

## ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΡΗΓΜΑΤΩΣΗΣ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΣΤΕΡΕΑ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ

Λ. Δ. Περιστεράς<sup>1,\*</sup>, Κ. Δ. Παπαβασιλείου<sup>1</sup>, Β. Κ. Μιγάλης<sup>1</sup>, Μ. Βασιλειάδης<sup>1</sup>, Ι. Γ. Οικονόμου<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα

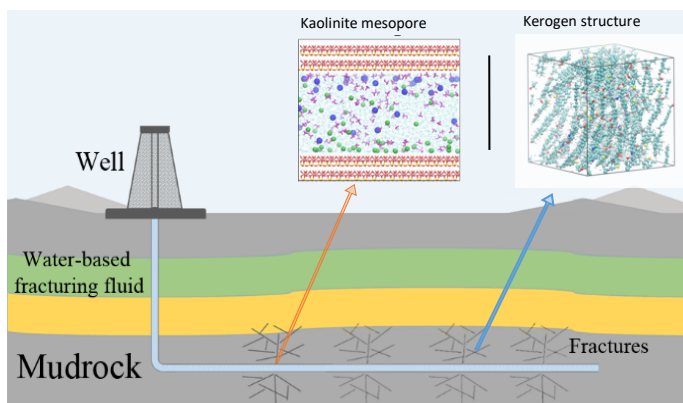
<sup>2</sup> Texas A&M University at Qatar, Chemical Engineering Program, Doha, Qatar  
(\*[I.peristeras@inn.demokritos.gr](mailto:I.peristeras@inn.demokritos.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σχιστολιθικό αέριο είναι το φυσικό αέριο που εντοπίζεται παγιδευμένο σε σχιστολιθικούς σχηματισμούς. Η τεχνική εξόρυξης του είναι η ρηγμάτωση (fracturing) των πετρωμάτων που το φιλοξενούν με την βοήθεια υγρών (fracturing fluids) τα οποία διοχετεύονται στις υπάρχουσες γεωτρήσεις υπό υψηλή πίεση. Τα υγρά ρηγμάτωσης είναι κατά βάση υδατικά διαλύματα με πλήθος πρόσθετων διαφορετικής λειτουργικότητας. Παράλληλά με το μεγάλο ενδιαφέρον για την εκμετάλλευσή του σχιστολιθικού αερίου, υπάρχουν αρκετές ανησυχίες σχετικά με το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας εξόρυξής του. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα των μελετών μας που αφορούν τον χαρακτηρισμό της δομής του κηρογόνου (κρίσιμου συστατικού των σχιστολιθικών πεδίων που περιέχουν φυσικό αέριο) και την μελέτη της συμπεριφοράς του φυσικού αερίου, καθώς και απλοποιημένων μοντέλων υγρών ρηγμάτωσης στους πόρους των σχιστολιθικών σχηματισμών με μεθόδους μοριακής προσομοίωσης. Απώτερος στόχος είναι η καλύτερη κατανόηση της διεργασίας εξόρυξης με σκοπό τη συνεισφορά στην προσπάθεια βελτιστοποίησης της παραγωγής και την εκτίμηση των περιβαλλοντολογικών επιπτώσεών της.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σταθερή μείωση των διαθέσιμων πόρων ορυκτών καύσιμων όπως επίσης και το καταγεγραμμένο έντονο οικολογικό τους αποτύπωμα είναι η κύρια αιτία της αναζήτησης νέων τρόπων αποδοτικής εκμετάλλευσης μη συμβατικών ταμιευτήρων υδρογονανθράκων. Το σχιστολιθικό αέριο υπάρχει σε αφθονία στην φύση και συγκεντρώνει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας ενέργειας λόγω της δυνατότητάς του να παράγει υψηλής ποιότητας καύσιμα τα οποία δεν περιέχουν αρωματικούς υδρογονάνθρακες, έχουν μικρότερες εκπομπές και μπορούν να καλύψουν τις καταναλωτικές ανάγκες σε οικιακό και βιομηχανικό επίπεδο.



