

## ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΤΡΗΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

**A . Καλδέλλη Κέρου<sup>1,2\*</sup>, Β. Ζασπάλης<sup>3,4</sup> Ζ. Βρύζας<sup>3,5</sup>, Β. Κελεσίδης<sup>6</sup>, Λ. Ναλμπαντιάν<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα

<sup>2</sup> PLiN Nanotechnology S.A., Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

<sup>3</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα

<sup>4</sup> Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ

<sup>5</sup> Petroleum Engineering Program, Lebanese American University, Byblos, PO Box 36, Lebanon

<sup>6</sup> Σύμβουλος, Μηχανική Γεωτρήσεων, Ελλάδα

(\*[alexandrakaldqr93@gmail.com](mailto:alexandrakaldqr93@gmail.com))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την παρασκευή βελτιωμένων γεωτρητικών ρευστών με τη χρήση νανοσωματιδίων, ιδιαίτερα για γεωτρήσεις υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών (ΗΡΗΤ). Η προσθήκη, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, νανοσωματιδίων μαγνητίτη, μειώνει την «απώλεια ρευστών» στους σχηματισμούς, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί σταθερές ή και βελτιώνει τις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών αιωρημάτων μπεντονίτη. Η δράση των νανοσωματιδίων είναι ακόμα θετικότερη, όταν αυτά είναι επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ. Με στόχο την περαιτέρω βελτιστοποίηση των γεωτρητικών ρευστών, παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία μαγνητικά νανοσωματίδια (NPs), τα οποία επικαλύφθηκαν επιφανειακά με διάφορες οργανικές ενώσεις, όπως κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ, λιπαρά οξέα, δεξτράνη κ.α. Τα δείγματα εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), φυσική ρόφηση αζώτου (BET) και φασματοσκοπία FTIR. Διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις σχηματίστηκαν νανοκρυσταλλίτες μαγνητίτη, με μέσο μέγεθος σωματιδίων 10-15nm. Τα φάσματα FTIR έδειξαν ότι όλες οι οργανικές ενώσεις που προστέθηκαν, συνδέθηκαν χημικά με την επιφάνεια των NPs, μέσω ομοιοπολικών δεσμών και δημιουργήθηκαν δραστικές ομάδες. Τα NPs που παρασκευάστηκαν, ενσωματώθηκαν σε υδατικά αιωρήματα μπεντονίτη (Na-Wyoming 7wt%) σε συγκεντρώσεις 0,2%, 0,5% και 1,0wt%. Μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων μπεντονίτη στα οποία προστέθηκαν τα NPs και συγκρίθηκαν με τις ιδιότητες αιωρημάτων καθαρού μπεντονίτη. Μέσω μετρήσεων της διατμητικής τάσης σαν συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη των επικαλυμμένων μαγνητικών NPs δεν τροποποιεί σημαντικά τη συμπεριφορά των ρευστών στη γεώτρηση, εξασφαλίζοντας σταθερές ρεολογικές ιδιότητες.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα γεωτρητικά ρευστά (drilling fluids) θεωρούνται ως ένα από τα πιο βασικά συστατικά για μια επιτυχημένη γεώτρηση. Χρησιμοποιούνται με στόχο την ρύθμιση της πίεσης στην γεώτρηση, την μεταφορά προς την επιφάνεια των στερεών θραυσμάτων που προκύπτουν από τη διάτρωση των πετρωμάτων, την λίπανση και ψύξη του κοπτικού άκρου, καθώς επίσης και την ενίσχυση της αντοχής των τοιχωμάτων των πηγαδιών<sup>[1-3]</sup>. Επίσης, τα ρευστά αυτά πρέπει να μπορούν να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες απαιτήσεις γεωτρήσεων, με ρυθμιζόμενες ρεολογικές ιδιότητες και παράλληλα καλή θερμική σταθερότητα. Η «απώλεια ρευστών» είναι μια σημαντική ιδιότητα που επίσης πρέπει να βελτιστοποιηθεί για μεγαλύτερη ασφάλεια και λιγότερες βλάβες στους διατρυόμενους σχηματισμούς. Θα πρέπει τα γεωτρητικά ρευστά να έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν ένα λεπτό, αδιαπέραστο από υγρά, επίστρωμα πάνω στα πετρώματα (filter cake), με στόχο τη χαμηλή «απώλεια ρευστών».

