
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 22
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

JOANNA RYBICKA-ŁADA*

JÓZEF ZAWIŁA**

PAWEŁ PICHNIARCZYK***

SŁAWOMIR PABIAN****

Badania nad technologią wytwarzania materiałów podsadzkowych (propantów) stosowanych przy wydobywaniu gazu łupkowego

Część 2 – Metoda granulowanie i spiekanie

Słowa kluczowe: propanty ceramiczne, granulowanie, spiekanie.

W artykule omówiono możliwości wytworzenia propantów ceramicznych drogą granulowania i spiekania otrzymanego granulatu na bazie surowców naturalnych i/lub odpadowych, nadających się do stosowania jako materiał podsadzkowy w procesie szczelinowania hydraulicznego złóż gazu łupkowego.

Prace badawcze były prowadzone w skali laboratoryjnej i dotyczyły opracowania składu chemicznego i surowcowego oraz doboru parametrów procesu obróbki mechanochemicznej i termicznej zestawów.

Badania właściwości użytkowych wykonano dla partii wytypowanych granulatów w ilości potrzebnej do badań normatywnych, które zrealizowano w oparciu o wytyczne normy International Standard ISO 13503-2:2006(E) (Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations). Badania te miały na celu określenie wpływu składu chemicznego oraz warunków wytwarzania propantów metodą granulowanie i spiekanie na ich podstawowe właściwości, takich jak wytrzymałość, kształt ziaren czy rozpuszczalność w kwasie.

Rodzaj powstałych podczas procesu spiekania faz krystalicznych określono przy pomocy metody XRD.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, j.rybicka@icimb.pl

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, j.zawila@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, p.pichniarczyk@icimb.pl

**** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, s.pabian@icimb.pl

1. Wprowadzenie

Propanty, czyli materiały podsadzkowe, są niezbędnym i jednym z najważniejszych elementów w technologii wydobywania gazu łupkowego. Ich główną rolą jest wypełnianie szczelin eksploatacyjnych, a tym samym zapobieganie ich zamykaniu. Ze względu na cel ich stosowania oraz warunki panujące w odwiercie (temperatura, ciśnienie) pożądane jest, aby cechowały się one dużą wytrzymałością na zgniatanie, odpowiednim ciężarem właściwym, jednorodnością ziaren, odpowiednią gęstością oraz kulistością i gładkością ziaren. Dodatkowo koszt ich produkcji nie powinien być wysoki [1, 4].

W branży wiertniczo-naftowej przyjęło się określenie charakteryzujące doskonały materiał podsadzkowy jako taki, który powinien być: „lekki jak woda, twardy jak diament i tani jak piasek” [5–6].

Do otrzymywania materiałów podsadzkowych stosowane są różne metody, takie jak granulowanie, a następnie spiekanie, topienie i rozdmuchiwanie uzyskanego stopu, granulowanie w suszarni rozpyłowej, metoda sol-gel i inne. W artykule opisano otrzymywanie propantów ceramicznych przy zastosowaniu pierwszej z wymienionych metod, a mianowicie granulowanie i późniejsze spiekanie otrzymanego granulatu.

2. Część doświadczalna

Przedmiotem badań i prób w skali laboratoryjnej był dobór surowców i warunków obróbki mechanochemicznej oraz termicznej, by sprawdzić możliwość uzyskania propantów ceramicznych drogą granulowania, a następnie spiekania, które mogłyby mieć zastosowanie jako materiał podsadzkowy w procesie szczelinowania hydraulicznego złóż gazu łupkowego.

Do prób otrzymywania propantów ceramicznych, jako podstawowe komponenty (prekursory), wytypowano surowce naturalne stosowane przemysłowo do wytwarzania materiałów ceramicznych, takie jak kaolin, glina, bazalt, boksyt, jak również surowce odpadowe perlitowe i przemysłu materiałów ogniotrwałych. Dla wytypowanych surowców przeprowadzono analizę chemiczną, a następnie, uwzględniając jej wyniki, opracowano składy tlenkowe i surowcowe zestawów. Skład tlenkowy opracowanych propantów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład tlenkowy opracowanych propantów

