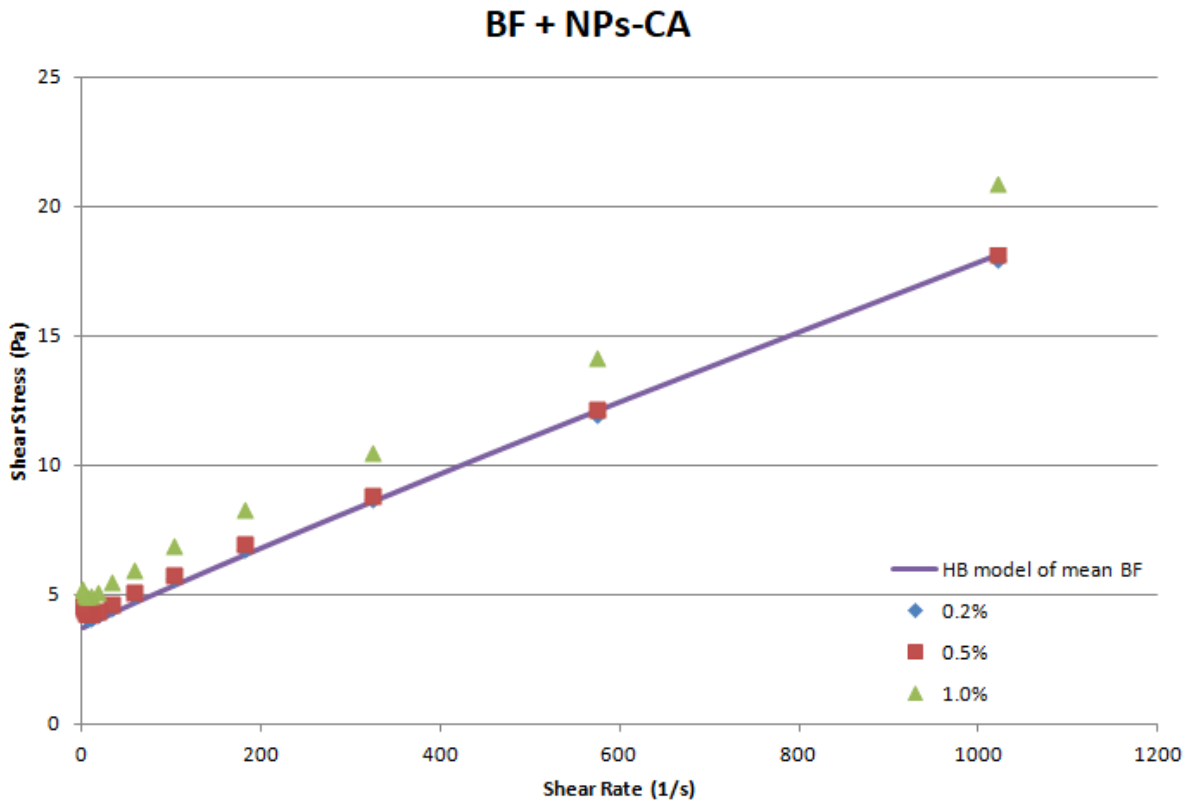
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

5.2.3 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη κιτρικού οξέος (Citric Acid)

Στο Διάγραμμα 7, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων Na-μπεντονίτη 7,0%wt με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) με επικάλυψη κιτρικού οξέος (BF+NPs-CA). Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται και η καμπύλη του μοντέλου HB για τον μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (HB model of mean BF).

Αντίστοιχα, στον Πίνακα 20, αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των εν λόγω δειγμάτων, που εξάγονται από το μοντέλο HB.



Διάγραμμα 7. Ρεόγραμμα δείγματος μπεντονίτη BF 7.0%wt με NPs επικαλυπτόμενα με κιτρικό οξύ (CA) σε συγκεντρώσεις 0.2%wt, 0.5%wt και 1.0%wt.

25°C	Hurschel-Bulkley model			
Συγκεντρ.%	τ_y (Pa)	K (Pa·s^n)	n	Standard error
0.2%	3.978	0.02064	0.9399	0.3365
0.5%	4.124	0.02095	0.9386	0.3088
1.0%	4.800	0.03242	0.8953	0.3597

Πίνακας 15. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 7.

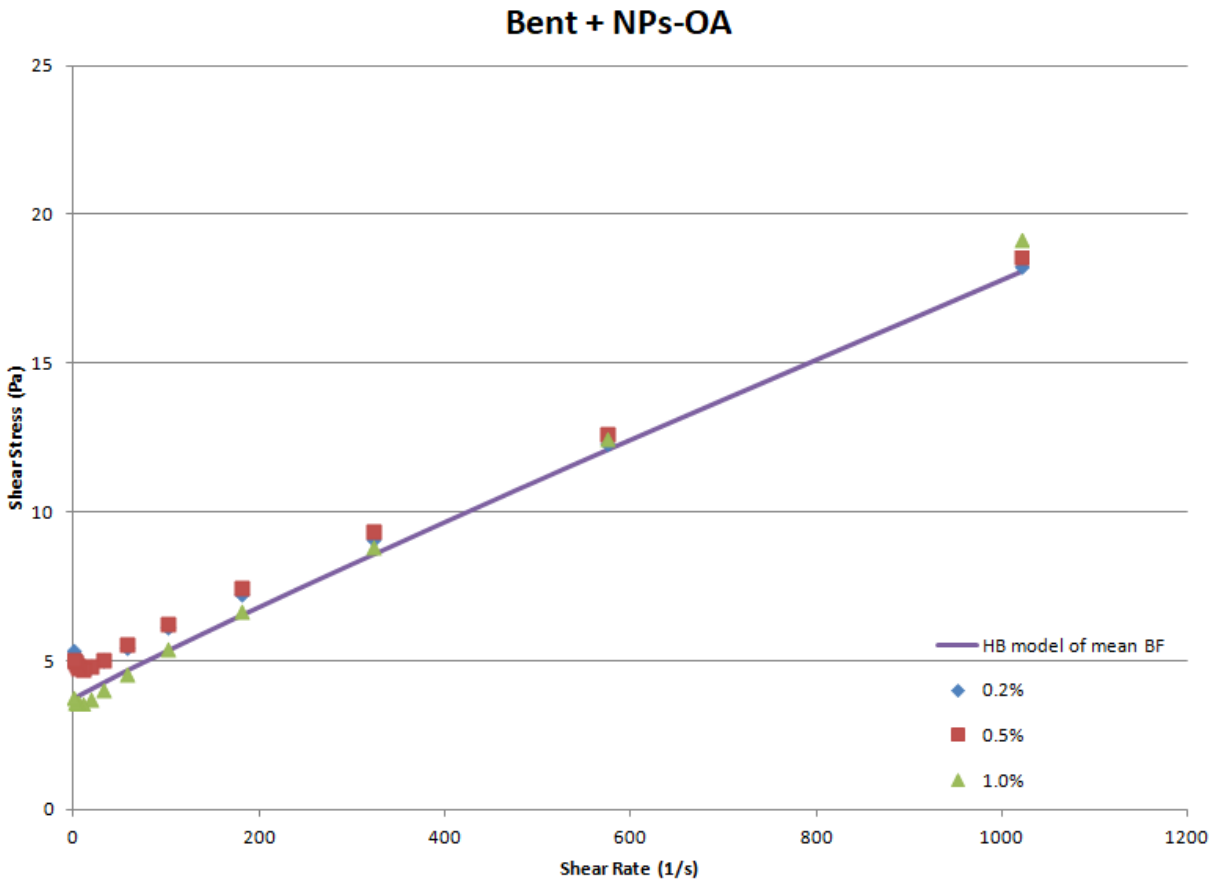
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

5.2.4 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Οξαλικού Οξέος (oxalic acid)

Στο Διάγραμμα 8, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων Na-μπεντονίτη 7,0%wt με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) με επικάλυψη οξαλικού οξέος (BF+NPs-OA). Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται και η καμπύλη του μοντέλου HB για τον μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (HB model of mean BF).

Αντίστοιχα, στον Πίνακα 21, αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των εν λόγω δειγμάτων, που εξάγονται από το μοντέλο HB.



Διάγραμμα 8. Ρεόγραμμα δείγματος μπεντονίτη BF 7.0%wt με NPs επικαλυπτόμενα με οξαλικό οξύ (OA) σε συγκεντρώσεις 0.2%wt, 0.5%wt και 1.0%wt.

25°C	Hurschel-Bulkley model			
Συγκεντρ.%	τ_y (Pa)	K (Pa·s^n)	n	Standard error
0.2%	4.684	0.01552	0.9774	0.8592
0.5%	4.587	0.02277	0.9265	0.4627
1.0%	3.452	0.02596	0.9240	0.1950

Πίνακας 16. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 8.