Μία μεγάλη κατηγορία γεωτρητικών ρευστών έχει σαν βασικό συστατικό το νερό, στο οποίο προστίθενται πηλοί, κυρίως μπεντονίτης<sup>[3]</sup>. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των αιωρημάτων μπεντονίτη φαίνεται να συνδέονται στενά με τη δομή των σωματιδίων του που έχουν τη μορφή επίπεδων πλακών (3D δίκτυο)<sup>[3-7]</sup>.

Η ζήτηση για πιο αποδοτικές τεχνολογίες γεώτρησης πετρελαίου και φυσικού αερίου, απαιτεί την ανάπτυξη προσαρμοσμένων συστημάτων γεωτρητικών ρευστών. Η προσθήκη νανοσωματιδίων θεωρείται μεταξύ των καλύτερων υποψηφίων λύσεων για τη διαμόρφωση βελτιστοποιημένων γεωτρητικών ρευστών<sup>[3-7]</sup>. Έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, νανοσωματιδίων μαγνητίτη, μειώνει την «απώλεια ρευστών», ενώ ταυτόχρονα διατηρεί σταθερές ή και βελτιώνει τις ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων μπεντονίτη. Η δράση των νανοσωματιδίων είναι ακόμα θετικότερη, όταν αυτά είναι επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ<sup>[7]</sup>.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η περαιτέρω βελτιστοποίηση των παραπάνω γεωτρητικών ρευστών μέσω της χρήσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη, επιφανειακά τροποποιημένων με μια σειρά από διαφορετικές οργανικές ενώσεις.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

**Υλικά.** Ο Wyoming Na-μπεντονίτη, σε μορφή σκόνης, είναι προϊόν της εταιρείας Halliburton (Aquagel-Gold Seal). Έχει σχετική πυκνότητα 2.6 και δεν περιέχει πολυμερή πρόσθετα. Το pH του κυμαίνεται σε εύρος 8-10 ενώ το μέσο μέγεθος σωματιδίων του είναι 36 μm<sup>[5,7]</sup>.

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, χρησιμοποιήθηκαν: τετραένυδρος χλωριούχος σίδηρος (II) (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), εξαένυδρος χλωριούχος σίδηρος (III) (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), λωρικό οξύ (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH) και μαλεϊκό οξύ (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) από την εταιρεία Merck. Ολεϊκό οξύ (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) από τη Sigma Aldrich, διϋδροοξαλικό οξύ (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) από την Lach-Ner, κιτρικό οξύ (Mr = 210,14 g / mol) από τη Mallinckrodt και δεξτράνη T10 (Mr = 10000 g / mol) από τη Pharmacosmos. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό υψηλής καθαρότητας (18.2 MΩcm<sup>-1</sup>, MilliQ). Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

**Σύνθεση Νανοσωματιδίων Μαγνητίτη.** Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη συντέθηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης (co-precipitation) η οποία βασίζεται στην αντίδραση υδατικών διαλυμάτων αλάτων του τρισθενούς και του δισθενούς σιδήρου με αμμωνία:



Υπό μηχανική ανάδευση, στοιχειομετρικές ποσότητες αλάτων του σιδήρου προστίθενται σταγονομετρικά σε διάλυμα αμμωνίας (25%), υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Παρατηρείται ο σχηματισμός ενός μαύρου ιζήματος. Το αιώρημα αναδεύεται μηχανικά για 30min. Στη συνέχεια, το ιζήμα διαχωρίζεται εφαρμόζοντας εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, προκειμένου να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός των σωματιδίων μαγνητίτη από το αιώρημα. Ακολουθούν τουλάχιστον τρεις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της αμμωνίας και των ιόντων χλωρίου, μέχρι ουδέτερο pH. Τα νανοσωματίδια διασπείρονται σε απιονισμένο νερό και φυλάσσονται υπό μορφή αιωρήματος.