**Σχήμα 1.** Σχηματική αναπαράσταση γεώτρησης σε πεδίο παραγωγής σχιστολιθικού αερίου.

Οι σχιστολιθικοί σχηματισμοί περιέχουν κατά βάση κηρογόνο, ασβεστίτη, χαλαζία και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η σύσταση και τα χαρακτηριστικά τους διαφοροποιούνται σημαντικά από περιοχή σε περιοχή ανά τον κόσμο. Το κηρογόνο συνήθως ορίζεται ως το μέρος της οργανικής ύλης των σχιστολιθικών σχηματισμών, το οποίο είναι αδιάλυτο σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Η σύνθεση και η δομή του εξαρτάται από την πηγή προέλευσης και την ωρίμανσή του.

Επιπλέον, συνδέεται άμεσα με το περιεχόμενο των σχηματισμών σε φυσικό αέριο.

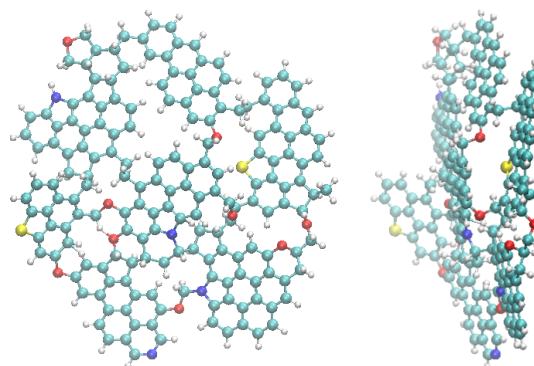
Από την άλλη πλευρά, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, αποτελούνται από ένυδρα αργιλοπυριτικά άλατα και χαρακτηρίζονται από ένα εκτεταμένο δίκτυο μικρο- και μακρο-πόρων. Μεταξύ αυτών, ο καολινίτης είναι ένας από τους πιο άφθονους στην Γη. Η δομή του είναι 1:1 (T:O), δηλαδή αποτελείται από ένα φύλλο τετραέδρων πυριτίου (σιλικαλίτης [siloxane]) που εναλλάσσεται με ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου (γκιμπσίτης [gibbsite]). Τα υγρά ρηγμάτωσης που χρησιμοποιούνται για την θραύση των σχιστολιθικών πετρωμάτων και την εξαγωγή του αερίου είναι ως επί το πλείστον βασισμένα στο νερό και περιέχουν έναν αριθμό χημικών ουσιών σε μικρούς όγκους που το καθένα προσδίδει στο διάλυμα μια λειτουργικότητα (υποβοήθηση της έναρξης των ρωγμών, έλεγχος του ιξώδους, αποφυγή δημιουργίας εναποθέσεων, αντιβιοτικά κ.α.). Στην μελέτη μας προσεγγίστηκαν ως υδατικά διαλύματα αλάτων που περιέχουν μεθανόλη ή κιτρικό οξύ.

Για την βελτιστοποίηση της διεργασίας παραγωγής σχιστολιθικού αερίου είναι απαραίτητη η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο το πορώδες των σχηματισμών επηρεάζει τις ιδιότητες μεταφοράς τόσο του φυσικού αερίου όσο και των υγρών ρηγμάτωσης (Σχήμα 1). Στην εργασία αυτή παρουσιάζουμε συνοπτικά τα αποτελέσματα των μελετών μας με χρήση μοριακής προσομοίωσης σχετικά με την συμπεριφορά α) των συστατικών σχιστολιθικού αερίου στον κύριο όγκο του κηρογόνου και β) μοντέλων υγρών ρηγμάτωσης σε μέσο-πόρους καολινίτη. Για περισσότερες λεπτομέρειες, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στα σχετικά δημοσιευμένα άρθρα μας.<sup>[1-3]</sup>

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην εργασία μας, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (MD) για την μελέτη της διάχυσης των ρευστών που εξετάστηκαν και της προσομοίωσης Monte Carlo (MC) για την μελέτη της ρόφησης αερίων στο κηρογόνο.