| Tlenek [%] mas. | Nr zestawu | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 | P7 | P8 | P9 | P10 |
| Al ₂ O ₃ | 45,0 | 74,4 | 60,0 | 60,0 | 57,9 | 63,4 | 28,1 | 57,6 | 59,4 | 54,8 |
| SiO ₂ | 40,5 | 18,0 | 30,4 | 31,2 | 32,0 | 28,2 | 64,7 | 29,9 | 32,4 | 37,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,8 | 4,4 | 4,5 | 4,7 | 5,3 | 5,3 | 4,0 | 3,7 | 4,4 | 4,5 |
| K ₂ O | 2,3 | 1,0 | 1,0 | 0,7 | 1,1 | 0,3 | 1,7 | 0,5 | 1,7 | 1,2 |
| Na ₂ O | 10,3 | 1,8 | 3,7 | 3,0 | 3,4 | 2,6 | 0,5 | 0,9 | 0,6 | 0,1 |
| CaO | 0,9 | 0,4 | 0,3 | – | 0,3 | – | 0,2 | 2,5 | 0,5 | 0,3 |
| TiO ₂ | 0,1 | – | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 2,5 | 0,6 | 0,7 |
| MgO | 0,1 | – | – | – | – | – | 0,4 | 2,4 | 0,4 | 0,5 |

Źródło: Opracowanie własne.

Składniki wchodzące w skład zestawu surowcowego, odważone w odpowiednich ilościach, mieszano i ujednorodniano.

Granulowanie miało na celu przeprowadzenie pylistego zestawu surowcowego rozdrobionego w młynku laboratoryjnym w formę bardzo drobnych kulistych aglomeratów (kuleczek), przy zastosowaniu obróbki mechanochemicznej, polegającej na użyciu odpowiednich urządzeń i dodatku materiałów zwilżających, pełniących rolę spoiwa. Proces granulowania przeprowadzono na doświadczalnym granulatorze talerzowym.

Jako środka zwilżającego (spoiwa) użyto wodnego roztworu szkła wodnego, którym zraszano zestaw, stopniowo dozowany do granulatora. Po zgranulowaniu całości przygotowanego zestawu surowcowego, uzyskany granulat suszono początkowo w temperaturze pokojowej, a następnie w 100°C w suszarce laboratoryjnej (z nagrzewem elektrycznym).

Otrzymany granulat poddano procesowi obróbki termicznej, której celem było przekształcenie go w materiał podsadzkowy w postaci niewielkich, twardych ziaren o kształcie kulistym. Obróbkę termiczną otrzymanych granul propantów przeprowadzono w zakresie temperatur 1100–1500°C i w czasie 20–45 minut w tyglach porcelanowych, wykorzystując do tego celu elektryczny piec komorowy, sylitowy. Ryciny 1–4 przedstawiają otrzymane materiały.



Ź r ó d ł o: Ryciny 1–6 – opracowanie własne.

Ryc. 1. Materiał podsadzkowy (propant) oznaczony symbolem P7 po wypaleniu



Ryc. 2. Materiał podsadzkowy (propant) oznaczony symbolem P8 po wypaleniu



Rys. 3. Materiał podsadzkowy (propant) oznaczony symbolem P9 po wypaleniu



Ryc. 4. Materiał podsadzkowy (propant) oznaczony symbolem P10 po wypaleniu

3. Wyniki badań

Podstawowe badania materiałów podsadzkowych miały na celu stwierdzenie, czy dany materiał może być zalecany do stosowania jako podsadzka do zabiegów hydraulicznego szczelinowania złóż. Badania podsadzek wykonano w oparciu o normę International Standard ISO 13503-2:2006(E) (Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations), która zaleca wykonanie następujących testów: analizy sitowej badanej podsadzki, wyznaczenia średniej średnicy ziaren, wizualnego określenia kształtu ziaren, rozpuszczalności podsadzki w kwasie, pomiaru zawartości zanieczyszczeń (badanie zmętnienia), określenia gęstości nasypowej, określenia gęstości pozornej, określenia wytrzymałości na ściskanie. Wytypowane propanty poddano również badaniom metodą XRD, by zidentyfikować fazy krystaliczne wytworzone podczas procesu spiekania.

Na początku wykonano analizę sitową materiałów, na podstawie której sklasyfikowano próbkę oznaczoną symbolem P7 jako materiał podsadzkowy o granulacji (20/40 mesh), natomiast próbki oznaczone symbolami P8, P9 i P10 jako podsadzkę o granulacji (16/30 mesh).