**Επιφανειακή Επικάλυψη Νανοσωματιδίων.** Για την επικάλυψη των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν τρία οργανικά οξέα μικρού MB: **κιτρικό οξύ**, **οξαλικό οξύ** και **μαλεϊκό οξύ**, δύο λιπαρά οργανικά οξέα: **λωρικό οξύ** και **ολεϊκό οξύ** και **δεξτράνη**. Αρχικά, διαλύεται η οργανική ουσία σε απιονισμένο νερό και προστίθεται, υπό συνεχή μηχανική ανάδευση, σταγονομετρικά, στο αιώρημα νανοσωματιδίων. Στην περίπτωση των λιπαρών οξέων, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης μεθανόλη αντί του νερού. Μετά από 30min ανάδευσης, ακολουθεί έκπλυση του ιζήματος με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της περίσσειας της οργανικής ένωσης, μέχρι το pH του αιωρήματος να πλησιάσει στο 7. Τα επικαλυμμένα νανοσωματίδια είτε διασπείρονται σε απιονισμένο νερό και φυλάσσονται υπό μορφή αιωρήματος, είτε ξηραίνονται και κονιορτοποιούνται.

**Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων.** Για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD, Siemens D-500), φυσικής ρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (Micromeritics Tristar) και Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR, Bruker Tensor-27).

**Προετοιμασία Αιωρημάτων Μπεντονίτη.** Η παρασκευή των υδατικών αιωρημάτων μπεντονίτη πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα του American Petroleum Institute<sup>[8]</sup>. Σκόνη Ναμπεντονίτη (15,05g) προστίθεται σε 200ml απιονισμένο νερό και αναμιγνύεται σε υψηλή ταχύτητα (11000 rpm) στο ειδικό μίξερ (Hamilton Beach) για 20 λεπτά. Το αιώρημα, περιεκτικότητας 7% wt, φυλάσσεται σε πλαστικό μπουκάλι, μακριά από φως, για τουλάχιστον 16 ώρες, προκειμένου να ολοκληρωθεί η ενυδάτωση του μπεντονίτη. Κατόπιν προστίθενται στα αιωρήματα μπεντονίτη τα νανοσωματίδια μαγνητίτη, σε συγκεντρώσεις 0.2%, 0.5% και 1.0%wt. Τα αιωρήματα αναδεύονται για επιπλέον είκοσι λεπτά στις 11000 rpm στο Hamilton Beach μίξερ. Το τελικό αιώρημα, έχει pH στην περιοχή 8-8.2.

**Ρεολογικές Μετρήσεις.** Για τις ρεολογικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ρεόμετρο της TA Instruments (μοντέλο AR-G2), με παράλληλη γεωμετρία χαλύβδινων πλακών 20mm. Πριν από κάθε ρεολογική μέτρηση, το δείγμα αναδεύεται στο Hamilton Beach σε υψηλή ταχύτητα για 5 λεπτά, έτσι ώστε να επιτευχθεί το ίδιο ιστορικό διάτμησης όπως αναφέρεται και από τους Vryzas et al<sup>[6]</sup>. Το ρεόμετρο ρυθμίστηκε έτσι ώστε να καταγράφει 4 μετρήσεις ανά δεκάδα, από 1021 s<sup>-1</sup> έως 1.021 s<sup>-1</sup>, που αντιστοιχεί σε ρυθμούς διάτμησης: 1021, 574.2, 322.9, 181.6, 102.1, 57.41, 32.29, 18.16, 10.21, 5.741, 3.229, 1.816, 1.021 s<sup>-1</sup>. Η τάση διολίσθησης (yield stress) υπολογίζεται από τα ληφθέντα ρεογράμματα, εφαρμόζοντας το μοντέλο Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_{HB} + K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

όπου:  $\tau$  = διατμητική τάση (lb/100ft<sup>2</sup> ή Pa),  $\dot{\gamma}$  = ρυθμός διάτμησης (s<sup>-1</sup>),  $\tau_{HB}$  = yield stress - lb/100ft<sup>2</sup> ή Pa),  $K$  = δείκτης σταθερότητας ρευστών (fluid consistency index - lb\*s<sup>n</sup>/100ft<sup>2</sup> ή Pa\*s<sup>n</sup>),  $n$  = δείκτης συμπεριφοράς ρευστών (fluid behavior index - αδιάστατο μέγεθος). Το μοντέλο Herschel-Bulkley έχει αποδειχθεί το πιο ακριβές ρεολογικό μοντέλο για εναιωρήματα μπεντονίτη<sup>[3, 5-7]</sup>:

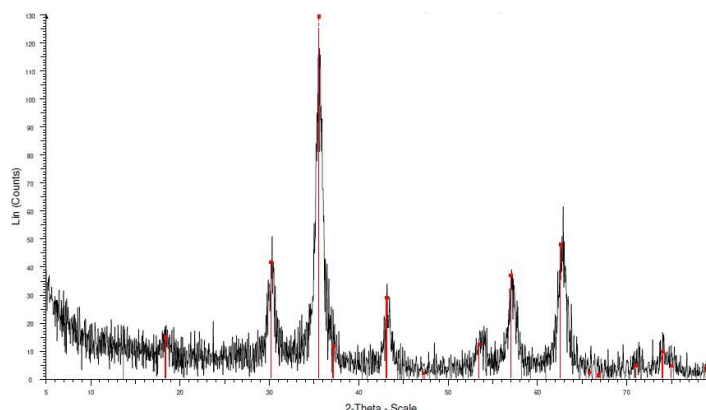
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

**Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.** Το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των νανοσωματιδίων που συντέθηκαν παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1**. Οι κορυφές στα σημεία  $2\theta=35.46^\circ$ ,  $62.6^\circ$ ,  $30.11^\circ$ ,  $57.02^\circ$  και  $43.12^\circ$ , που αποδώθηκαν σε κρυσταλλίτες μαγνητίτη (JCPDS card 19-629), αποδίδονται στα επίπεδα (311), (440), (220), (511) και (400) αντίστοιχα<sup>[9]</sup>. Στα φάσματα XRD (Σχήμα 1), παρατηρείται αυξημένο εύρος κορυφών, το οποίο δηλώνει την παρουσία νανοσωματιδίων. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων υπολογίστηκε με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer, για όλα δείγματα με ή δίχως επικάλυψη, στην περιοχή 10-15 nm.

Με φυσική ρόφηση αζώτου προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια (BET) των νανοσωματιδίων που συντέθηκαν. Η ειδική επιφάνεια όλων των δειγμάτων είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται μεταξύ 79-124 m<sup>2</sup>/g (**Πίνακας 1**). Θεωρώντας ότι τα νανοσωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα και σταθερή διάμετρο, υπολογίστηκε προσεγγιστικά το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, είναι στο ίδιο εύρος με αυτό που υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι κάθε νανοσωματίδιο αποτελείται από έναν μόνο μονοκρυστάλλο μαγνητίτη και δεν διαθέτει εσωτερικό πορώδες.

**Πίνακας 1.** Αποτελέσματα BET: Ειδική επιφάνεια, Όγκος πορώδους και Μέγεθος πόρων.

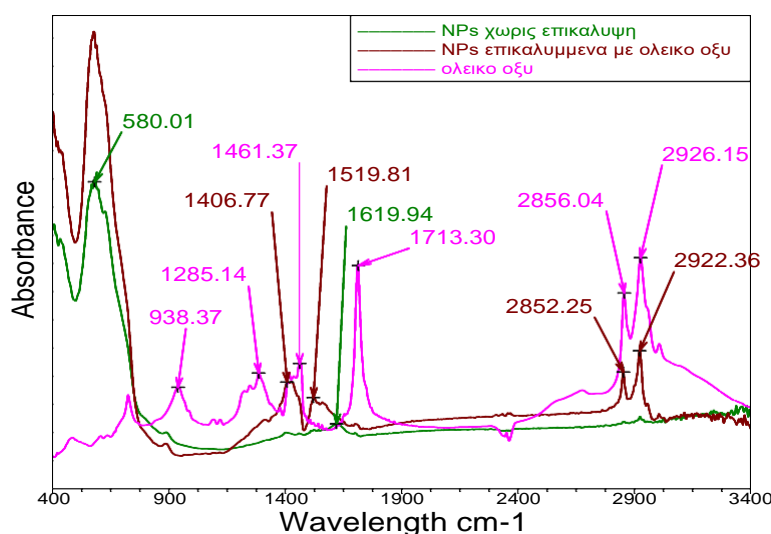
Αποτελέσματα BET	Bare NPs	NPs-Maleic acid	NPs-Dextran	NPs-Citric acid	NPs-Oxalic acid
Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	101.5179	124.0210	79.077	110.9084	116.0693
Particle Size (nm)	11.48	9.40	14.73	10.50	10.04