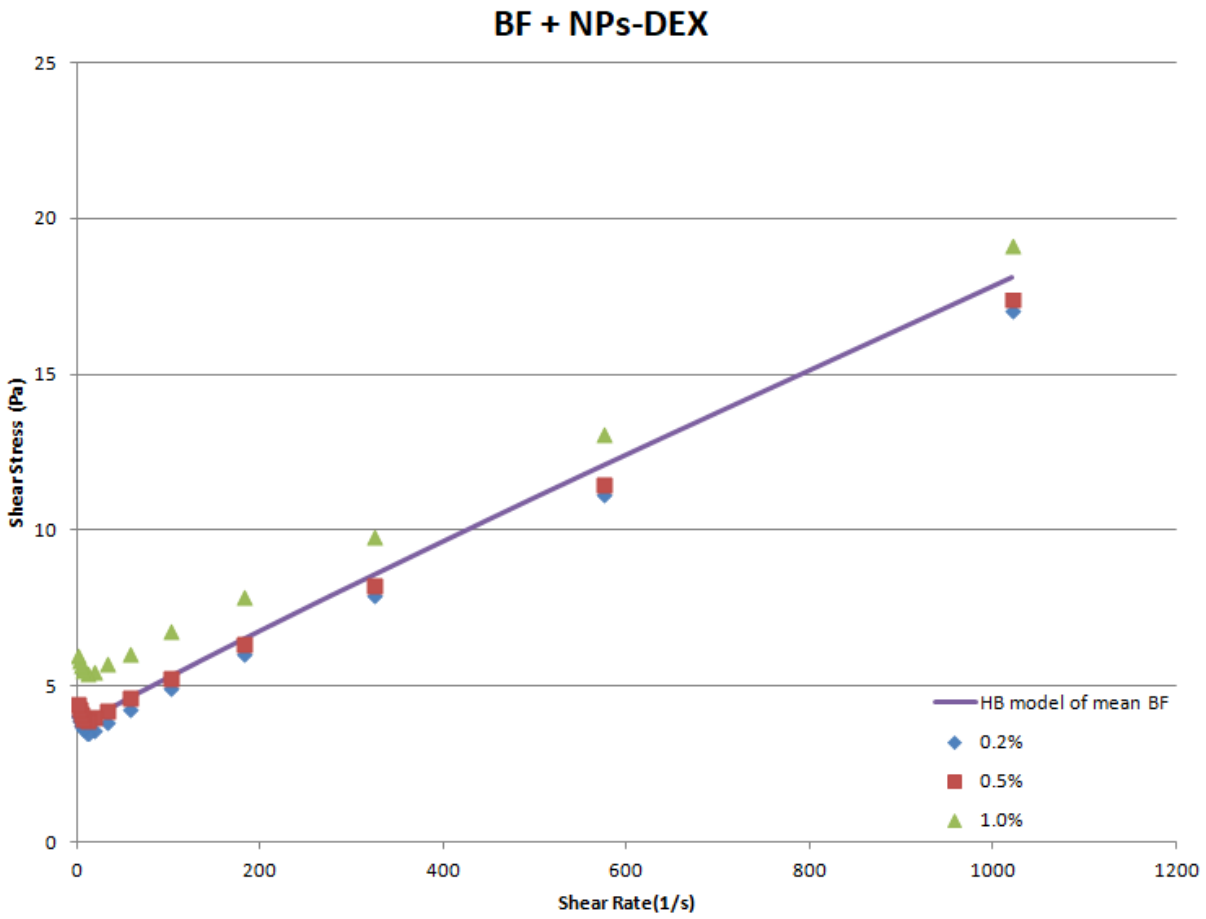
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

5.2.5 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Δεξτράνης (dextrane)

Στο διάγραμμα 9, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων Na-μπεντονίτη 7,0%wt με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) με επικάλυψη δεξτράνης (BF+NPs-Dex). Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται και η καμπύλη του μοντέλου HB για τον μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (HB model of mean BF).

Αντίστοιχα, στον πίνακα 22, αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των εν λόγω δειγμάτων, που εξάγονται από το μοντέλο HB.



Διάγραμμα 9. Ρεόγραμμα δείγματος μπεντονίτη BF 7.0%wt με NPs επικαλυμμένα με δεξτράνη (DEX) σε συγκεντρώσεις 0.2%wt, 0.5%wt και 1.0%wt.

25°C	Hurschel-Bulkley model			
Συγκεντρ.%	τ_y (Pa)	K (Pa·s^n)	n	Standard error
0.2%	3.389	0.01897	0.9492	0.7745
0.5%	3.758	0.01719	0.9633	0.7301
1.0%	5.269	0.01645	0.9721	0.8775

Πίνακας 17. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 9.

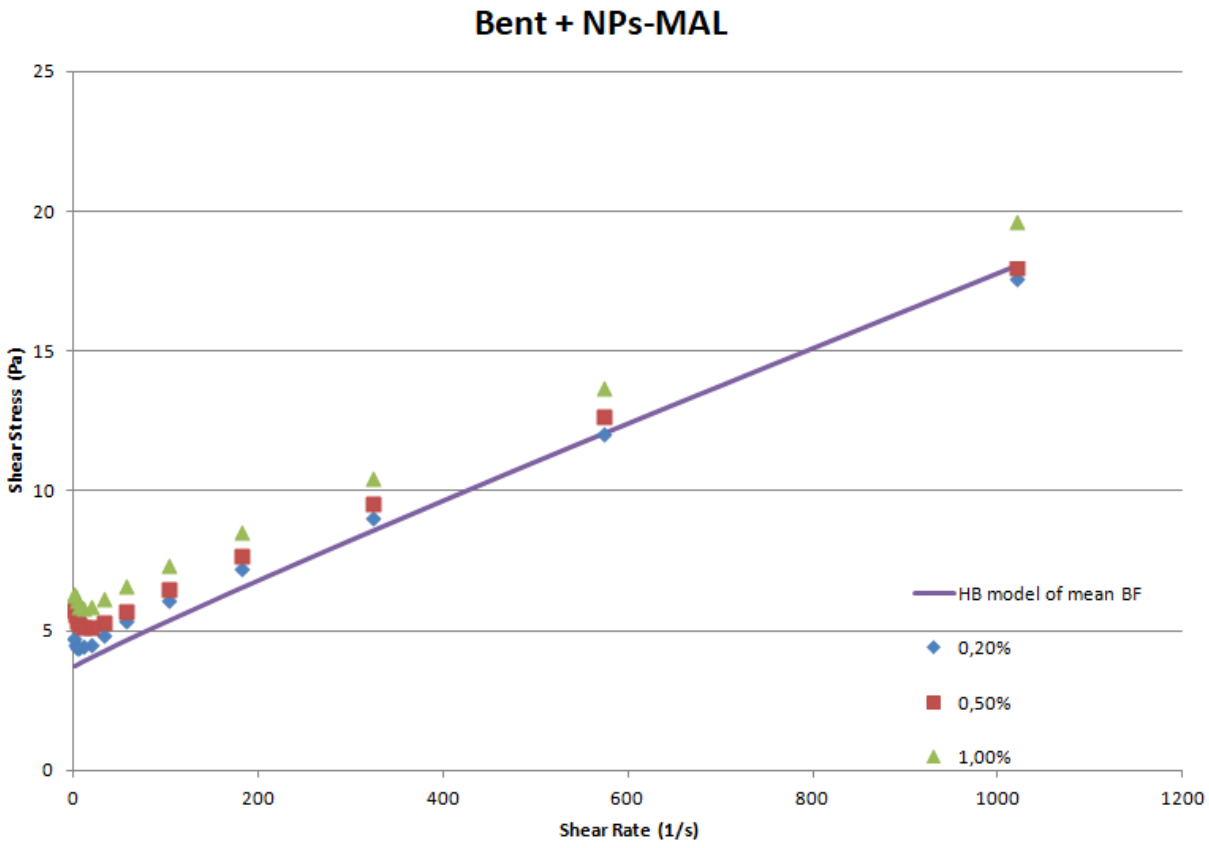
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

5.2.6 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Μαλεϊκού Οξέος (Maleic acid)

Στο διάγραμμα 10, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων Na-μπεντονίτη 7,0%wt με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) με επικάλυψη Μαλεϊκού οξέος (BF+NPs-Mal). Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται και η καμπύλη του μοντέλου HB για τον μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (HB model of mean BF).

Αντίστοιχα, στον πίνακα 23, αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των εν λόγω δειγμάτων, που εξάγονται από το μοντέλο HB.



Διάγραμμα 10. Ρεόγραμμα δείγματος μπεντονίτη BF 7.0%wt με NPs επικαλυμμένα με μαλεϊκό οξύ (MAL) σε συγκεντρώσεις 0.2%wt, 0.5%wt και 1.0%wt.

25°C	Hurschel-Bulkley model			
Συγκεντρ.%	τ_y (Pa)	K (Pa·s^n)	n	Standard error
0.2%	4.256	0.03085	0.8751	0.3560
0.5%	4.881	0.02404	0.9095	1.4716
1.0%	5.649	0.02301	0.9246	0.9673

Πίνακας 18. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 10.