Dokonano wizualnej oceny kształtu ziaren, ze szczególnym uwzględnieniem takich parametrów, jak kulistość i krągłość. Kulistość ziaren jest miarą stopnia, w jakim kształt ziarna zbliżony jest do kształtu kuli, natomiast okrągłość jest miarą stopnia zaokrąglenia naroży ziaren lub krzywizny kształtu [2–3].

Badanie rozpuszczalności w kwasie wykonano w celu określenia rozpuszczalności materiału podsadzkowego, w sytuacji gdy może on być poddany oddziaływaniu kwasu. Rozpuszczalność materiału podsadzkowego w roztworze zawierającym kwas solny i fluorowodorowy w proporcjach HCl:HF jak 12:3 jest wskaźnikiem zawartości materiałów rozpuszczalnych [2–3].

Natomiast celem badania zmętnienia było określenie ilości cząstek fazy stałej zawieszonych w roztworze lub w innym silnie rozdrobnionym materiale. Zwykle w badaniach zmętnienia mierzy się optyczne właściwości zawiesiny. Zmętnienie jest wynikiem rozproszenia światła przez cząstki fazy stałej zawieszonyj w płynie. Im większe jest zmętnienie roztworu, wyrażone liczbą określającą stopień zmętnienia, tym większa ilość cząstek jest obecna w zawiesinie [2–3]. Wyniki podano w FTU (jednostka zmętnienia odniesiona do roztworu formazyny) i/lub NTU (nefelometryczna jednostka zmętnienia) [2–3].

Badanie odporności na zgniatanie przeprowadzono w celu określenia ilości materiału podsadzkowego ulegającego zgnieceniu pod danym naprężeniem. W wyniku tego badania ustalono procentową ilość materiału podsadzkowego, która uległa zgnieceniu przy różnych wartościach naprężeń zgniatających [2–3].

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań właściwości materiałów podsadzkowych wytypowanych do badań normatywnych.

T a b e l a 2

Zestawienie przebadanych właściwości materiałów podsadzkowych wytypowanych do badań normatywnych

| Określana właściwość materiałów podsadzkowych | Nazwa próbki | Uzyskany wynik | Kryterium – zalecenia normy |
|---|--------------|----------------|----------------------------------|
| Analiza sitowa | P7 | 91,7% | min. 90% w przedziale 20/40 mesh |
| | P8 | 83,2% | min. 90% w przedziale 16/30 mesh |
| | P9 | 94,7% | |
| | P10 | 92,2% | |
| Kulistość | P7 | 0,78 | min. 0,7 |
| | P8 | 0,83 | |
| | P9 | 0,75 | |
| | P10 | 0,84 | |
| Krańgłość | P7 | 0,71 | min. 0,7 |
| | P8 | 0,74 | |
| | P9 | 0,74 | |
| | P10 | 0,72 | |
| Rozpuszczalność w kwasie HCl-HF (12:3) | P7 | 5,8% | maks. 7,0% |
| | P8 | 9,2% | |
| | P9 | 6,2% | |
| | P10 | 23,5% | |
| Zawartość zanieczyszczeń (zmętnienie) | P7 | 97,2 | maks. 250 FTU |
| | P8 | 111,8 | |
| | P9 | >> 1000 FTU | |
| | P10 | 449,5 FTU | |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Przebadane granulaty uległy zniszczeniu przy wartości naprężenia ściskającego równej 5000 psi (34,5 MPa), a norma zakłada podaną wartość naprężenia ściskającego jako minimalną, dlatego też nie można było wyznaczyć klasy odporności na zginiatanie badanej podsadzki.

Gęstość nasypowa ρ_{bulk} i gęstość pozorna ρ_p są ważnymi parametrami materiału podsadzkowego. Gęstość nasypowa jest miarą masy materiału potrzebną do wypełnienia jednostkowej objętości i uwzględniono w niej zarówno sam materiał, jak i jego porowatość. Parametr ten jest wykorzystywany do określenia masy materiału podsadzkowego potrzebnej do wypełnienia szczeliny lub zbiornika do przechowywania tego materiału. Gęstość pozorna jest mierzona wraz z płynem o małej lepkości zwilżającym powierzchnie cząstek, jak również z uwzględnieniem obecności porów niedostępnych dla płynów [2–3].