**Σχήμα 1.** Φάσμα διάθλασης ακτίνων X (XRD) μαγνητίτη.

Η μελέτη με φασματοσκοπία υπεράυθρου (FTIR) πραγματοποιήθηκε με στόχο τον έλεγχο του, αν και με ποιόν τρόπο προσδένονται τα οργανικά μόρια των επικαλύψεων πάνω στα μαγνητικά νανοσωματίδια και την ταυτοποίηση των σχηματιζόμενων επιφανειακών ομάδων. Τα φάσματα λαμβάνονται από NPs τα οποία έχουν ξηραθεί μετά από πολλαπλές πλύσεις με νερό, προκειμένου να αποφευχθεί η ταυτόχρονη ξήρανση μορίων των επικαλύψεων, τα οποία είναι παρόντα στα αιωρήματα. Τα φάσματα FTIR έδειξαν ότι όλες οι οργανικές ενώσεις που προστέθηκαν, συνδέθηκαν χημικά με την επιφάνεια των NPs, μέσω ομοιοπολικών δεσμών και δημιουργήθηκαν δραστικές ομάδες.

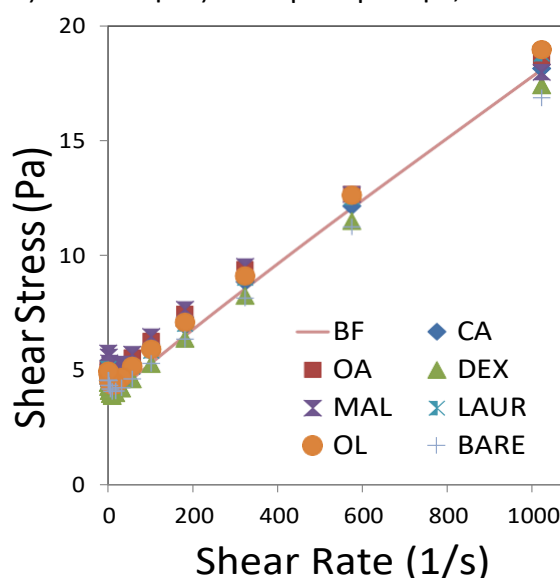
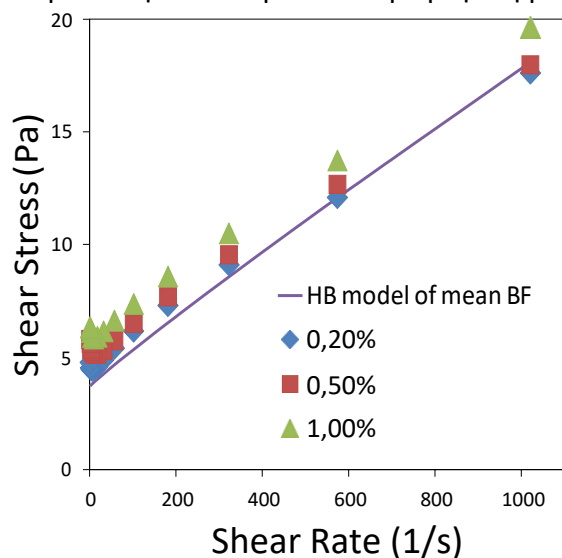
Στο Σχήμα 2, παρουσιάζεται η περίπτωση του ολεϊκού οξέος. Συγκεκριμένα, συγκρίνονται τα φάσματα FTIR: νανοσωματιδίων χωρίς επικάλυψη, καθαρού ολεϊκού οξέος και νανοσωματιδίων επικαλυμμένων με ολεϊκό οξύ. Στο φάσμα των καθαρών NPs παρατηρείται μια ισχυρή κορυφή στην περιοχή των  $580\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού Fe-O, στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Η κορυφή στα  $1629\text{ cm}^{-1}$  και η ευρεία κορυφή με κέντρο τα  $3406\text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με την παρουσία ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια των NPs και αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης αυτών αντίστοιχα. Στο φάσμα του υγρού ολεϊκού οξέος, διακρίνονται δύο οξείες κορυφές στα  $2926$  και  $2856\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στην ασύμμετρη και την συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών  $\text{CH}_2$  αντίστοιχα. Η ισχυρή κορυφή στα  $1713\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με την δόνηση τάσης του καρβονυλίου  $\text{C}=\text{O}$ , ενώ η κορυφή στα  $1285\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην τάση του δεσμού  $\text{C}-\text{O}$  [9].



**Σχήμα 2.** Φάσματα FTIR: Νανοσωματιδίων χωρίς επικάλυψη (πράσινο), ολεϊκού οξέος (ροζ) και νανοσωματιδίων με επικάλυψη ολεϊκού οξέος (καφέ).