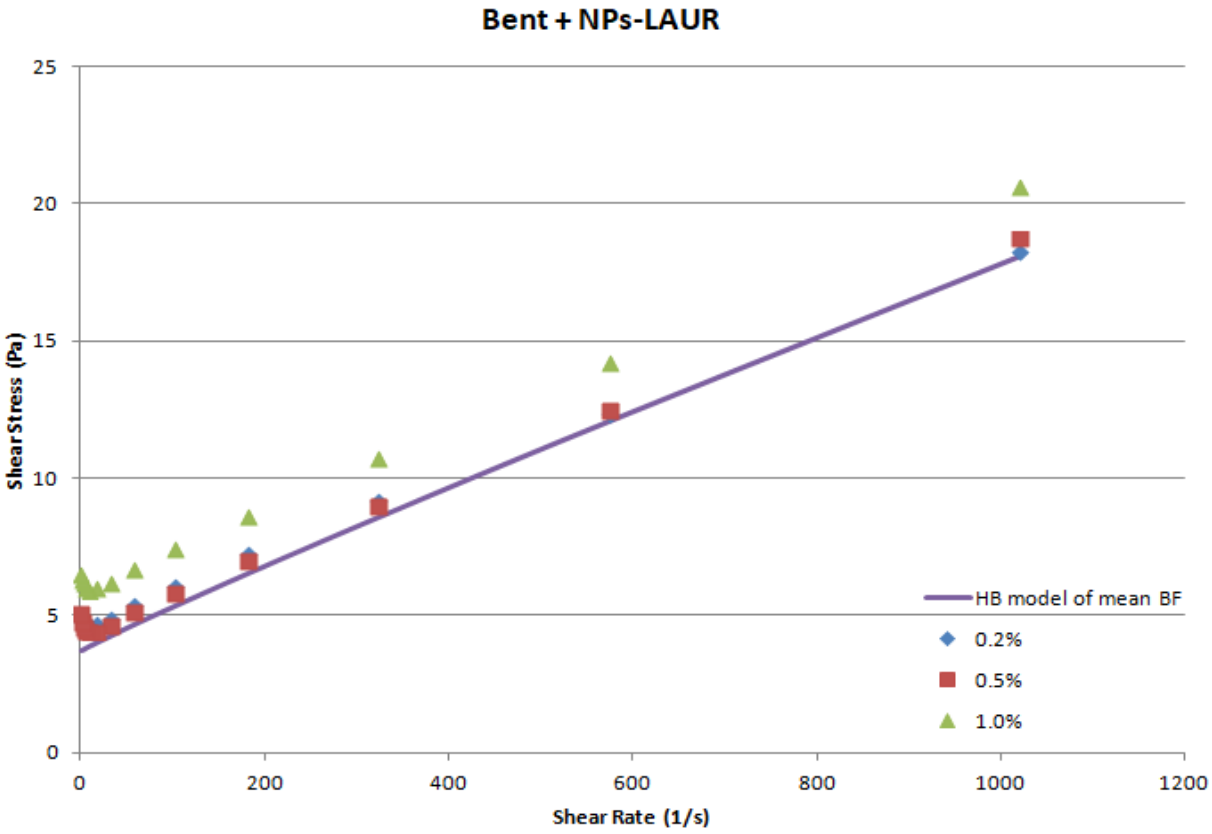
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2.7 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Λωρικού οξέος (Lauric acid)

Στο διάγραμμα 11, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων Na-μπεντονίτη 7,0%wt με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) με επικάλυψη Λωρικού οξέος (BF+NPs-LA). Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται και η καμπύλη του μοντέλου HB για τον μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (HB model of mean BF).

Αντίστοιχα, στον πίνακα 24, αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των εν λόγω δειγμάτων, που εξάγονται από το μοντέλο HB.



Διάγραμμα 11. Ρεόγραμμα δείγματος μπεντονίτη BF 7.0%wt με NPs επικαλυμμένα με λωρικό οξύ (LAUR) σε συγκεντρώσεις 0.2%wt, 0.5%wt και 1.0%wt.

25°C	Hurschel-Bulkley model			
Συγκεντρ.%	τ_y (Pa)	K (Pa·s^n)	n	Standard error
0.2%	4.458	0.02120	0.9346	0.6145
0.5%	4.250	0.01771	0.9681	1.065
1.0%	5.799	0.01936	0.9584	0.9024

Πίνακας 19. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 11.

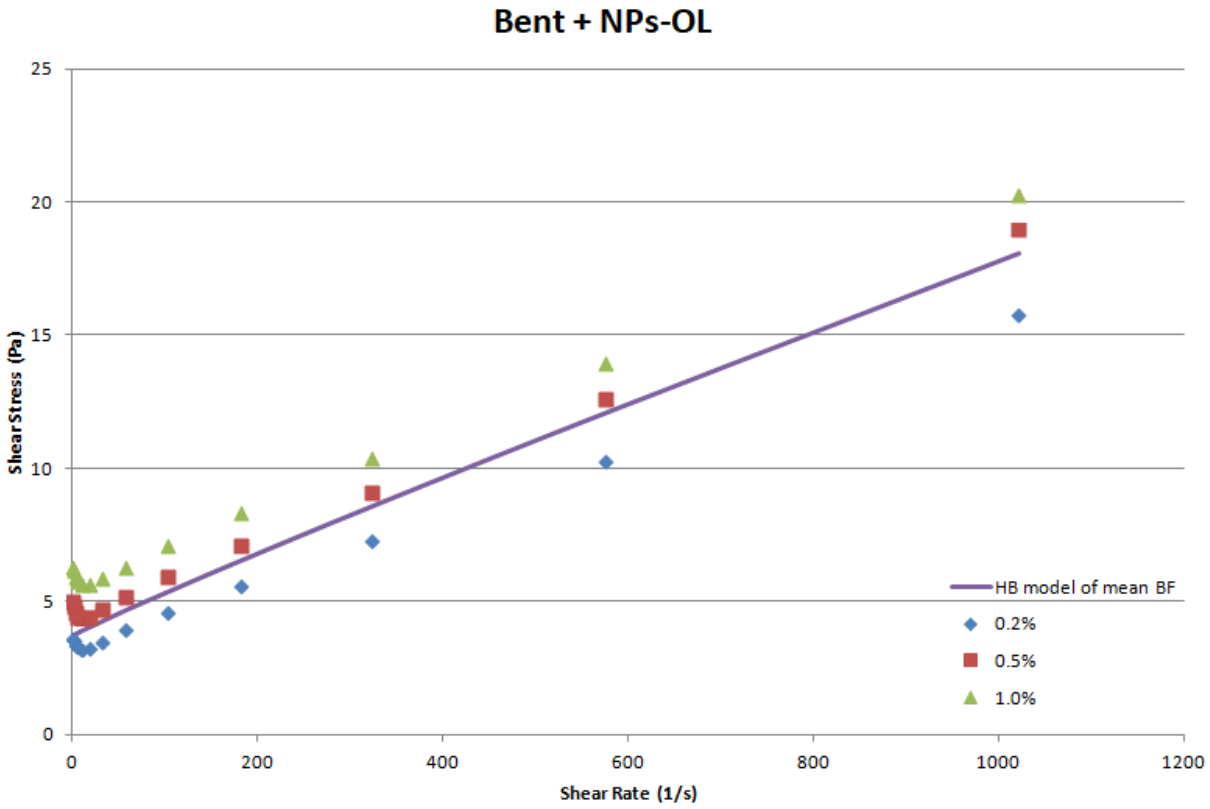
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2.8 BF με NPs Fe_3O_4 με επικάλυψη Ολεϊκού Οξέος (Oleic acid)

Στο διάγραμμα 12, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων Na-μπεντονίτη 7,0%wt με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) με επικάλυψη Ολεϊκού οξέος (BF+NPs-OLA). Στο ίδιο διάγραμμα, παρουσιάζεται και η καμπύλη του μοντέλου HB για τον μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (HB model of mean BF).

Αντίστοιχα, στον πίνακα 25, αναγράφονται οι ρεολογικές παράμετροι των εν λόγω δειγμάτων, που εξάγονται από το μοντέλο HB.



Διάγραμμα 12. Ρεόγραμμα δείγματος μπεντονίτη BF 7.0%wt με NPs επικαλυμμένα με ολεϊκό οξύ (OL) σε συγκεντρώσεις 0.2%wt, 0.5%wt και 1.0%wt.

25°C	Hurschel-Bulkley model			
Συγκεντρ.%	τ_y (Pa)	K (Pa·s^n)	n	Standard error
0.2%	3.098	0.01753	0.9496	0.5988
0.5%	4.215	0.01975	0.9545	1.004
1.0%	5.441	0.01955	0.9569	1.400

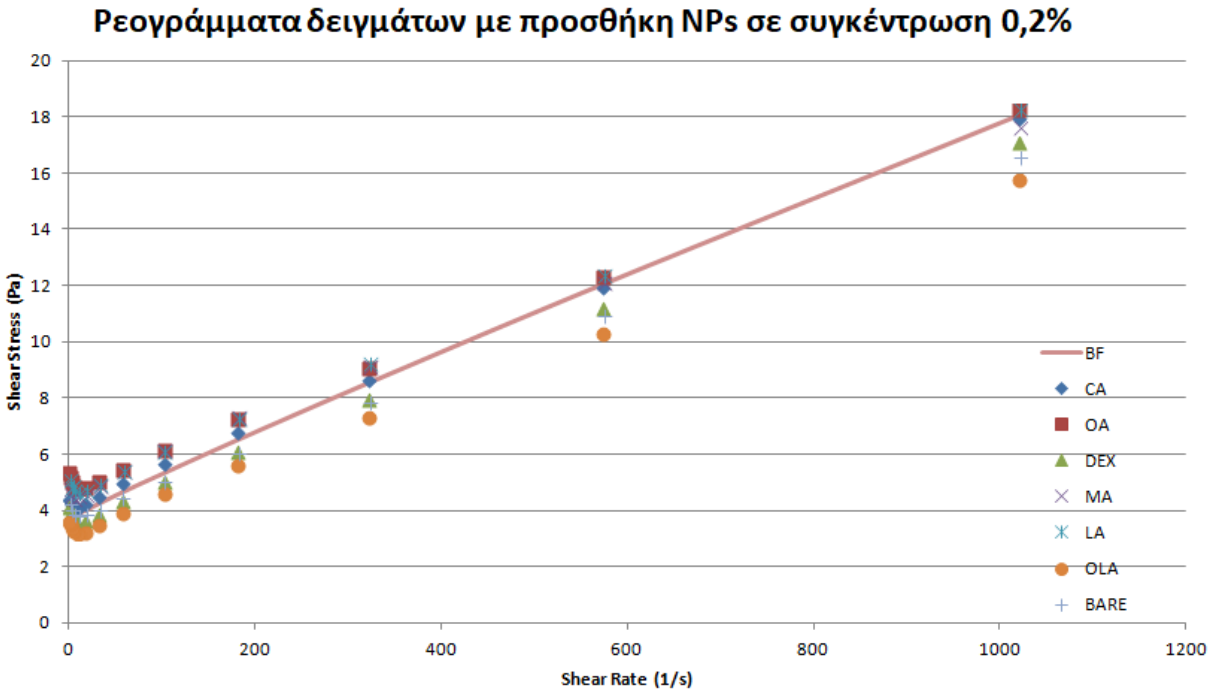
Πίνακας 20. Ρεολογικές Herschel Bulkley παράμετροι των δειγμάτων του Διαγράμματος 12.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2.9 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,2%wt.