W tabeli 3 zestawiono wyniki badania gęstości nasypowej i pozornej otrzymanych materiałów.

T a b e l a 3

Gęstość nasypowa i pozorna otrzymanych materiałów podsadzkowych

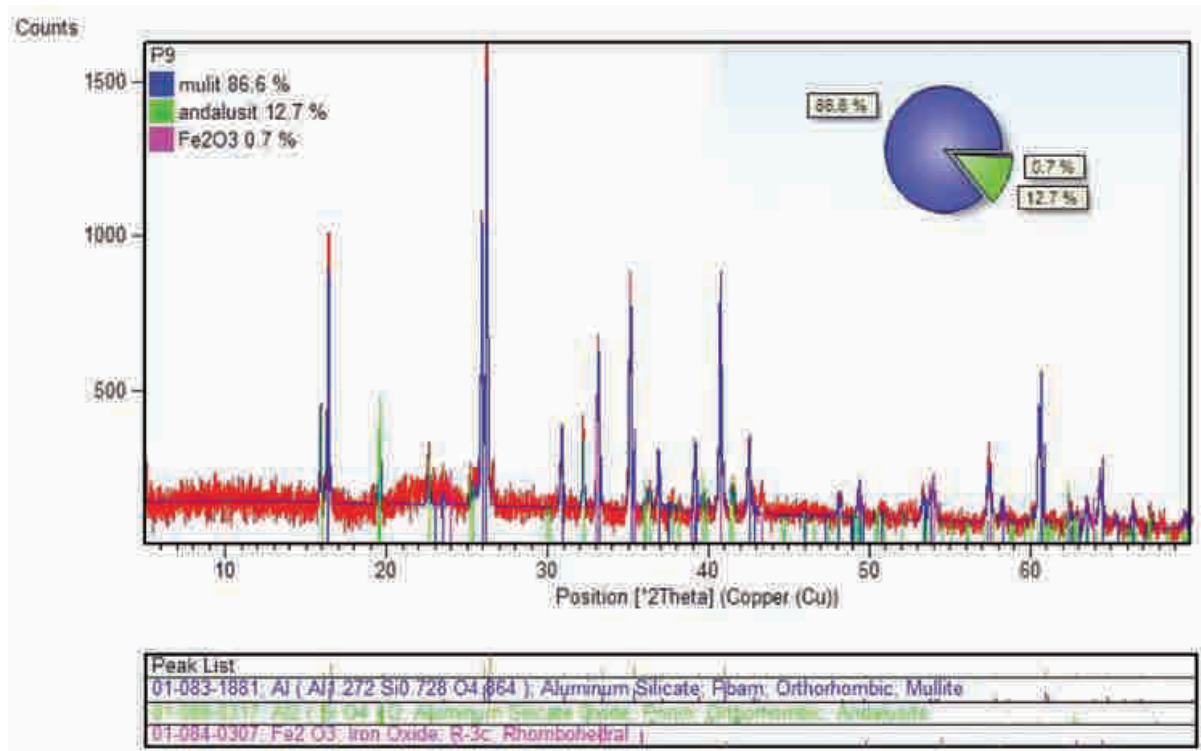
| Nazwa próbki | Gęstość nasypowa | Gęstość pozorna |
|--------------|------------------------|------------------------|
| P7 | 1,13 g/cm ³ | 2,15 g/cm ³ |
| P8 | 1,13 g/cm ³ | 2,53 g/cm ³ |
| P9 | 0,88 g/cm ³ | 1,93 g/cm ³ |
| P10 | 0,98 g/cm ³ | 2,20 g/cm ³ |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