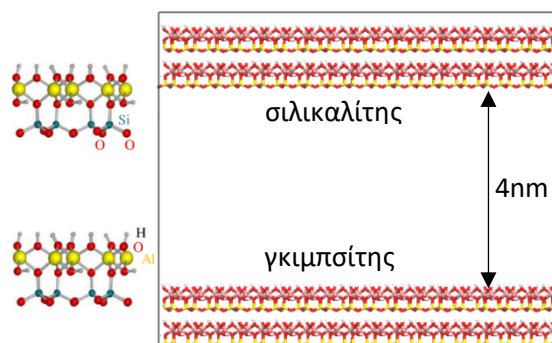
Το κηρογόνο δεν έχει συγκεκριμένο χημικό τύπο, και για την περιγραφή του χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση του αντιπροσωπευτικού μορίου υιοθετώντας από την βιβλιογραφία ένα μοριακό μοντέλο που αντιστοιχεί σε ώριμο κηρογόνο τύπου II κατά van Krevelen (Σχήμα 2).<sup>[4]</sup> Η δημιουργία ρεαλιστικών δομών επιτεύχθηκε με την εφαρμογή ενός πρωτοκόλλου βηματικής ψύξης. Η αρχική δομή δημιουργείται με την εισαγωγή μορίων κηρογόνου σε ένα μεγάλο κουτί προσομοίωσης. Στην συνέχεια, η πυκνότητα εξισορροπείται σε μια σειρά προσομοιώσεων σταδιακά μειούμενης θερμοκρασίας στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο  $NPT$ . Το πορώδες ελέγχθηκε με τη συστηματική χρήση σφαιρών Lennard Jones (LJs) διαφορετικού αριθμού ( $n$ ) και διαμέτρων ( $d$ ). Δοκιμάστηκαν οι συνδυασμοί αριθμού σφαιρών  $n = 0, 1, 2$  και  $3$ , και διαμέτρου  $d = 15, 20, 30$  και  $40 \text{ \AA}$ , οι οποίες εισάγονται στην δομή χαμηλής πυκνότητας και αφαιρούνται στο τέλος του πρωτόκολλου ψύξης. Σε κάθε περίπτωση πραγματοποιείται περαιτέρω εξισορρόπηση του συστήματος με μια χρονικά εκτεταμένη προσομοίωση  $NPT$  MD, από την επεξεργασία της οποίας λαμβάνονται και οι ιδιότητες του. Μετά από ανάλυση της επίδρασης του μεγέθους του συστήματος, χρησιμοποιήθηκαν κουτιά προσομοίωσης με 50 μόρια κηρογόνου, ενώ για κάθε συνδυασμό αριθμού και ακτίνας LJs, δημιουργήθηκαν 10 διαμορφώσεις για την αύξηση της στατιστικής των αποτελεσμάτων και την καλύτερη δειγματοληψία των κατανομών των ιδιοτήτων που μετρούνται.



**Σχήμα 2.** Αντιπροσωπευτικό μόριο κηρογόνου τύπου II. Αποτελείται από συμπλέγματα δακτυλίων που του προσδίδουν ένα επίπεδο και άκαμπτο σχήμα και άκαμπτο χαρακτήρα.

Επιπλέον, για τον λεπτομερή χαρακτηρισμό του πορώδους των ρεαλιστικών δομών κηρογόνου αναπτύχθηκε μια καινούρια προσέγγιση βασισμένη στη μέθοδο αναλυτικού υπολογισμού του προσπελάσιμου όγκου (accessible volume,  $V_{acc}$ ) των Dodd και Theodorou,<sup>[5]</sup> και την χρήση στοιχείων της θεωρίας γράφων για τον εντοπισμό των συστάδων  $V_{acc}$  και των καναλιών που τους ενώνουν δημιουργώντας δίκτυα διήθησης (percolation networks) τα οποία διατρέχουν την δομή.<sup>[1]</sup> Σαν αποτέλεσμα της ανάλυσης, υπολογίζονται: ο προσπελάσιμος όγκος, η προσπελάσιμη επιφάνεια (accessible surface,  $S_{acc}$ ), η μέγιστη διάμετρος πόρου (maximum pore diameter,  $D_{max}$ ) και η οριακή διάμετρος πόρου (LPD) ή αλλιώς μέγιστη διάμετρος ελεύθερης σφαίρας που μπορεί να διατρέξει την δομή ( $D_f$ ). Επιπλέον υπολογίζεται και η κατανομή μεγέθους πόρων της δομής (PSD). Στις δομές αυτές μελετήθηκε η ρόφηση και η διάχυση συστατικών του φυσικού αερίου ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) και μιγμάτων τους.