Στο διάγραμμα 13 απεικονίζονται τα ρεογράμματα (τάση διάτμησης σε συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης) των δειγμάτων μπεντονίτη, με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις (BARE, CA, OA, DEX, MA, LA,OLA), σε συγκέντρωση 0,2%wt, συγκριτικά με το μέσο όρο του μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (BF).



Διάγραμμα 13. Ρεόγραμμα μπεντονίτη BF 7.0%wt με όλα τα είδη νανοσωματιδίων σε συγκέντρωση 0.2%wt.

Στον πίνακα 26 παρουσιάζονται όλες οι ρεολογικές παράμετροι που εξάγονται από το HB μοντέλο των δειγμάτων Na-bentonite με προσθήκη νανοσωματιδίων με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,2%.

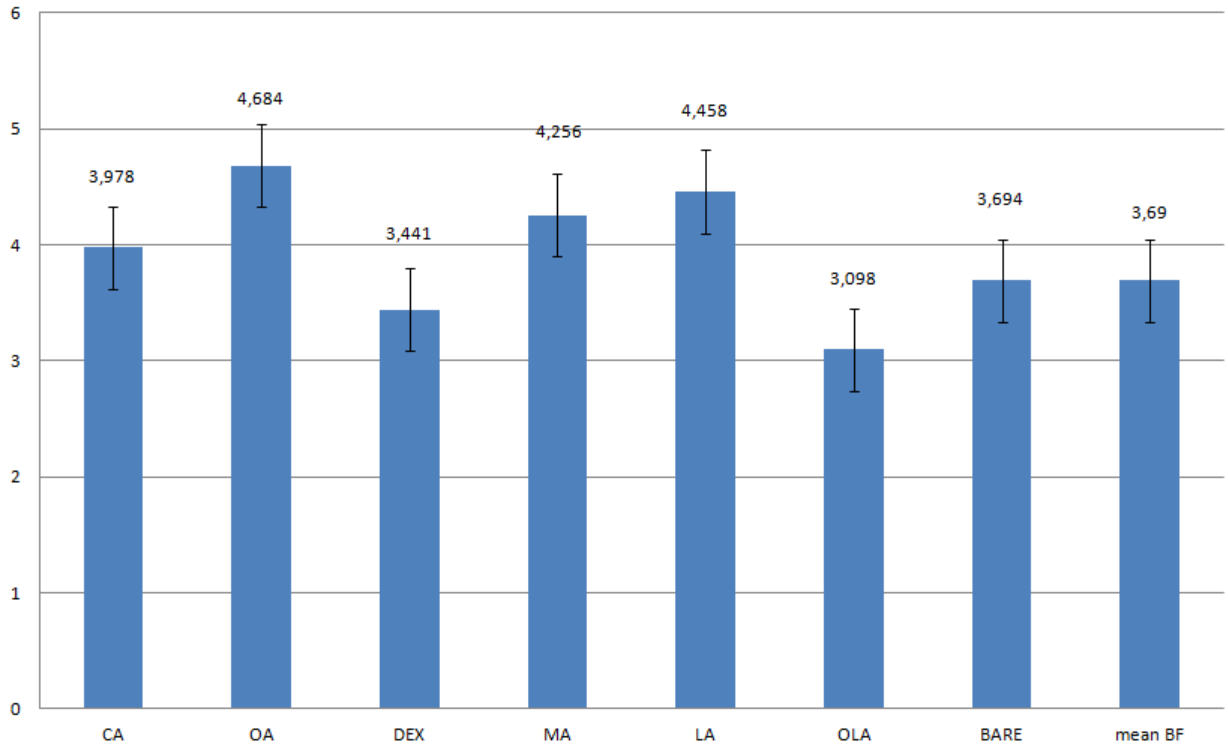
Στο διάγραμμα 14 γίνεται σύγκριση των τάσεων διολίσθησης των δειγμάτων με νανοσωματίδια με συγκέντρωση 0,2% με τον καθαρό μπεντονίτη. Παρατηρείται ότι τα δείγματα με νανοσωματίδια επικαλυμμένα με Δεξτράνη και Ολεϊκό οξύ εμφανίζουν χαμηλότερη τάση διολίσθησης από τον καθαρό μπεντονίτη (τ_y=3,69 Pa). Το δείγμα με νανοσωματίδια χωρίς επικάλυψη προσεγγίζει, περισσότερο από κάθε άλλο δείγμα, την τιμή διολίσθησης του καθαρού μπεντονίτη, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα με νανοσωματίδια (CA, OA, MAL, LAUR) έχουν πιο υψηλή τιμή τάσης διολίσθησης, στην ίδια συγκέντρωση.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

25°C		Hurschel-Bulkley model		
Δείγμα (NPs σε συγκ. 0,2%)	**τ_y (Pa)**	**K (Pa·s^n)**	**n**	**Standard error**
BF	3.69	0.021145	0.94155	0.6025
NPs-bare	3.694	0.01370	0.9880	0.6798
NPs-CA	3.978	0.02064	0.9399	0.3365
NPs-OA	4.684	0.01552	0.9774	0.8592
NPs-DEX	3.389	0.01897	0.9492	0.7745
NPs-MAL	4.256	0.03085	0.8751	0.3560
NPs-LAUR	4.458	0.02120	0.9346	0.6145
NPs-OL	3.098	0.01753	0.9496	0.5988

Πίνακας 21. Ρεολογικές Herschel-Bulkley παράμετροι των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,2%wt.



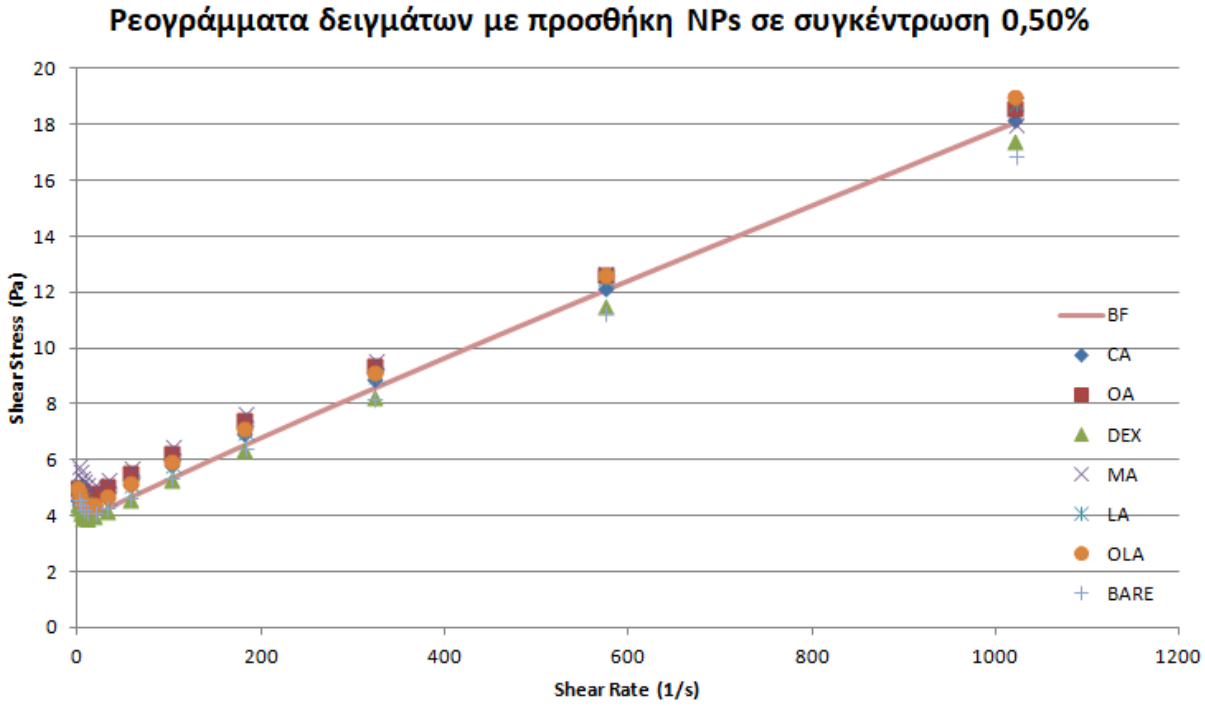
Διάγραμμα 14. Μπαρόγραμμα της τάσης διολίσθησης (yield stress) των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,2%wt.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2.10 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,5%wt.