Τέλος, στο φάσμα των νανοσωματιδίων που είναι επικαλυμμένα με ολεϊκό οξύ παρατηρούμε ότι είναι παρούσα η ισχυρή κορυφή στα  $580\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού Fe-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<sub>2</sub> έχουν μετακινηθεί στα  $2922$  και  $2852\text{ cm}^{-1}$  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 [10]. Τέλος, εμφανίζονται δύο νέες κορυφές, στα  $1407$  και στα  $1520\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται, αντίστοιχα, στην ασύμμετρη και την συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλικής ομάδας (COO<sup>-</sup>). Η παρουσία των παραπάνω κορυφών υποδεικνύει ότι το ολεϊκό οξύ συνδέεται με χημικό δεσμό με τα νανοσωματίδια μαγνητίτη, μέσω των υδροξυλομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια των NPs [11].

**Ρεολογικά Αποτελέσματα.** Η μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω μετρήσεων της διατμητικής τάσης (shear stress) σαν συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης (shear rate). Τα αποτελέσματα των ρεολογικών μετρήσεων των δειγμάτων μπεντονίτη 7% wt με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σε διάφορες συγκεντρώσεις, έδειξαν ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζουν χαμηλότερες διατμητικές τάσεις. Επίσης, έδειξαν ότι υπάρχει απόκλιση από το μοντέλο Herschel-Bulkley του αιωρήματος καθαρού μπεντονίτη, από χαμηλότερα σε υψηλότερα shear rates. Το ρεόγραμμα αιωρήματος μπεντονίτη 7.0% wt με ενσωμάτωση μαλεϊκού οξέος σε διάφορες συγκεντρώσεις φαίνεται στο σχήμα 3. Αντίστοιχα, στο σχήμα 4, απεικονίζονται τα αποτελέσματα των ρεολογικών μετρήσεων δειγμάτων μπεντονίτη με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων μαγνητίτη με όλες τις επικαλύψεις σε συγκέντρωση 0,5% wt.



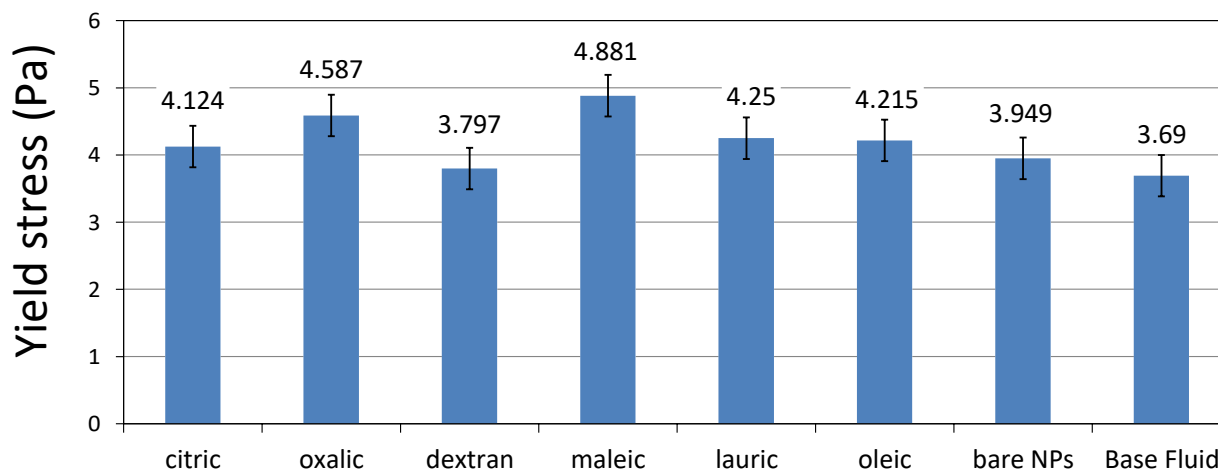
**Σχήμα 3.** Αποτελέσματα ρεολογικών μετρήσεων αιωρήματος μπεντονίτη 7% wt με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων με επικάλυψη μαλεϊκού οξέος σε διάφορες συγκεντρώσεις.

**Σχήμα 4.** Ρεογράμματα δειγμάτων μπεντονίτη 7% wt με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων μαγνητίτη με όλες τις επικαλύψεις, σε συγκέντρωση 0.5% wt.