Για την μελέτη της συμπεριφοράς των μοντέλων υγρών ρηγμάτων χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα α) μεθανόλης και β) κιτρικού οξέως 5% κ.β. Το κιτρικό οξύ μελετήθηκε στη πλήρως ιονισμένη μορφή ( $A^{3-}$ ) στην οποία βρίσκεται σε pH μεταξύ 6 και 8 αλλά και στην πλήρως αδιάστατη μορφή του ( $H_3A$ ) για λόγους σύγκρισης. Μελετήθηκε επίσης και η επίδραση της προσθήκης αλάτων  $NaCl$ ,  $CsCl$ ,  $SrCl_2$  και  $RaCl_2$  σε συγκέντρωση 0.3M. Όλα τα συστήματα μελετήθηκαν τόσο στον κύριο όγκο τους όσο και υπό περιορισμό. Ο σχιστοειδής μέσο-πόρος που εξετάστηκε αποτελούνταν από 4 φύλλα καολινίτη και είχε διάμετρο 4nm (Σχήμα 3).



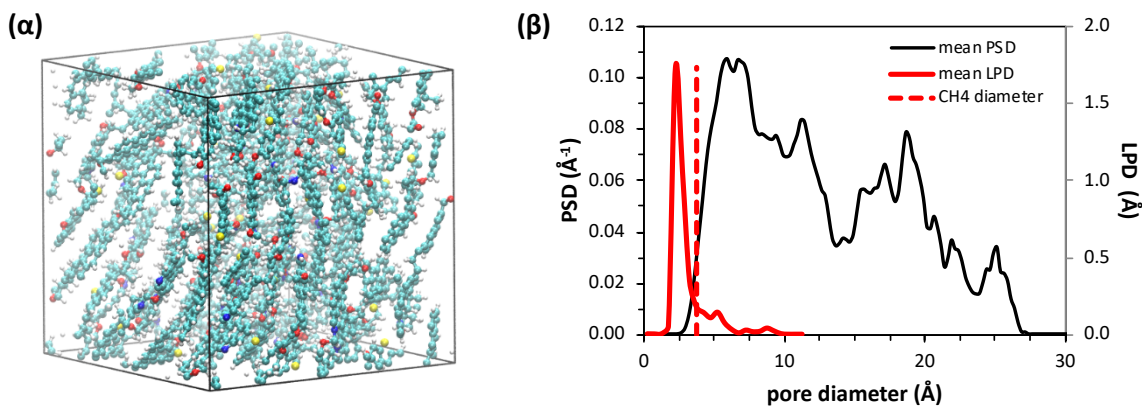
Σχήμα 3. Αναπαράσταση του μοντέλου πόρου καολινίτη που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη μας.

Τα υπό μελέτη συστήματα, μοντελοποιήθηκαν με τα εξής πεδία δυνάμεων: α) Κηρογόνο: Dreiding<sup>[6]</sup> και GAFF<sup>[7]</sup>, β)  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  και  $n-C_4H_{10}$ : TraPPE-UA<sup>[8]</sup>, γ)  $N_2$  και  $CO_2$ : TraPPE<sup>[9]</sup>, δ) καολινίτης: ClayFF<sup>[10]</sup>, ε) κιτρικό οξύ και μεθανόλη: GAFF<sup>[7]</sup>, στ)  $H_2O$ : SPC/E, ζ)  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$ : Li P. et al<sup>[11,12]</sup>.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### ΔΟΜΗ ΚΗΡΟΓΟΝΟΥ

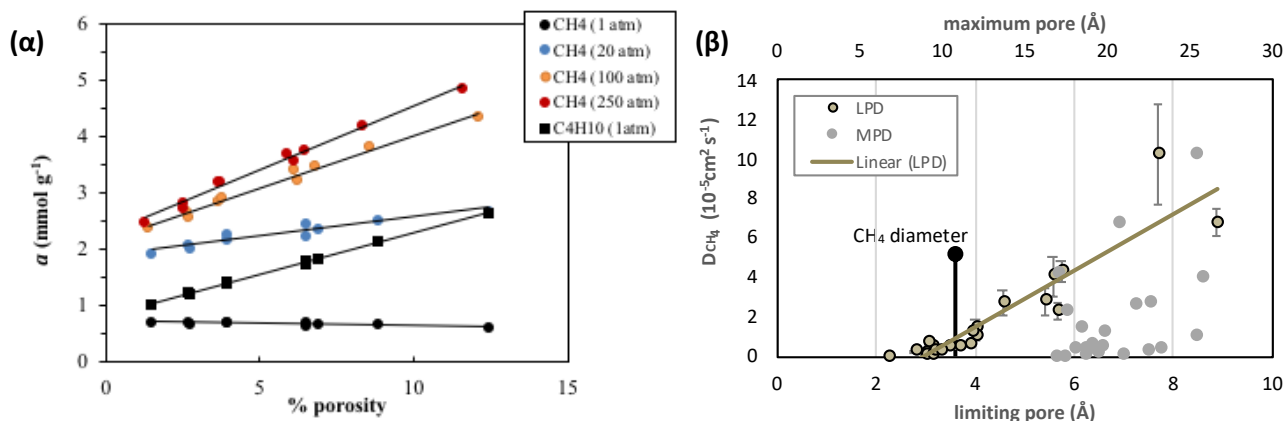
Για την μοντελοποίηση του κηρογόνου χρησιμοποιήθηκαν τα πεδία δυνάμεων Dreiding και GAFF τα οποία έδωσαν παρεμφερή αποτελέσματα για την πυκνότητα ( $1.0 - 1.25 \text{ g cm}^{-3}$ ) και τα χαρακτηριστικά πορώδους των συστημάτων που εξετάστηκαν. Η μέθοδος της εισαγωγής σφαιρών LJ αποδείχτηκε ικανή για τον έλεγχο του πορώδους των δομών. Ταυτόχρονα, σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώθηκε η ύπαρξη πόρων διαμέτρου μικρότερης των  $10 \text{ \AA}$  και η χρήση LJ οδηγεί στην έκταση του εύρους των διαμέτρων μέχρι τα  $20 \text{ \AA}$ . Αυξανόμενου του αριθμού των σφαιρών, διευρύνεται μεν η κατανομή πόρων, αλλά δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα η κατανομή της μέγιστης διαμέτρου ελεύθερης σφαίρας ( $D_f$ ) με τις τιμές της τελευταίας να μην ξεπερνούν κατά πολύ την δρώσα διάμετρο του μεθανίου ( $3.73 \text{ \AA}$ ) στην περίπτωση της μεγαλύτερης διαμέτρου LJ που χρησιμοποιήθηκε. Από την άλλη πλευρά, η αύξηση της διαμέτρου της σφαίρας LJ φαίνεται να ελέγχει ικανοποιητικά και τις δύο κατανομές. Με τη χρήση διαφορετικών συνδυασμών αριθμού σφαιρών LJ και διαμέτρων καθίσταται δυνατή η δημιουργία ενός πλούσιου συνόλου δομών το οποίο επιτρέπει την στατιστική περιγραφή ενός κηρογόνου και την αναπαραγωγή πειραματικά μετρούμενων χαρακτηριστικών του (Σχήμα 4). Ως εκ τούτου, καθίσταται άμεσα εφικτή η μελέτη της διάχυσης μικρών μορίων στις δομές αυτές.



**Σχήμα 4.** α) Χαρακτηριστική διαμόρφωση κηρογόνου τύπου II που αποτελείται από αντιπροσωπευτικά μόρια, β) Κατανομές μεγέθους πόρων (PSD) και μέγιστης διαμέτρου ελεύθερης σφαίρας (LPD) για το σύνολο των δομών που δημιουργήθηκαν.

#### ΡΟΦΗΣΗ & ΔΙΑΧΥΣΗ ΣΕ ΚΗΡΟΓΟΝΑ

Στις διαμορφώσεις του κηρογόνου που λήφθηκαν, μελετήθηκε η ρόφηση τριών υδρογονανθράκων ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , και  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) και του  $\text{CO}_2$ , με χρήση προσομοιώσεων MC στο μεγακανονικό σύνολο  $\mu\text{VT}$  (GCMC) σε δύο θερμοκρασίες (298.15 και 398.15 K) όπου μετρήθηκαν οι ισόθερμες σε σημαντικό εύρος πιέσεων (από 0.1 έως 250 atm). Πριν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, με πραγματοποίηση προσομοιώσεων  $NPT$  μετά το GCMC, επιβεβαιώθηκε ότι η δομή του κηρογόνου δεν αλλάζει σημαντικά λόγω της προσρόφησης του αερίου. Βρέθηκε ότι σε μεγάλες πιέσεις περισσότερο ροφάται το  $\text{CO}_2$  και ακολουθούν τα  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , και  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  με φθίνουσα σειρά φόρτισης (loading). Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την πίεση κορεσμού, ενώ παράλληλα μειώνει το φορτίο κορεσμού. Η παρατήρηση αυτή ισχύει για όλα τα αέρια που μελετήθηκαν εκτός του  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  για το οποίο και οι δύο ποσότητες μένουν πρακτικά αμετάβλητες, υποδηλώνοντας διαφορετικό μηχανισμό ρόφησης δηλαδή διάλυση του στην μήτρα του κηρογόνου. Επιπλέον βρέθηκε ότι η ποσότητα του ροφημένου αερίου εξαρτάται γραμμικά από ποσότητα του προσβάσιμου όγκου της δομής στο μεθάνιο με κλίση που αυξάνεται με την πίεση (Σχήμα 5.α).



**Σχήμα 5.** α) Η εξάρτηση του φορτίου με το ποσοστό του προσβάσιμου όγκου (porosity) είναι γραμμική με κλίση που αυξάνεται με την πίεση. β) Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης με τη μέγιστη διαμέτρου ελεύθερης σφαίρας (LDP) είναι σχεδόν γραμμική ενώ δεν υπάρχει συσχέτιση με την μέγιστη διάμετρο πόρων (MPD).

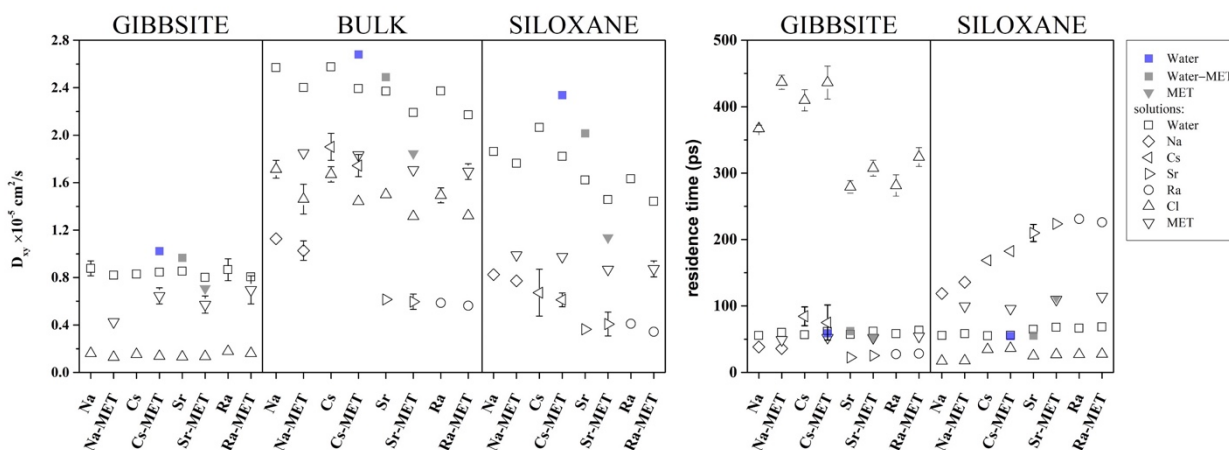
Μελετήθηκε επίσης, η προσρόφηση μίγματος τύπου σχιστολιθικού αερίου που αποτελείται από  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{N}_2$  και σύσταση ανάλογη αυτής που λαμβάνεται στην έξοδο ενός πηγαδιού εξόρυξης. Βρέθηκε ότι η σύσταση της προσροφημένης ποσότητας προσεγγίζει αυτήν του κυρίως όγκου του μίγματος μόνο σε συνθήκες υψηλότερης θερμοκρασίας και πίεσης, ανάλογων αυτών

που επικρατούν στον όγκο του σχιστολιθικού σχηματισμού.

Τέλος, εξετάστηκε με χρήση προσομοιώσεων στο κανονικό στατιστικό σύνολο *NVT*, η διάχυση των καθαρών CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> και του προαναφερόμενου μίγματος στις ίδιες θερμοκρασίες και σε δύο πιέσεις (1 atm και 250 atm, ενώ για το μίγμα εξετάστηκε μόνο η μεγαλύτερη πίεση). Το CH<sub>4</sub>, ως το μικρότερο μόριο διαχέεται με διπλάσια ταχύτητα από το C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, και ακολουθεί CO<sub>2</sub> με λίγο μικρότερο συντελεστή διάχυσης (*D*). Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι συντελεστές διάχυσης αυξάνονται, ενώ το μέγιστο ανά διεύθυνση στοιχείο τους βρέθηκε ότι εξαρτάται γραμμικά από τη μέγιστη διάμετρος ελεύθερης σφαίρας ενώ φαίνεται να μην συσχετίζεται με τον *V<sub>acc</sub>* και την *S<sub>acc</sub>* (Σχήμα 5.β). Επίσης, ο συντελεστής διάχυσης των καθαρών συστατικών βρέθηκε ίδιος με το συντελεστή διάχυσής τους στο μίγμα, μένοντας ανεπηρέαστος από την παρουσία των άλλων συστατικών και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Δεδομένου ότι στις διαφορετικές συνθήκες η σύσταση του μίγματος διαφοροποιείται, υποδηλώνεται ότι ο μηχανισμός διάχυσης μένει ο ίδιος ανεξάρτητα από την σύσταση του μίγματος. Αυτό με την σειρά του δείχνει ότι η μελέτη της διάχυσης του καθαρού συστατικού είναι αρκετή για να δώσει τον συντελεστή διάχυσής του μίγματος αερίων που φιλοξενείται στο κηρογόνο.

### ΥΓΡΑ ΡΗΓΜΑΤΩΣΗΣ ΣΕ ΠΟΡΟΥΣ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ

Η ρόφηση των συστατικών του υγρού ρηγμάτωσης εξετάστηκε με την βοήθεια του αξονικής κατανομής της πυκνότητάς τους κατά μήκος της κάθετης διεύθυνσης στα τοιχώματα του πόρου. Βρέθηκε ότι τα Cl<sup>-</sup> και Cs<sup>+</sup> προσροφούνται ισχυρά (inner-sphere) στις επιφάνειες γκιμπσίτη και σιλικαλίτη αντίστοιχα, ενώ τα κατιόντα Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, και Ra<sup>2+</sup> εντοπίζονται στην πλευρά του σιλικαλίτη όπου προσροφούνται λιγότερο ισχυρά (outer-sphere). Απουσία αλάτων, η μεθανόλη και το AH<sub>3</sub> προτιμάνε να βρίσκονται στην επιφάνεια του σιλικαλίτη ενώ το A<sup>3-</sup> σε αυτή του γκιμπσίτη. Η συμπεριφορά των ιόντων επηρεάζεται ελάχιστα από την παρουσία μεθανόλης ή κιτρικού οξέως και αντιστρόφως. Η ανάλυση των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ νερού και καοлинίτη δείχνει αλλαγές στον αριθμό τους παρουσία αλάτων και ιδιαίτερα όσον αφορά την πλευρά του σιλικαλίτη. Η μεθανόλη και το AH<sub>3</sub> δεν σχηματίζουν δεσμούς H σε αντίθεση με την ιοντισμένη μορφή του τελευταίου.



**Σχήμα 6.** Ο πόρος χωρίζεται σε τρεις περιοχές: της επιφάνειας του γκιμπσίτη, της επιφάνειας του σιλικαλίτη και της μέσης του κουτιού (που προσομοιάζει στον κύριο όγκο του διαλύματος). Σε κάθε μια από αυτές τις περιοχές, μετρήθηκαν οι συντελεστές διάχυσης (αριστερά) και οι χρόνοι παραμονής στις επιφάνειες του καοлинίτη (δεξιά) των συστατικών των υδατικών διαλυμάτων που μελετήθηκαν, χωρίς και με προσθήκη μεθανόλης.

Το κιτρικό οξύ έχει την τάση να σχηματίζει συμπλέγματα τα οποία στην περίπτωση του H<sub>3</sub>A είναι μικρού μεγέθους (3-4 μόρια), ενώ για το A<sup>3-</sup> τείνουν να ενώνονται σχηματίζοντας μεγάλα συσσωματώματα. Σε κάθε περίπτωση, τα μόρια ενώνονται με γέφυρες κατιόντων που ειδικά για

το  $A^{3-}$  περιλαμβάνουν και ιόντα αντιστάθμισης φορτίου που προτίθενται στο σύστημα. Η συμπεριφορά αυτή ρυθμίζεται από τα άλατα απουσία των οποίων το  $A^{3-}$  εντοπίζεται κυρίως στην επιφάνεια του γκιμπσίτη.

Τέλος, η ανάλυση των πλευρικών συντελεστών διάχυσης ( $D_{xy}$ ) και των μέσων χρόνων παραμονής ( $t_{res}$ ) δείχνει ότι η κινητικότητα του νερού και των ιόντων μειώνεται με τη χρήση προσθέτων. Οι συντελεστές πλευρικής διάχυσης στην μέση του πόρου σε όλα τα συστήματα που εξετάστηκαν σε φθίνουσα σειρά είναι:  $Cs^+ \gg Na^+ > Sr^{2+} \geq Ra^{2+}$ . Στην περίπτωση των καθαρών διαλυμάτων κιτρικού οξέως, οι χρόνοι παραμονής ενδεικνύουν επίσης την ισχυρή προτίμηση του  $A^{3-}$  και  $AH_3$  στις πλευρές του γκιμπσίτη και του σιλικαλίτη αντίστοιχα (Σχήμα 6).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην μελέτη αυτή χρησιμοποιήσαμε την μοριακή μοντελοποίηση και αναπτύξαμε υπολογιστικά εργαλεία για την μελέτη της συμπεριφοράς τυπικών στοιχείων της διεργασίας εξόρυξης σχιστολιθικού αερίου. Εκτιμήσαμε με επιτυχία, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, μια σειρά ιδιοτήτων, σημαντικών στο σχεδιασμό της διεργασίας (π.χ. η πυκνότητα και η δομή κηρογόνου, η προσρόφηση και η διάχυση σχιστολιθικός αερίων σε μικρο-πόρους κηρογόνου, η συμπεριφορά συστατικών υγρών ρηγμάτωσης σε μικροπόρους καολινίτη). Με τον τρόπο αυτό συνεισφέραμε στην καλύτερη κατανόηση της διεργασίας και κατά επέκταση στην βελτιστοποίησή της όσον αφορά την μεγιστοποίηση της οικονομικής της απόδοσης αλλά και την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων της στο περιβάλλον.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «ShaleXenvironment-SXT» (EU H2020, No 640979), και χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια του προγράμματος Horizon 2020. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στην Εθνική υπερ-υπολογιστική υποδομή ARIS (ID προγραμμάτων 002043 και 004035) και στο υπερυπολογιστικό κέντρο του Texas A&M University at Qatar το οποίο και ευχαριστούμε για την γενναιόδωρη παροχή υπολογιστικών πόρων.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Vasileiadis, L.D. Peristeras, K.D. Papavasileiou, I.G. Economou, Energy Fuels 31 (2017) 6004–6018.
- [2] M. Vasileiadis, L.D. Peristeras, K.D. Papavasileiou, I.G. Economou, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 6166–6177.
- [3] K.D. Papavasileiou, V.K. Michalis, L.D. Peristeras, M. Vasileiadis, A. Striolo, I.G. Economou, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 17170–17183.
- [4] P. Ungerer, J. Collell, M. Yiannourakou, Energy Fuels 29 (2015) 91–105.
- [5] L.R. Dodd, D.N. Theodorou, Mol. Phys. 72 (1991) 1313–1345.
- [6] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8897–8909.
- [7] J. Wang, R.M. Wolf, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, D.A. Case, J Comput Chem 25 (2004) 1157–1174.
- [8] M.G. Martin, J.I. Siepmann, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2569–2577.
- [9] J.J. Potoff, J.I. Siepmann, AIChE J. 47 (2001) 1676–1682.
- [10] R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G. Kalinichev, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 1255–1266.
- [11] P. Li, B.P. Roberts, D.K. Chakravorty, K.M. Merz, J. Chem. Theory Comput. 9 (2013) 2733–2748.
- [12] P. Li, L.F. Song, K.M. Merz, J. Chem. Theory Comput. 11 (2015) 1645–1657.