Στο διάγραμμα 15 απεικονίζονται τα ρεογράμματα (τάση διάτμησης σε συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης) των δειγμάτων μπεντονίτη με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις (BARE, CA, OA, DEX, MA, LA, OLA) σε συγκέντρωση 0,5%wt συγκριτικά με το μέσο όρο του μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (BF).



Διάγραμμα 15. Ρεόγραμμα μπεντονίτη BF 7.0%wt με όλα τα είδη νανοσωματιδίων σε συγκέντρωση 0.5%wt.

Στον πίνακα 27 παρουσιάζονται όλες οι ρεολογικές παράμετροι που εξάγονται από το HB μοντέλο των δειγμάτων Na-bentonite με προσθήκη νανοσωματιδίων με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,5%.

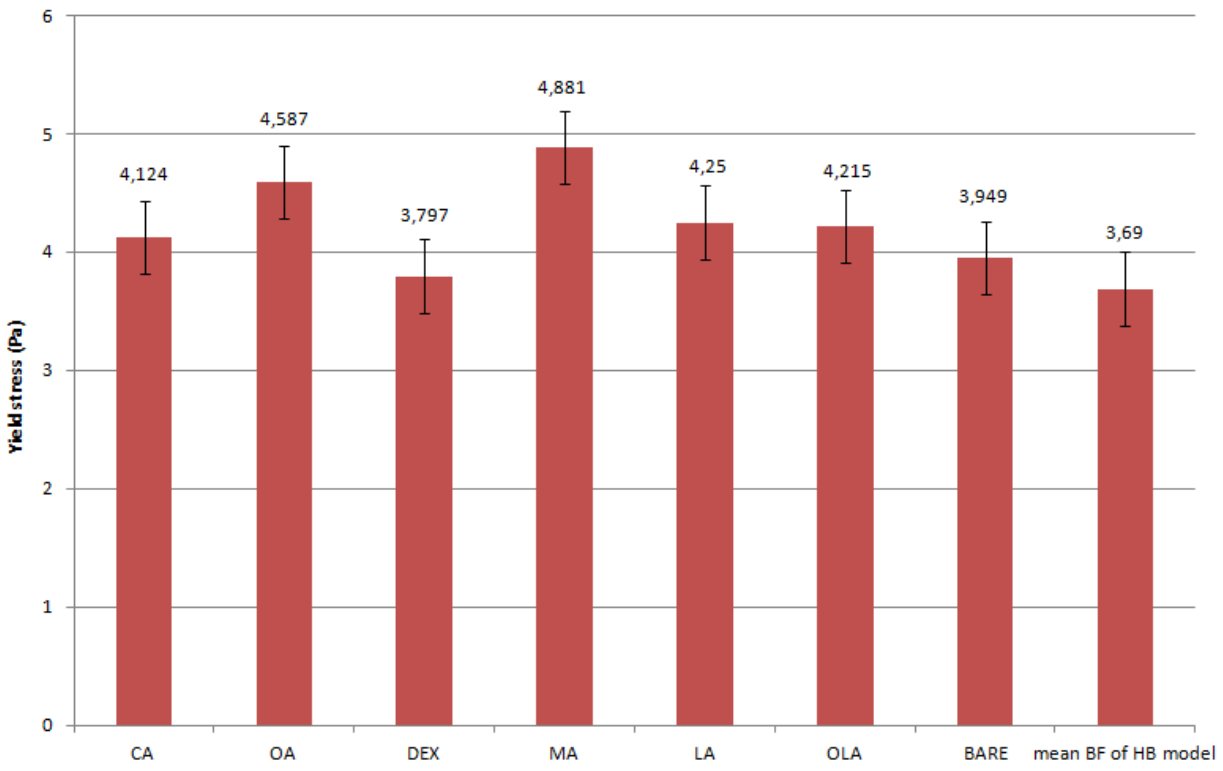
Στο διάγραμμα 16 γίνεται σύγκριση των τάσεων διολίσθησης των δειγμάτων με νανοσωματίδια με συγκέντρωση 0,5% με τον καθαρό μπεντονίτη. Συγκριτικά με τα δείγματα νανοσωματιδίων χωρίς επικάλυψη, παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα με επικάλυψη εμφανίζουν αύξηση της τιμής της τάσης διολίσθησης, εκτός από το δείγμα με νανοσωματίδια με επικάλυψη οξαλικού οξέος. Το δείγμα μπεντονίτη με νανοσωμαατίδια επικαλυμμένα με δεξτράνη, προσεγγίζει πιο πολύ την τιμή του καθαρού μπεντονίτη, για τη συγκέντρωση 0,5%wt.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

25°C		Hurschel-Bulkley model		
Δείγμα (NPs σε συγκ. 0,5%)	**τ_y (Pa)**	**K (Pa·s^n)**	**n**	**Standard error**
BF	3.69	0.021145	0.94155	0.6025
NPs-bare	3.949	0.01434	0.9818	0.9456
NPs-CA	4.124	0.02095	0.9386	0.3088
NPs-OA	4.587	0.02277	0.9265	0.4627
NPs-DEX	3.758	0.01719	0.9633	0.7301
NPs-MAL	4.881	0.02404	0.9095	1.4716
NPs-LAUR	4.250	0.01771	0.9681	1.065
NPs-OL	4.215	0.01975	0.9545	1.004

Πίνακας 22. Ρεολογικές Herschel-Bulkley παράμετροι των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,5%wt.



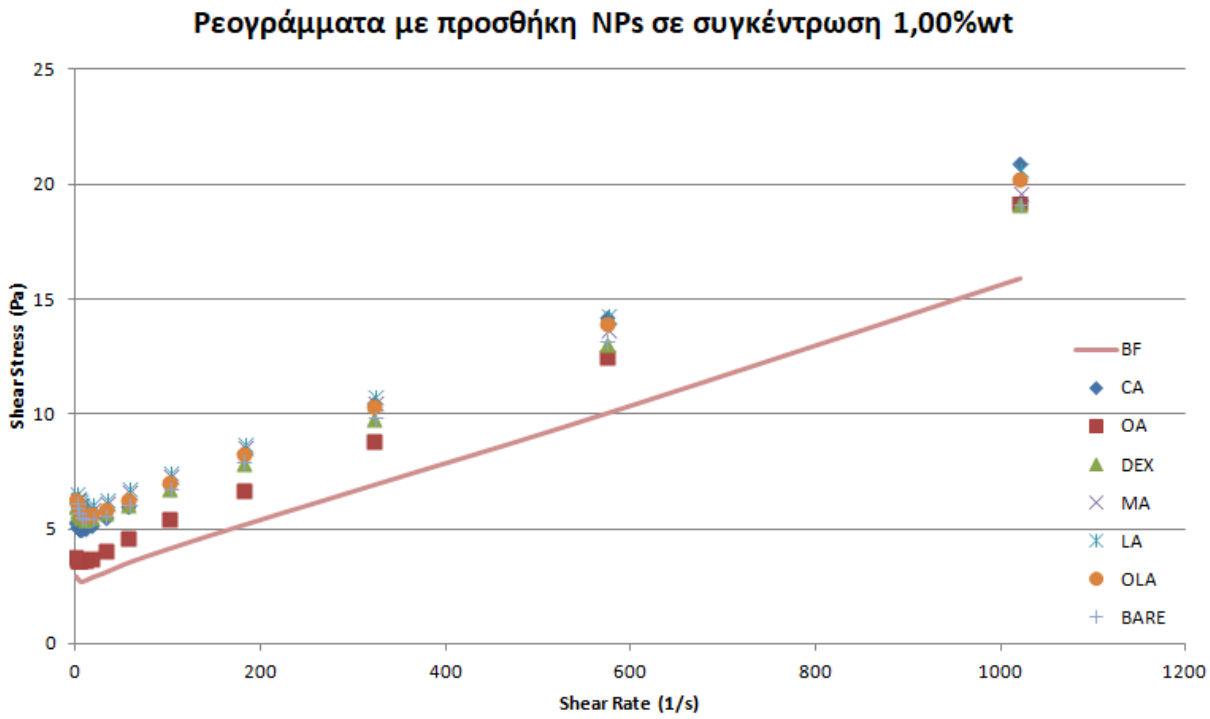
Διάγραμμα 16. Μπαρόγραμμα της τάσης διολίσθησης (yield stress) των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,5%wt.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5.2.11 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 1.0%wt.

Στο διάγραμμα 17 απεικονίζονται τα ρεογράμματα (τάση διάτμησης σε συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης) των δειγμάτων μπεντονίτη με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις (BARE, CA, OA, DEX, MA, LA,OLA) σε συγκέντρωση 1,0%wt συγκριτικά με το μέσο όρο του μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια (BF).



Διάγραμμα 17. Ρεόγραμμα μπεντονίτη BF 7.0%wt με όλα τα είδη νανοσωματιδίων σε συγκέντρωση 1.0%wt.