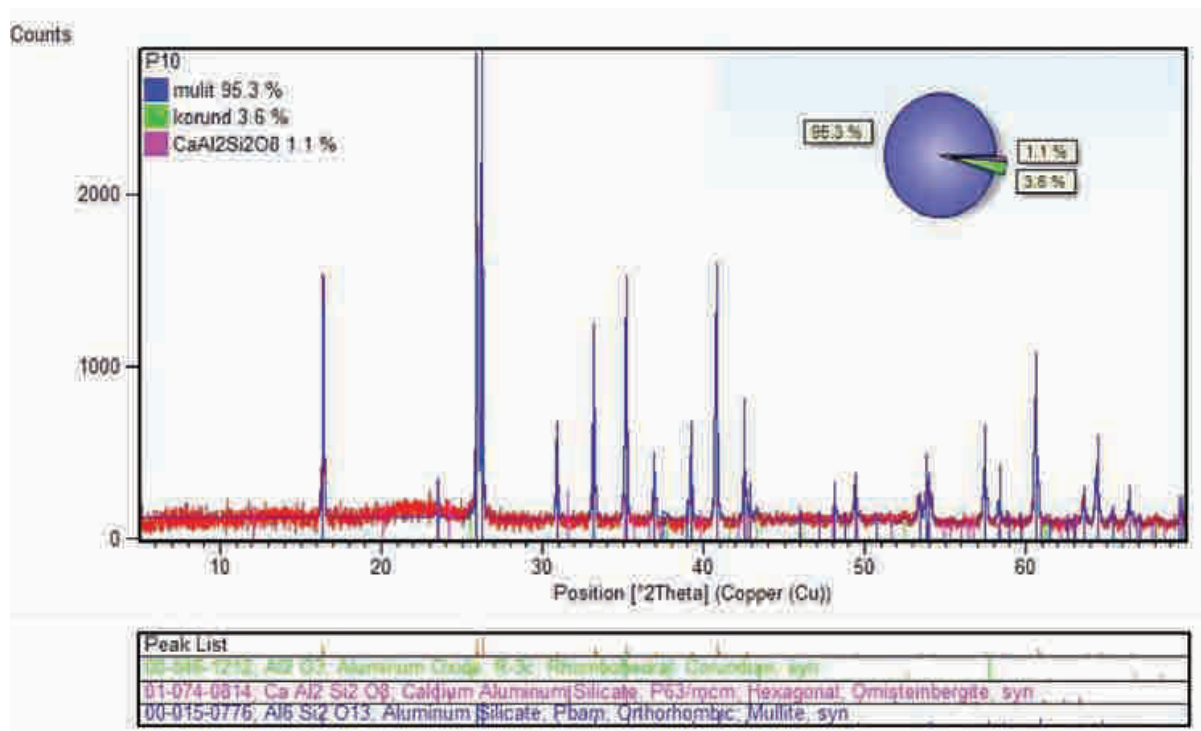
Uzyskane wyniki badania gęstości są zgodne z wartościami podawanymi w literaturze i informacji handlowej producentów propantów przeznaczonych do stosowania w procesie szczelinowania hydraulicznego niekonwencjonalnych złóż gazu.

Badania rentgenograficzne przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X' Pert firmy Panalytical. Korzystając ze zintegrowanej z programem X' Pert HighScore Plus bazy danych, zawierającej karty identyfikacyjne JCPDS ICDD, wykonano fazową analizę jakościową. Analizę ilościową wykonano w oparciu o metodę Rietvelda. Rentgenogramy i wyniki analizy fazowej XRD wskazują, że badane propanty zawierają znaczne ilości faz krystalicznych. Główną fazą krystaliczną, której obecność wykazała analiza rentgenowska był mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Oprócz mulitu, stwierdzono również obecność andaluzytu i korundu oraz w niewielkich ilościach anortytu. Fazy te należą do zalecanych dla propantów przeznaczonych do szczelinowania złóż gazu łupkowego, ze względu na korzystny wpływ na właściwości mechaniczne oraz odporność chemiczną i termiczną propantów ceramicznych.

Wyniki analizy rentgenograficznej dla propantów P9 i P10 przedstawiono na rycinach 5–6.