Από τα ρεογράμματα που προέκυψαν και από την εξίσωση (2), υπολογίστηκαν οι τάσεις διολίσθησης των δειγμάτων μπεντονίτη με τα νανοσωματίδια με τις διαφορετικές επικαλύψεις. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι ρεολογικές παράμετροι του HB μοντέλου, για το δείγμα μπεντονίτη με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων επικαλυμμένων με λωρικό οξύ. Στο σχήμα 5, φαίνονται οι υπολογισμένες τάσεις διολίσθησης για όλα τα είδη νανοσωματιδίων. Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα μπεντονίτη με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων μαγνητίτη (σε συγκέντρωση 0.5% wt) εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση διολίσθησης από τον καθαρό μπεντονίτη.

**Πίνακας 2.** Παράμετροι μοντέλου Herschel-Bulkley του δείγματος νανοσωματιδίων μαγνητίτη με επικάλυψη λωρικού οξέος, σε όλες τις συγκεντρώσεις.

25°C	Παράμετροι μοντέλου Herschel-Bulkley			
%Συγκ.NPs+Λωρικό οξύ	$\tau_{HB}$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$	$\Sigma Q^2$ (Pa) <sup>2</sup>
0.2	4.46	0.021	0.935	4.33
0.5	4.25	0.018	0.968	3.57
1.0	5.80	0.019	0.958	5.80



**Σχήμα 5.** Σύγκριση των τάσεων διολίσθησης των δειγμάτων με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων με όλες τις επικαλύψεις, σε συγκέντρωση 0.5% wt.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε η προσθήκη επιφανειακής επικάλυψης σε νανοσωματίδια μαγνητίτη με διάφορες οργανικές ουσίες (κιτρικό, οξαλικό, μαλεϊκό, λωρικό, ολεϊκό οξύ και δεξτράνη), καθώς επίσης και η ρεολογική συμπεριφορά αιωρημάτων μπεντονίτη στα οποία είχαν προστεθεί τα NPs σε διάφορες συγκεντρώσεις. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν έδειξε ότι το μέγεθος σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 10-15nm, ενώ η πρόσδεση των επικαλύψεων με τα σωματίδια μαγνητίτη γίνεται με ομοιοπολικό δεσμό. Τα αποτελέσματα των ρεολογικών μετρήσεων έδειξαν ότι τα δείγματα με χαμηλότερη συγκέντρωση νανοσωματιδίων αποδίδουν σε χαμηλότερες διατμητικές τάσεις, ενώ τα δείγματα με συγκέντρωση 1% wt NPs αποκλίνουν περισσότερο από το μοντέλο καθαρού μπεντονίτη, σε σχέση με τις περιπτώσεις συγκεντρώσεων 0.2% και 0.5%.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. S.Dhiman. Master Thesis, Faculty of Engineering, Dakhousie University, Halifax, Nova Scotia (2012).
- [2] A.T.Bourgoyne, K.K.Millheim, M.E.Chenevert, F. S. Young. Applied Drilling Engineering, SPE Textbook Series, Vol.2, Richardson, (1991).
- [3] Z.Vryzas, V.Kelessidis. Energies, 10 (2017) 540.
- [4] R.Rafati, S.R.Smith, A.S.Haddad, R.Novara, H.Hamidi. J. Petrol. Sci. Eng. 161 (2018) 61-76.
- [5] Z. Vryzas, V. Kelessidis, V. Zaspalis, L. Nalbandian, O.Mahmoud, H.A.Nasr-El-Din. (Document ID: IPTC-18731-MS, DOI:10.2523/18731-MS), 10<sup>th</sup> Int. Petrol. Tech. Conf., 14-16/11/2016, Bangkok, Thailand
- [6] Z.Vryzas, V.Zaspalis, L.Nalbandian, A.Terzidou, V.C.Kelessidis. Mater Today Proc, 5, (2018) 27387–27396
- [7] Z.Vryzas, L.Nalbandian, V.T.Zaspalis, V.C.Kelessidis. J Petrol Sci Eng, 173 (2019) 941–954
- [8] API Specifications 13B-1, 2003. Recommended Practice for Field Testing Water Based Drilling Fluids.
- [9] L.Zhang, R.He, G.C.Gu Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2611–2617
- [10] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley & Son, New York, 1997.
- [11] K. Petcharoen, A. Sirivat, Mater. Sci. Eng. B 177 (2012) 421–427.