Στον πίνακα 28 παρουσιάζονται όλες οι ρεολογικές παράμετροι που εξάγονται από το HB μοντέλο των δειγμάτων Na-bentonite με προσθήκη νανοσωματιδίων με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 1,0%.

Στο διάγραμμα 18 γίνεται σύγκριση των τάσεων διολίσθησης των δειγμάτων με νανοσωματίδια με συγκέντρωση 1,0% με τον καθαρό μπεντονίτη. Παρατηρείται αύξηση της τιμής διολίσθησης όλων των δειγμάτων με νανοσωματίδια, εκτός από την περίπτωση του οξαλικού οξέος, η οποία εμφανίζει σημαντική μείωση.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

25°C		Hurschel-Bulkley model		
Δείγμα (NPs σε συγκ. 1,0%)	**τ_y (Pa)**	**K (Pa·s^n)**	**n**	**Standard error**
BF	3.69	0.021145	0.94155	0.6025
NPs-bare	5.265	0.01698	0.9680	1.4521
NPs-CA	4.800	0.03242	0.8953	0.3597
NPs-OA	3.452	0.02596	0.9240	0.1950
NPs-DEX	5.269	0.01645	0.9721	0.8775
NPs-MAL	5.649	0.02301	0.9246	0.9673
NPs-LAUR	5.799	0.01936	0.9584	0.9024
NPs-OL	5.441	0.01955	0.9569	1.400

Πίνακας 23. Ρεολογικές Herschel-Bulkley παράμετροι των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 1,0%wt.

Διάγραμμα 18. Μπαρόγραμμα της τάσης διολίσθησης (yield stress) των δειγμάτων με νανοσωματίδια με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 1,0%wt.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Συμπεράσματα

Αυτή η μελέτη διερεύνησε την επίδραση της προσθήκης νανοσωματιδίων μαγνητίτη επικαλυμένων με μια σειρά από οργανικές ενώσεις, σε υδατικά αιωρήματα μπετονίτη, σε τρεις συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια μαγνητίτη επικαλύφθηκαν με τρία οργανικά οξέα μικρού MB: κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ και μαλεϊκό οξύ, δύο λιπαρά οξέα: λωρικό και ολεϊκό οξύ, και ένα πολυμερές, την δεξτράνη.

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης και τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD), με φυσική ρόφηση αζώτου (BET) και φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR. Τα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτίνων X ταυτοποίησαν σε όλα τα δείγματα νανοκρυσταλικό υλικό μαγνητίτη (JCPDS card 19-629) και με την εξίσωση Sherrer υπολογίστηκε προσεγγιστικά το μέγεθος σωματιδίων με κάθε επικάλυψη μεταξύ 10-20 nm.

Με φυσική ρόφηση αζώτου προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων η οποία είναι αρκετά αυξημένη και κυμαίνεται μεταξύ 79-124 m^2/g. Στη συνέχεια, θεωρώντας ότι τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα, δεν δημιουργούν συσσωματώματα και δεν έχουν πορώδες, προσδιορίστηκε το μέσο μέγεθος σωματιδίου, το οποίο συμφωνεί με αυτό που υπολογίστηκε με την εξίσωση Sherrer, στα 10-15 nm.

Τέλος, στα φάσματα FTIR των επικαλυμμένων νανοσωματιδίων, συγκριτικά με τις καθαρές ενώσεις επικάλυψης, εντοπίστηκαν αλλαγές ή ακόμη και απουσία σε συχνότητες τάσης δεσμών, τα οποία ερμηνεύθηκαν με βάση την πρόσδεση, με χημικό δεσμό, των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν προστέθηκαν σε υδατικά αιωρήματα Na-Wyoming μπεντονίτη και εξετάστηκαν ως προς την επίδρασή τους στα ρεολογικά χαρακτηριστικά, σε μια περιοχή shear rate (ρυθμού διάτμησης) από 1,021 s^{-1} έως 1021 s^{-1}. Από το μοντέλο Hurschel-Bulkley έγινε εξαγωγή των ρεολογικών παραμέτρων των δειγμάτων μπεντονίτη με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη με κάθε επικάλυψη. Όλα τα δείγματα εμφάνισαν αύξηση της τιμής της τάσης διολίσθησης (yield stress) με αύξηση της συγκέντρωσης σε νανοσωματίδια από 0,2% έως 1,0%, εκτός από την περίπτωση του οξαλκού οξέος που εμφανίζει αντίστροφη συμπεριφορά.

Παρόλαυτα, δεν παρουσιάζεται αισθητή διαφορά της τάσης διολίσθησης (yield stress) των δειγμάτων με προσθήκη νανοσωματιδίων με κάθε επικάλυψη στις συγκεντρώσεις 0,2% και 0,5% σε σύγκριση με τον καθαρό μπεντονίτη. Από προηγούμενες μελέτες[15] αποδείχθηκε ότι τα δείγματα υδατικών αιωρημάτων μπεντονίτη με προσθήκη νανοσωματιδίων μαγνητίτη σε συγκέντρωση 0,5% μειώνουν αισθητά την απώλεια ρευστών. Αυτό, καθιστά τα εν λόγω υλικά, στη συγκεκριμένη συγκέντρωση, κατάλληλα για ρύθμιση της απώλειας ρευστών, χωρίς να προκαλούν σημαντικές αλλαγές στην επιθυμητή ρεολογική συμπεριφορά του μπεντονίτη.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

6.2 Μελλοντικές Προοπτικές

Πέραν των συμπερασμάτων που προέκυψαν από αυτήν την έρευνα, δημιουργήθηκαν επίσης και ορισμένα ερωτήματα, τα οποία γεννούν την ανάγκη για περαιτέρω εμβάθυνση της μελέτης των αποτελεσμάτων. Τα νεοσυντεθείμενα γεωτρητικά ρευστά με προσθήκη νανοσωματιδίων σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για να ανοίξουν νέους δρόμους για τις εταιρίες πετρελαίου και φυσικού αερίου, έτσι ώστε να αναπτυχθούν βελτιωμένα γεωτρητικά ρευστά, σχετικά φθηνά, και που μπορούν να οδηγήσουν σε μικρότερες ζημιές στο σχηματισμό και να ενισχύσουν την προσπάθεια για την επίτευξη υψηλότερου δυναμικού παραγωγής, εξαλείφοντας τη χρήση τοξικών και επιβλαβών χημικών ουσιών. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ νανοσωματιδίου και οργανικής επικάλυψης, καθώς επίσης και νανοσωματιδίου και σωματιδίου μπεντονίτη. Χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως SEM, TEM, NMR και MRI μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη κατανόηση των αλληλεπιδράσεων σωματιδίου προς σωματίδιο, καθώς επίσης παρέχει χρήσιμο υπόβαθρο για την ανάπτηξη βελτιωμένων και φιλικών προς το περιβάλλον διατρητικών ρευστών.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΠΑΓΙΔΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ. 6
ΕΙΚΟΝΑ 2. ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ ΠΗΓΑΔΙΩΝ ΜΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ HT/HP, ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ SCHLUMBERGER. 7
ΕΙΚΟΝΑ 3. ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΟΥ ΛΕΠΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (FILTER CAKE) ΣΤΑ ΤΟΙΧΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ. 8
ΕΙΚΟΝΑ 4. ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ ΠΟΛΦΟΥ (CIRCULATING SYSTEM) 10
ΕΙΚΟΝΑ 5. Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ. 11
ΕΙΚΟΝΑ 6. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΓΕΩΤΡΗΣΗ. 12
ΕΙΚΟΝΑ 7. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ. 13
ΕΙΚΟΝΑ 8. ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ. 15
ΕΙΚΟΝΑ 9. ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΝΕΡΟ. 16
ΕΙΚΟΝΑ 10. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑΤΜΗΤΙΚΗΣ ΤΑΣΗΣ-ΡΥΘΜΟΥ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ: ΝΕΥΤΩΝΙΚΟ, POWER-LAW, BINGHAM PLASTIC ΚΑΙ HERSCHEL-BULKLEY. (HTTPS://WWW.GLOSSARY.OILFIELD.SLB.COM/EN/TERMS/H/HERSCHEL-BULKLEY_FLUID.ASPX) 18
ΕΙΚΟΝΑ 11. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ 19
ΕΙΚΟΝΑ 12. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΙΛΟΥ ΣΕ ΑΙΩΡΗΜΑ : Ι) ΣΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ , ΙΙ) ΣΕ ΣΥΣΩΜΑΤΩΣΗ (ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ) , ΙΙΙ) ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ (ΑΚΡΗ ΜΕ ΑΚΡΗ) , IV) ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ (ΑΚΡΗ ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ). 20
ΕΙΚΟΝΑ 13. Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΛΕΠΤΗΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΔΙΑΠΕΡΑΤΗΣ ΣΤΡΩΣΗΣ (FILTER CAKE) ΣΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ. (HTTPS://PHYS.ORG/NEWS/2018-10-SMART-MUD-SMOOTH-DRILLING-WELLS.HTML) 21
ΕΙΚΟΝΑ 14. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΠΡΟΣ ΟΓΚΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ. (ΠΗΓΗ: K. G. REDDY, PHYS. CHEM. CHEM. PHYS., 2014,16, 6838-6858) 22
ΕΙΚΟΝΑ 15. ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΜΟΡΦΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ: (Α) ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ, (Β) ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ ΚΑΙ (Γ) ΜΑΓΚΕΜΙΤΗΣ. 23
ΕΙΚΟΝΑ 16. ΟΡΥΚΤΟ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ (ΠΗΓΗ: HTTPS://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/MAGNETITE) 24
ΕΙΚΟΝΑ 17. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ Fe_3O_4. ΑΡΙΣΤΕΡΑ: ΣΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ. ΔΕΞΙΑ: ΕΛΚΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ. (ΠΗΓΗ: NILUKA M. D., INT.J. MOL. SCI, 2015, 16(10),23482-23516) 25
ΕΙΚΟΝΑ 18. XRD-ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (ΠΗΓΗ: A.P.A. FAIYAS ET AL. 2009). 27
ΕΙΚΟΝΑ 19. ΤΟ ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΠΑΧΟΣ ΤΟΥ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (CUMULATIVE FILTRATE VOL) ΚΑΙ ΤΟ ΠΑΧΟΣ ΤΟΥ FILTER CAKE ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕ C-NPS ΚΑΙ CM-NPS 0.5WT% ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΟ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ HP/HT (Z.VRYZAS ET AL, 2017). 36
ΕΙΚΟΝΑ 20. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ (PSA) NA+ BENTONITE. 38
ΕΙΚΟΝΑ 21. ΑΝΑΛΥΣΗ X-RAY DIFFRACTION NA+ BENTONITE. 39
ΕΙΚΟΝΑ 22. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ FT-IR. 45
ΕΙΚΟΝΑ 23. (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) Η ΧΕΙΡΟΚΙΝΗΤΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΠΡΕΣΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΣΚΙΩΝ, (ΔΕΞΙΑ) Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΥΠΟ ΤΗ ΜΟΡΦΗ ΠΟΥΔΡΑΣ ΠΡΟΣ ΔΙΣΚΙΑ. 46
ΕΙΚΟΝΑ 24. ΦΑΣΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD) ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΩΡΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ. 48
ΕΙΚΟΝΑ 25. ΦΑΣΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD) ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ. 49
ΕΙΚΟΝΑ 26. ΦΑΣΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD) ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ. 49
ΕΙΚΟΝΑ 27. ΦΑΣΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD) ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΜΑΛΕΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ. 50
ΕΙΚΟΝΑ 28. ΦΑΣΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD) ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΔΕΞΤΡΑΝΗΣ. 50
ΕΙΚΟΝΑ 29. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ (BET) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ΧΩΡΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ. 52
ΕΙΚΟΝΑ 30. . ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ (BET) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ. 53
ΕΙΚΟΝΑ 31. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ (BET) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ. 53
ΕΙΚΟΝΑ 32. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ (BET) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΜΑΛΕΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ. 54
ΕΙΚΟΝΑ 33. . ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ (BET) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΔΕΞΤΡΑΝΗΣ. 54