Ryc. 5. Rentgenogram i wyniki analizy fazowej dla próbki propantu P9



Ryc. 6. Rentgenogram i wyniki analizy fazowej dla próbki propantu P10

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- W wyniku przeprowadzonych prób wytwarzania propantów w skali laboratoryjnej metodą granulowanie i spiekanie udało się otrzymać granulaty o właściwościach charakterystycznych dla materiałów podsadzkowych.
- Na szczególną uwagę zasługuje możliwość wykorzystania surowców odpadowych, takich jak pył z produkcji materiałów ogniotrwałych oraz pył perlitowy, który stanowi uciążliwy odpad powstający w procesie ekspandacji surowego perlitu, jak również surowej rudy perlitu. Potwierdzony w wyniku niniejszej pracy, korzystny wpływ obecności perlitu w zestawach prekursorów ceramicznych stwarza możliwość znacznego poszerzenia zakresu stosowania tego surowca. Dodatkowo zastosowanie surowców odpadowych, oprócz korzyści ekologicznych, może również przynieść korzyści ekonomiczne, gdyż nie wymagają dodatkowych operacji przygotowawczych, tj. suszenia czy mielenia, przez co obniża się koszty produkcji materiałów podsadzkowych.
- Wyniki badań metodą XRD potwierdziły korzystny wpływ zastosowanych surowców odpadowych. Fazy krystaliczne powstałe w wyniku obróbki termicznej należą do zalecanych dla propantów, przeznaczonych do szczelinowania złóż gazu łupkowego, ze względu na korzystny wpływ na właściwości mechaniczne oraz odporność chemiczną i termiczną propantów ceramicznych.
- Badania przeprowadzone zgodnie z normą International Standard ISO 13503-2:2006(E) wykazały, że otrzymane materiały spełniają większość kryteriów podstawowych stawianych podsadzce ceramicznej.
- Uzyskane wyniki badań wskazują również na konieczność dalszej optymalizacji parametrów obróbki termicznej. Na celowość takiej kontynuacji badań wskazuje konieczność poprawy wytrzymałości mechanicznej otrzymanych propantów*.

Literatura

- [1] M a d e r D., *Hydraulic Proppant Fracturing and Gravel Packing*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1989.
- [2] PN-EN ISO 13503:2010 – Przemysł naftowy i gazowniczy. Płyty i materiały do dowiercania złóż. Część 2: Pomiary właściwości materiałów podsadzkowych używanych podczas zabiegów hydraulicznego szczelinowania oraz wykonywania obsypki żwirowej.
- [3] Jaki propant jest każdy widzi, czyli o metodach wyznaczania parametrów charakterystycznych i o producentach, <http://www.balticceramics.com/pl/dla-mediow/materiały-do-pobrania> (23.08.2015).

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

[4] Żelazowska E., Pichniarczyk P., Zawila J., Sacha S., Rybicka-Łada J., Pabian S., Badania nad technologią wytwarzania materiałów podsadzkowych (propantów) stosowanych przy wydobyciu gazu łupkowego. Sprawozdanie z wykonania pracy finansowanej ze środków na działalność statutową w roku 2012.

[5] Kasza P., *Rozwój metod stymulacji złóż węglowodorów*, „Wiertnictwo, Nafta, Gaz” 2007, z. 2, s. 779–790.

[6] Hellmann J.R., Luscher W.G., Koseski R.P., Hartwich D.G., McClure P.J., Scheetz B.E., Development of proppants for hydrofracturing in oil and natural gas bearing shales, prezentacja AIGP Conference: Marcellus Shale – Energy Development and Enhancement by hydraulic Fracturing, Pittsburgh, PA (USA), May 5–6, 2010.

JOANNA RYBICKA-ŁADA
JÓZEF ZAWIŁA
PAWEŁ PICHNIARCZYK
SŁAWOMIR PABIAN

RESEARCH ON THE PROPPANTS MANUFACTURING TECHNOLOGY
APPLICABLE IN SHALE GAS EXTRACTION
PART 2 – GRANULATION AND SINTERING METHOD

Keywords: ceramic proppants, granulation, sintering.

The article discusses the possibility of producing ceramic proppants through granulation and sintering process of obtained granules based on natural raw materials and/or waste materials, which are suitable for use as a filling material in the process of hydraulic fracturing of shale gas.

The research work was carried out on a laboratory scale and focused on the development of the chemical composition and selection of mechanochemical and thermal parameters of raw materials sets.

Performance tests were made for selected pellets batches in quantities needed for normative tests, which were made in accordance with International Standard ISO 13503-2:2006(E) (Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations). This research were designed to determine the influence of chemical composition as well as the manufacturing conditions of proppants by granulation-sintering method for their basic properties such as strength, grain shape or solubility in acid.

Type of crystal phases formed during the sintering process was determined with use of XRD method.