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Εικονα 34.Φασμα FTIR νανοσωματιδιων μαγνητιτη (πρασινο), νανοσωματιδιων μαγνητιτη με επικαλυψη κιτρικου οξεος (μπλε) και καθαρου κιτρικου οξεος (κοκκινο).....56
Εικονα 35. Φασμα FTIR νανοσωματιδιων μαγνητιτη (πρασινο), νανοσωματιδιων μαγνητιτη με επικαλυψη οξαλικου οξεος (μπλε) και καθαρου οξαλικου οξεος (κοκκινο).....57
Εικονα 36. Φασμα FTIR νανοσωματιδιων μαγνητιτη (πρασινο), νανοσωματιδιων μαγνητιτη με επικαλυψη δεξτρανης (μπλε) και καθαρης δεξτρανης (κοκκινο).....58
Εικονα 37. Φασμα FTIR νανοσωματιδιων μαγνητιτη (πρασινο), νανοσωματιδιων μαγνητιτη με επικαλυψη μαλεϊκου οξεος (μπλε) και καθαρου μαλεϊκου οξεος (κοκκινο).....59
Εικονα 38. Φασμα FTIR νανοσωματιδιων μαγνητιτη (πρασινο), νανοσωματιδιων μαγνητιτη με επικαλυψη λωρικου οξεος (μπλε) και καθαρου λωρικου οξεος (κοκκινο).....60
Εικονα 39. Φασματα FTIR: Νανοσωματιδιων χωρις επικαλυψη (πρασινο), ολεϊκου οξεος (μπλε) και νανοσωματιδιων με επικαλυψη ολεϊκου οξεος (κοκκινο).....61

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πινακας 1. Ρεολογικα μοντελα μη-Νευτωνικων ρευστων.....17
Πινακας 2. Συνθηκες pH και προϊοντα που προεκυψαν απο τις πειραματικες δοκιμες του A.P.A. Faiyas et al.....27
Πινακας 3. Πειραματικες παραμετροι των δειγματων της M. C. Mascolo.....28
Πινακας 4. Αποτελεσματα χαρακτηρισμου XRD και BET των δειγματων της M. C. Mascolo et al.....28
Πινακας 5. Τα δειγματα που παρασκευαστηκαν και οι ταξεις διολισθησης τους, κατα την ερευνα των Youngsoo J. et al., 2011.....30
Πινακας 10. Στοιχειακη αναλυση X-Ray Diffraction.....39
Πινακας 11. Συγκεντρωτικος πινακας με τις ενωσεις που χρησιμοποιηθηκαν για την επικαλυψη των νανοσωματιδιων μαγνητιτη.....40
Πινακας 12. Οι τελικες συγκεντρωσεις των οκτω δειγματων που παρασκευαστηκαν (S1-S8).....43
Πινακας 13. Ποσοτητες αντιδραστηριων που προστεθηκαν στα αιωρηματα μπεντονιτη (S1-S8).....43
Πινακας 14. Οι τρεις σειρες μετρησεων φασματοσκοπιας FT-IR που πραγματοποιηθηκαν. Όπου NPs=νανοσωματιδια, BF=base fluid (μπεντονιτης).....46
Πινακας 15. Χαρακτηριστικα της αναλυσης με Περιθλαση Ακτινων Χ και το μεγεθος σωματιδιου καθε δειγματος, μετα απο εφαρμογη του νομου του Scherrer.....51
Πινακας 16. Αποτελεσματα BET: Ειδικη επιφανεια, Όγκος πορωδους, Μεγεθος πορων και μεγεθος σωματιδιου.....55
Πινακας 17. Συνοπτικα τα υλικα και τα αιωρηματα που παρασκευαστηκαν για αυτην την ερευνα και οι συντομογραφιες με τις οποιες θα αναφερονται στα αποτελεσματα.....62
Πινακας 18. Ρεολογικες Herschel Bulkley παραμετροι των δειγματων του Διαγραμματος 5.....64
Πινακας 20. Ρεολογικες Herschel Bulkley παραμετροι των δειγματων του Διαγραμματος 7.....66
Πινακας 21. Ρεολογικες Herschel Bulkley παραμετροι των δειγματων του Διαγραμματος 8.....67
Πινακας 22. Ρεολογικες Herschel Bulkley παραμετροι των δειγματων του Διαγραμματος 9.....68
Πινακας 23. Ρεολογικες Herschel Bulkley παραμετροι των δειγματων του Διαγραμματος 10.....69
Πινακας 24. Ρεολογικες Herschel Bulkley παραμετροι των δειγματων του Διαγραμματος 11.....70
Πινακας 25. Ρεολογικες Herschel Bulkley παραμετροι των δειγματων του Διαγραμματος 12.....71
Πινακας 26. Ρεολογικες Herschel-Bulkley παραμετροι των δειγματων με νανοσωματιδια με ολες τις επικαλυψεις σε συγκεντρωση 0,2%wt.....73
Πινακας 27. Ρεολογικες Herschel-Bulkley παραμετροι των δειγματων με νανοσωματιδια με ολες τις επικαλυψεις σε συγκεντρωση 0,5%wt.....75
Πινακας 28. Ρεολογικες Herschel-Bulkley παραμετροι των δειγματων με νανοσωματιδια με ολες τις επικαλυψεις σε συγκεντρωση 1,0%wt.....77

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.ΡΕΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ (25, 40 ΚΑΙ 60°C) (Z.VRYZAS ET AL, 2017).....32
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕ CM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ 0.5WT% ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ (25, 40 ΚΑΙ 60°C) (Z.VRYZAS ET AL, 2017).....33
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕ C ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ 0.5WT% ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ (25, 40 ΚΑΙ 60°C) (Z.VRYZAS ET AL, 2017). 34
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ (0, 0,5 ΚΑΙ 1,0WT%) (Z.VRYZAS ET AL, 2017).....35
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ NA-ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ (BASE FLUID) 7.0%WT ΚΑΙ ΚΑΜΠΥΛΗ ΤΟΥ ΜΕΣΟΥ ΟΡΟΥ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ HERSCHEL BULKLEY.....63
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ NPS ΧΩΡΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ (BARE) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 0.2%WT, 0.5%WT ΚΑΙ 1.0%WT.....64
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ NPS ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΟΜΕΝΑ ΜΕ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ (CA) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 0.2%WT, 0.5%WT ΚΑΙ 1.0%WT.....66
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ NPS ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΟΜΕΝΑ ΜΕ ΟΞΑΛΙΚΟ ΟΞΥ (OA) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 0.2%WT, 0.5%WT ΚΑΙ 1.0%WT.....67
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ NPS ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΑ ΜΕ ΔΕΞΤΡΑΝΗ (DEX) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 0.2%WT, 0.5%WT ΚΑΙ 1.0%WT.....68
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ NPS ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΑ ΜΕ ΜΑΛΕΪΚΟ ΟΞΥ (MAL) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 0.2%WT, 0.5%WT ΚΑΙ 1.0%WT.....69
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ NPS ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΑ ΜΕ ΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ (LAUR) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 0.2%WT, 0.5%WT ΚΑΙ 1.0%WT.....70
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ NPS ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΑ ΜΕ ΟΛΕΪΚΟ ΟΞΥ (OL) ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 0.2%WT, 0.5%WT ΚΑΙ 1.0%WT.....71
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ ΟΛΑ ΤΑ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 0.2%WT.....72
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14. ΜΠΑΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΟΛΙΣΘΗΣΗΣ (YIELD STRESS) ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 0,2%WT.....73
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ ΟΛΑ ΤΑ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 0.5%WT.....74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16. ΜΠΑΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΟΛΙΣΘΗΣΗΣ (YIELD STRESS) ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 0,5%WT.....75
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 17. ΡΕΟΓΡΑΜΜΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ BF 7.0%WT ΜΕ ΟΛΑ ΤΑ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 1.0%WT.....76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19. ΜΠΑΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΔΙΟΛΙΣΘΗΣΗΣ (YIELD STRESS) ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 1,0%WT.....77

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Βιβλιογραφία

[1] G. M.Horn, D. Voege, «Coal, Oil and Natural gas», Chapter 1., 2010.

[2] Βιοτάκη Α., «Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων Τσιμεντών Γεωτρήσεων Υδρογονανθράκων με Χρήση Οργάνων NMR και με Δοκιμές Αντοχής σε Μονοαξονική Θλίψη», Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014.

[3] Α. Γεωργακόπουλος, Κοιτασματολογία Πετρελαίου, Θεσσαλονίκη, 2015

[4] https://petrowiki.org/Drilling_HP/HT_wells

[5] Vryzas, et al., «Rheological and HP/HT Fluid Loss Behavior of Nano-Based Drilling Fluids Utilizing Fe_3O_4 Nanoparticles», PSCCE, 2017

[6] Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Μεταλλευτικής, Διδακτικό Υλικό στο Μάθημα «Τεχνολογία Γεωτρήσεων», Κεφάλαιο 4: ΡΕΥΣΤΑ ΔΙΑΤΡΗΣΗΣ, Σταματάκη Σ.

[7] Skalle P., «Drilling Fluid Engineering», ISBN 978-87-7681-929-3, 2011.

[8] J. B. Cheatham Jr., SPE, «Wellbore Stability», 1984.

[9] Gantzis T. et al, «Effect of drilling fluids on coal permeability: Impact on horizontal wellbore stability», 2009.

[10] https://petrowiki.org/Functions_of_drilling_fluid

[11] Whittaker A., «Theory and Applications of Drilling Fluid Hydraulics», EXLOG.

[12] Dhiman, «Rheological Properties & Corrosion Characteristics of Drilling Mud Additived,» 2012.

[13] www.oilngasdrilling.com/types-of-drilling0fluid.html

[14] www.petrowiki.org/Drilling_fluis_types

[15] Z. Vryzas, Doctoral Thesis: «Synthesis and Development of Smart Drilling Fluids Using Nanoparticles to Tailor their Transport Properties for Enhanced Drilling Operations», School of Engineering, Dep. of Chemical Engineering, AUTH, 2018

[16] S. R. Rafati, «Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advantages,» *Journal of Petroleum Science and Engineering,* 2017.

[17] Mortatha S. A-Y. et al. , *American Journal of Nano Research and Applications*, Vol. 3, No. 3, 2015, pp. 41-45, 2015

[18] R. M. Cornell, U. Schwertmann, «The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses», 1996

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

[19] https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite

[20] Lee B. et al, «Magnetite: Properties, Synthesis and Applications», Lehigh University, Volume 15, 2007.

[21] X. Sun, J.Phys.Chem.C., 2009, 113, 16002-16008

[22] W. Wu et al., Nanoscale Res. Lett, Vol.3 , p.397-415, 2008

[23] https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1007/s11671-008-9174-9

[24] https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4998023/

[25] A.P.A. Faiyas et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p.400-404, 2010.

[26] M. C. Mascolo et al, *Materials*, Vol. 6, p.5549-5567, 2013

[27] Rafati R., Sharifi Haddad A., Hamidi H. Experimental study on stability and rheological properties of aqueous foam in the presence of reservoir natural solid particles, In Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016; 509: 19-31.

[28] Ismail AR, Aftab A, Ibupoto ZH, Zolkifile N. The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multi-walled carbon nanotube, nanosilica and glass beads. J. Pet. Sci. Eng. 2016; 139:264–75.

[29] Anoop et al., 2014 Anoop K, Sadr R, Al-Jubouri M, Amani M. Rheology of mineral oil-SiO2 nanofluids at high pressure and high temperatures. Int. J. Therm. Sci. 2014; 77:108–15.

[30] Youngsoo J. et al., «Effect of Nanoparticle-Additives on the Rheological Properties of Clay-Based Fluids at High Temperature and High Pressure», AADE-11-NTCE-2, 2011

[31] Τερζίδου Α., Ζασπάλης Β., Βρύζας Ζ., Κελεσίδης Β., Ναλμπαντιάν Λ., «ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ», 11^{ο} ΠΕΣΧΜ, 2017.

[32] L. H. Poedji et al., *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol.4, No.3, 2013.

[33] Terzidou A. , Master Thesis: «FERRITE NANOPARTICLES AND THEIR BENTONITE NANOFLUIDS: A PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS», Faculty of Sciences, Dep. of Physics, AUTH, 2017.

[34] M. Peng, L. Zheng, Y. Wan, Dextran-coated superparamagnetic nanoparticles as potential cancer drug carriers in vivo, May 2015.

[35] P. B Shete, R. M. Patil, B.M Tiwale, S.H. Pawar, «Water dispersible oleic acid-coated Fe3O4 nanoparticles for biomedical applications», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

[36] L.Zhang, R.He, G.C.Gu Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2611–2617.

[37] Nguyen T. T. et al., «Size Effect on the Structural andMagnetic Properties of Nanosized Perovskite $LaFeO_3$ Prepared by DifferentMethods», Advances in Materials Science and Engineering, 2012.

[38] M. Pedroni et al., «Water (H2O and D2O) Dispersible NIR-to-NIR Upconverting Yb3+/Tm3+ Doped MF2 (M = Ca, Sr) Colloids: Influence of the Host Crystal», ACS Publications, 2013.

[39] Ye-Tang P. et al., «Fabrication of low-fire-hazard flexible poly (vinyl chloride) via reutilization of heavy metal biosorbents», Journal of Hazardous Materials 339, p.143-153, 2017.

[40] Oana O. et al., «Preparation and characterization of urea-oxalic acid solid form», AIP Conf. Proc. 1425, p.35-38, 2012.

[41] Muthuselvi C. et al., «Growth and Characterization of Oxalic Acid Doped with Tryptophan Crystal for Antimicrobial Activity», Der Chemica Sinica, 7(4), p.55-62, 2016.

[42] Chao-Ming S. Et al, «pH-responsive magnetic micelles gelatin-gpoly(NIPAAm-co-DMAAm-co-UA)-g-dextran/Fe3O4 as a hydrophilic drug carrier†», RSC Adv., Vol.7, p.28207-28212, 2017.

[43] Simone F. M. et al., «Thermally-Sensitive and Magnetic Poly(N-Vinylcaprolactam)-Based Nanogels by Inverse Miniemulsion Polymerization», J. Colloid Sci. Biotechnol., Vol.1, No. 1, 2012.

[44] Barra G. Et al., «Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination», J. Braz. Chem. Soc., Vol.10, No.1, p.31-34, 1999.

[45] Kim P. et al.,» Preparation of mesoporous Ni–alumina catalyst by one-step sol–gel method: control of textural properties and catalytic application to the hydrodechlorination of o-dichlorobenzene», Catalysis Letters Vol.104, Nos. 3-4, 2005.

[46] Liu J. et al., «Research on the preparation and properties of lauric acid/expandedperlite phase change materials» , Energy and Bulidings, Vol.110, p.108-111 , 2015

[47] Junyang J. et al., «Design of a novel nanocomposite with C-S-H@LA for thermal energy storage: A theoretical and experimental study», Applied Energy, Vol.220 , p. 395-407, 2018.

[48] Geoffrey P. et al, «Data on iron oxide core oil-in-water nanoemulsions for atherosclerosis imaging», Data in Brief, Vol.15, p.876-881, 2017.

[49] Nouar S. L. et al., «ADSORPTION OF OLEIC ACID ON QUARTZ /WATER INTERFACE» , J. Saudi Chem. Soc., Vol. 11, No. 2; pp. 221-234 , 2007

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

[50] Jafar M. et al., «In vitro and in vivo evaluation of anti-nucleolin-targeted magnetic PLGA nanoparticles loaded with doxorubicin as a theranostic agent for enhanced targeted cancer imaging and therapy», European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 113, p.60-74, 2017.

[51] (van Olphen, 1977) van Olphen, H., 1977. Introduction to clay colloidal chemistry. 2nd edt., Wiley, N.Y.

[52] Luckham and Rossi, 1999) Luckham, P. F. and Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Adv. In Colloid and Interf. Sci., 82, 43–92.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης