
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 21
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

JERZY WITEK*
BARBARA LIPOWSKA**

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

Część 1 – Metoda topienie – rozdmuchiwanie

Słowa kluczowe: azbest, utylizacja azbestu, topienie, spoiwa hydrauliczne.

Przeprowadzono próby topienia i rozdmuchiwania technicznego Al_2O_3 , złomu wyrobów boksytowych, złomu wyrobów korundowo-cyrkonowych, andaluzytu oraz mieszaniny technicznego Al_2O_3 (72% mas.) i piasku kwarcytowego (28% mas.). Próby topienia prowadzono w piecu łukowo-oporowym. Po stopieniu, wypływającą z pieca strugę stopu rozdmuchiowano sprężonym powietrzem o ciśnieniu 5 atmosfer. Uzyskano regularne kuliste cząstki, których średnice, w zdecydowanej większości, zawierały się w granicach 0,1–1,0 mm. Badania przeprowadzone zgodnie z normą International Standard ISO 13503-2: 2006(E) wykazały, że wszystkie uzyskane granulaty spełniają kryteria określone dla propantów ceramicznych i mogą być stosowane w procesach szczelinowania hydraulicznego.

1. Wprowadzenie

W ostatnich kilku latach Polska podjęła zakrojone na szeroką skalę prace, których celem jest rozpoczęcie eksploatacji złóż gazu łupkowego. Rząd RP traktuje te prace jako strategiczny element bezpieczeństwa energetycznego Polski. Przedstawione wyniki badań dotyczą tzw. propantów – granulatów ceramicznych stanowiących jeden z podstawowych surowców stosowanych przy wydobywaniu gazu łupkowego metodą szczelinowania hydraulicznego. Zadaniem propantów jest zapobieganie zamykaniu się szczeliny, z której wydobywany jest gaz. Aktualnie przy wydobywaniu gazu łupkowego stosowane są generalnie dwa rodzaje propantów

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, j.witek@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, b.lipowska@icimb.pl

[1]. Pierwszy to kruszywa naturalne, w większości piaski, często powlekane różnego rodzaju żywicami. Stosowane są głównie wówczas, gdy gaz wydobywany jest ze złóż położonych na mniejszych głębokościach, gdzie ciśnienia zamknięcia szczeliny nie przekraczają 35 MPa. Z uwagi na ostrokrawędzisty kształt ziaren stosowanie propantów tego rodzaju obniża wydajność procesu wydobywania gazu [2]. Zaletą jest w tym przypadku stosunkowo niska cena. Ponieważ w Polsce złoża gazu łupkowego położone są prawdopodobnie na dużych głębokościach (powyżej 3000 m), gdzie ciśnienia zamknięcia szczeliny będą wysokie, wymagania, szczególnie dotyczące wytrzymałości propantów, będą duże. Możliwości wykorzystania np. piasku będą w związku z tym ograniczone [3]. Konieczne będzie stosowanie propantów syntetycznych (ceramicznych). Mają one postać regularnych, sferycznych cząstek o wielkości ziarna 0,2–0,9 mm. Otrzymywane są najczęściej metodą granulowania i spiekania. Ich ceny są wysokie, ale charakteryzują się dużą wytrzymałością na zgniatanie i zapewniają uzyskanie większej ilości gazu w porównaniu z kruszywami naturalnymi [4]. Aktualnie propanty ceramiczne produkowane są praktycznie tylko w USA i w Chinach, a ceny, tych najwyższej jakości, przekraczają 1000 dolarów za tonę.

Przedstawione poniżej wyniki badań to rezultat pracy, której celem było sprawdzenie możliwości wytwarzania propantów metodą topienia wytypowanych surowców, a następnie rozdmuchiwanie powstałego stopu.

2. Próby topienia i rozdmuchiwania wybranych surowców

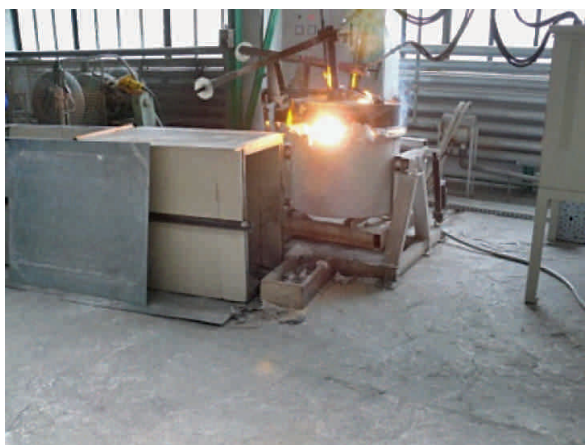
Do przeprowadzenia prób topienia i rozdmuchiwania wytypowano techniczny Al_2O_3 , złom wyrobów boksytowych, złom wyrobów korundowo-cyrkonowych, andaluzyt oraz mieszaninę technicznego Al_2O_3 (72% mas.) i piasku kwarcytowego (28% mas.). Biorąc pod uwagę wymagania stawiane propantom, celem prób było uzyskanie regularnych, kulistych cząstek o średnicy nieprzekraczającej 1 mm. Czynnikiem decydującym o kształcie produktów rozdmuchiwania jest w tym przypadku lepkość i napięcie powierzchniowe stopu. Wymienione powyżej surowce wytypowano jako te o dużej zawartości Al_2O_3 . Tlenek glinu zmniejsza lepkość i zwiększa napięcie powierzchniowe, co powoduje, że stopy o dużej zawartości Al_2O_3 (powyżej 60%) w trakcie rozdmuchiwania tworzą kuliste cząstki. W prowadzonych wcześniej próbach topienia i rozdmuchiwania innych topiących się w znacznie niższej temperaturze i dużo tańszych surowców (bazalt, granit, stłuczka szklana, eternit), nawet po korektach składu chemicznego, uzyskiwano włókna lub ziarna o pokroju włóknistym.

Próby topienia i rozdmuchiwania wymienionych uprzednio surowców prowadzono na stanowisku laboratoryjnym w piecu łukowo-oporowym o następującej charakterystyce:

- wielkość wsadu do topienia – ok. 50 kg,

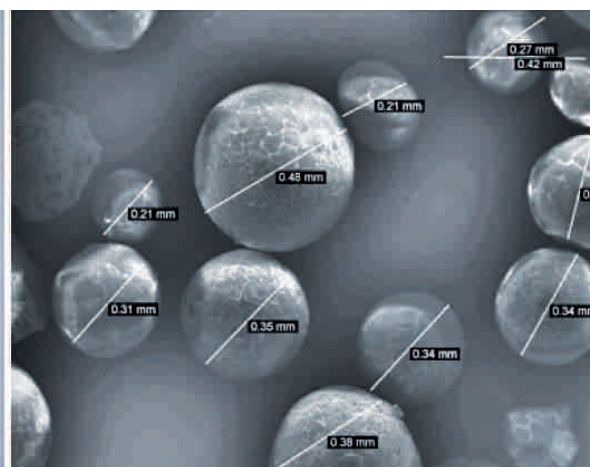
- objętość wanny – ok. 35 dm³,
- moc transformatora – 100 kVA,
- napięcie zasilania – 400 V/50 Hz,
- elektrody – dwie grafitowe w układzie „V”, \varnothing 50 mm.

Wanna pieca posiadała wymurówkę korundową. Rozdmuchiwanie stopu prowadzono przy pomocy sprężonego powietrza o ciśnieniu 5 atmosfer. Powietrze podawano lancą zakończoną specjalną dyszą. Produkty rozdmuchiwania wyłapywano w tunelu odbiorczym, którego ściany stanowiły blachy stalowe wyłożone od wewnątrz płytami perlitowo-cementowymi. Stanowisko topienia i rozdmuchiwania, na którym prowadzono próby, zobrazowano na rycinie 1. Obserwacje procesu topienia i rozdmuchiwania oraz ocena wizualna uzyskanych produktów wykazały, że w przypadku wszystkich zestawów surowcowych tworzące się cząstki miały kształt kulisty. Po zakończeniu prób, z materiału zebranego w tunelu odbiorczym, wyselekcjonowywano frakcję 0,1–1,0 mm. We wszystkich przypadkach było to ok. 80% materiału zebranego w tunelu odbiorczym. Fotografie uzyskanych propantów przedstawiono na rycinach 2–5.



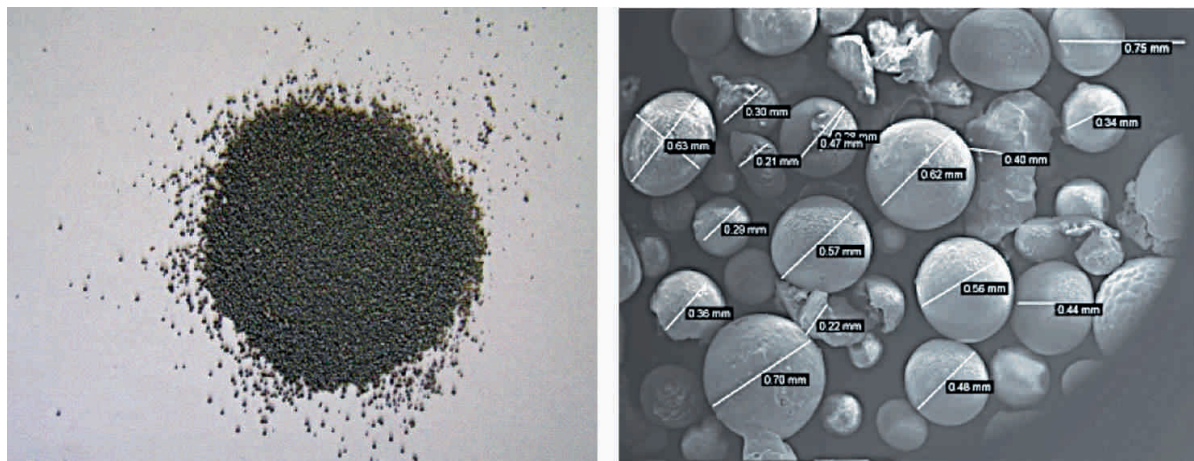
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Stanowisko topienia i rozdmuchiwania



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Uzyskane propanty korundowe



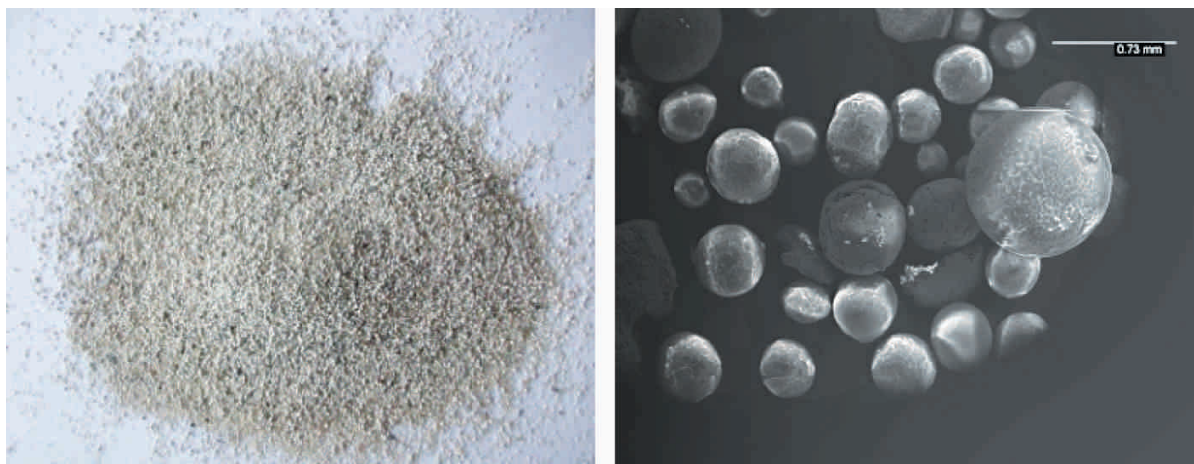
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Uzyskane propanty boksytowe



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Uzyskane propanty korundowo-cyrykonowe



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Uzyskane propanty mulitowe

3. Własności uzyskanych produktów topienia i rozdmuchiwania

Dla wszystkich uzyskanych produktów topienia i rozdmuchiwania (propantów) oznaczono skład chemiczny oraz wykonano badania, których celem była ocena ich przydatności w procesie szczelinowania hydraulicznego. Wyniki badań składu chemicznego przedstawiono w tabeli 1. We wszystkich przypadkach można stwierdzić, że jest on konsekwencją surowców zastosowanych w przeprowadzonych próbach. Badanie przydatności uzyskanych propantów w procesie szczelinowania hydraulicznego wykonano w Instytucie Nafty i Gazu. Obejmowały one swym zakresem:

- sprawdzenie, czy uzyskane propanty spełniają wymagania obowiązującej normy,
- wykonanie testu hydroprzewodności.

T a b e l a 1

Skład chemiczny uzyskanych propantów

Składnik	Rodzaj propantów uzyskanych metodą topienia i rozdmuchiwania [% mas.]				
	korundowe	boksytowe	korundowo-cyrkonowe	andaluzytowe	mulitowe
SiO ₂	2,04	11,90	9,96	37,05	26,91
Al ₂ O ₃	94,76	79,54	60,56	61,61	70,85
Fe ₂ O ₃	0,29	0,54	0,41	0,70	0,36
TiO ₂	0,44	3,65	0,81	0,16	0,34
CaO	2,12	0,76	2,43	0,07	1,17
MgO	0,05	0,32	0,38	0,07	0,07
K ₂ O	0,02	0,18	0,25	0,21	0,04
Na ₂ O	0,25	0,09	0,84	0,03	0,24
Cr ₂ O ₃	–	2,72	–	–	–
ZrO ₂	–	0,26	24,30	–	–

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Badania dotyczące oceny przydatności propantów w procesie szczelinowania hydraulicznego 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:

- analiza sitowa badanej podsadzki,
- wyznaczenie średniej średnicy ziaren,
- określenie kształtu ziaren,
- oznaczenie kwasoodporności,
- pomiar ilości zanieczyszczeń,
- określenie gęstości nasypowej,
- przeprowadzenie testu wytrzymałościowego na zgniatanie.

Test hydroprzepuszczalności został wykonany zgodnie z zaleceniami normy API RP 61 dotyczącej propantów o wyższej wytrzymałości. Badania wykonano w temperaturze 90°C, dla koncentracji propantów 2 lb/ft² (0,9765 g/cm²), stosując jako ciecz testową 2% roztwór KCl. Do obliczeń przepuszczalności podszkzi zastosowano prawo Darcy'ego. Wszystkie wymienione badania i testy prowadzono na jednej z najczęściej używanych frakcji, tj. 20/40 mesh (850–425 μm), wyselekcjonowanej z materiału zebranego w tunelu odbiorczym. Wyniki tych badań i testów przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Otrzymane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że wszystkie granulaty uzyskane metodą topienia i rozdmuchiwania (korundowe, korundowo-cyrkonowe, boksytowe, mulitowe i andaluzytowe) spełniają kryteria określone dla propantów ceramicznych (tab. 2). Są zgodne z kryterium ilości ziaren występujących w przedziałach odpowiadających badanej granulacji 20/40 mesh (850–425 μm). Średnia średnica ziaren d_{av} wyniosła 0,628–0,641 mm. Spełniają kryterium kształtu ziaren, ich średnia kulistość i krągłość przekracza wartość 0,7, wymaganą dla propantów ceramicznych. Również rozpuszczalność w mieszaninie kwasów HCl + HF nie przekracza wartości 7,0%, wymaganej dla tego typu propantów. Poza propantami korundowymi wszystkie wytworzone materiały spełniają też kryterium zawartości zanieczyszczeń. Zmętnienie, oznaczane metodą światła rozproszonego, wynosiło 12,9–172,4 FTU przy dopuszczalnej wartości wynoszącej 250 FTU. W przypadku propantów korundowych zmętnienie przekraczało dopuszczalną wartość i wynosiło 438 FTU, a źródłem zanieczyszczeń było prawdopodobnie wyłożenie komory odbiorczej, które stanowiły płyty perlitowo-cementowe. W próbach z kolejnymi surowcami płyty te zdemontowano, dokonywano też zmian ustawienia tunelu odbiorczego. Po tych korektach kryterium zawartości zanieczyszczeń było zawsze spełnione. W ostatniej próbie (propanty korundowo-cyrkonowe) ilość zanieczyszczeń była już bardzo niewielka (12,9 FTU).

Wszystkie uzyskane propanty przeszły również pozytywnie test wytrzymałościowy, polegający na określeniu wielkości naprężenia ściskającego, przy którym zniszczeniu (skruszeniu) ulega nie więcej niż 10% ziaren propantów. Według procedury określonej w Aneksie B normy ISO 13503-2, propanty dzielone są na tzw. klasy wytrzymałościowe. Dla propantów ceramicznych najniższa dopuszczalna klasa wytrzymałościowa to 5K. Oznacza ona, że przy naprężeniu ściskającym wynoszącym 5000 psi (34,5 MPa) zniszczeniu ulega nie więcej niż 10% ziaren propantów. Klasy wytrzymałościowe uzyskanych propantów to: 7K (48,3 MPa – propanty korundowe i korundowo-cyrkonowe), 6K (41,4 MPa – propanty boksytowe i mulitowe) oraz 5K (34,5 MPa – propanty andaluzytowe).

Tabela 2

Własności uzyskanych propantów

Własności oznaczone zgodnie z normą ISO 13503-2: 2006(E)	Zalecenia normy ISO 13503-2: 2006(E)	Rodzaj propantów uzyskanych metodą topienia i rozdmuchiwania				
		korundowe	boksytowe	andaluzytowe	mulitowe	korundowo- -cyrkonowe
Uziarnienie [% mas.] – przedział 20–40 mesh – powyżej 16 mesh – poniżej 50 mesh	min. 90,0 max 0,1 max 1,0	90,3 0,0 0,9	90,5 0,0 0,7	92,8 0,0 0,5	92,5 0,0 0,5	91,1 0,0 0,8
Średnia średnica [mm]	–	0,641	0,633	0,635	0,628	0,634
Kulistość	min. 0,7	0,74	0,84	0,72	0,83	0,71
Krągłość	min. 0,7	0,77	0,83	0,73	0,81	0,74
Rozpuszczalność w kwasie HCl-HF (12:3) [%]	max 7,0	6,7	4,8	5,7	4,0	4,1
Zawartość zanieczyszczeń (zmętnienie) [FTU]	max 250,0	438,0	172,4	64,9	31,9	12,9
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	–	1,95	1,80	1,61	1,77	2,11
Wytrzymałość na ściskanie Wartość naprężenia ściskającego	–	procent masowy zniszczonych ziaren propantów				
– 34,5 MPa (5000 psi)		4,8	–	7,8	–	–
– 41,4 MPa (6000 psi)		–	7,6	13,1	7,8	–
– 48,3 MPa (7000 psi)		9,3	10,3	–	11,9	8,6
– 55,2 MPa (8000 psi)		–	12,8	–	–	10,7
– 62,1 MPa (9000 psi)		16,4	–	–	–	13,1
– 69,0 MPa (10000 psi)		–	–	–	–	14,4
– 103,4 MPa (15000 psi)	29,9	–	–	–	–	
Klasa wytrzymałościowa (odpowiadająca maksymalnemu naprężeniu ściskającemu, powodującemu zniszczenie nie więcej niż 10% ziaren propantów)	minimum dla propantów ceramicznych 5K	7K	6K	5K	6K	7K

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 3

Hydroprzewodność uzyskanych propantów

Rodzaj propantów uzyskanych metodą topienia i rozdmuchiwania	Ciśnienie zamknięcia szczeliny [MPa]							
	6,9	13,8	27,6	41,4	55,2	69,0	82,8	96,6
	hydroprzewodność [Darcy]							
Korundowo-cyrkonowe	232	215	202	167	120	95	74	57
Korundowe	173	154	120	75	44	28	18	12
Boksytowe	167	158	139	108	80	59	43	32
Mulitowe	238	207	181	130	89	65	49	37
Andaluzytowe	263	219	164	101	61	40	27	19

Źródło: Opracowanie własne.

Analizując wyniki badań zależności hydroprzewodności od ciśnienia zamknięcia szczeliny (tab. 3) widać, że najlepsze dane uzyskano w przypadku propantów korundowo-cyrkonowych. Hydroprzewodność, charakteryzujących się podobną kulistością i należących do tej samej klasy wytrzymałościowej (7K) propantów korundowych jest zdecydowanie niższa, prawdopodobnie w związku ze znacznie większą zawartością zanieczyszczeń. Podobnie jest w przypadku charakteryzujących się również podobną kulistością i należących do tej samej klasy wytrzymałościowej (6K) propantów boksytowych i mulitowych. Hydroprzewodność propantów mulitowych zawierających wyraźnie mniej zanieczyszczeń jest zdecydowanie wyższa. Propanty andaluzytowe, należące do najniższej klasy wytrzymałościowej (5K), charakteryzuje najwyższa hydroprzewodność w zakresie niskich ciśnień zamknięcia szczeliny. Od ciśnienia 27,6 MPa spadek hydroprzewodności jest jednak w tym przypadku zdecydowanie szybszy w porównaniu z pozostałymi rodzajami propantów.

4. Podsumowanie i wnioski

- Przeprowadzono próby otrzymywania propantów metodą topienia i rozdmuchiwania. Jako surowce wyjściowe zastosowano techniczny Al_2O_3 , mieszaninę Al_2O_3 (72% mas.) i SiO_2 (28% mas.), andaluzyt, złom wyrobów boksytowych oraz złom wyrobów korundowo-cyrkonowych. W wyniku rozdmuchiwania stopów powstałych w procesie topienia wymienionych surowców uzyskano regularne kuliste cząstki, których średnice, w zdecydowanej większości, zawierały się w granicach 0,1–1,0 mm.
- Badania przeprowadzone zgodnie z normą International Standard ISO 13503-2: 2006(E) – Measurement of properties of proppants used in hydraulic – fracturing and gravel operations – wykazały, że uzyskane propanty korundowe, korundowo-cyrkonowe, boksytowe, mulitowe i andaluzytowe spełniają praktycznie wszystkie kryteria określone dla propantów ceramicznych i mogą być stosowane w procesach szczelinowania hydraulicznego. Uzyskane klasy wytrzymałościowe to 7K (48,3 MPa – propanty korundowe i korundowo-cyrkonowe), 6K (41,4 MPa – propanty boksytowe i mulitowe) oraz 5K (34,5 MPa – propanty

andaluzytowe). Minimalna wymagana klasa wytrzymałościowa dla propantów ceramicznych to 5K (34,5 MPa).

- Badania hydroprzewodności wykazały, że najkorzystniejszymi własnościami w tym zakresie charakteryzują się propanty korundowo-cyrkonowe. Decyduje o tym wytrzymałość na ściskanie ziaren propantów, ich kulistość i krągłość oraz zawartość zanieczyszczeń w granulacie.

Praca finansowana była ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, temat: 2N025S14.

Literatura

- [1] Hellmann J.R., Scheetz B.E., Luscher W.G., Hartwich D.G., Koseski R.P., *Proppants for shale gas and oil recovery. Engineering ceramics for stimulation of unconventional energy resources*, „American Ceramic Society Bulletin” 2014, Vol. 93, No. 1, s. 28–35.
- [2] Kasza P., *Zabiegi hydraulicznego szczelinowania w formacjach łupkowych*, „Nafta, Gaz” 2011, R. 67, nr 12, s. 874–883.
- [3] Kasza P., *Zabiegi stymulacji wydobywania w niekonwencjonalnych złożach węglowodorów*, „Nafta, Gaz” 2011, R. 67, nr 10, s. 697–701.
- [4] Kasza P., *Rozwój metod stymulacji złóż węglowodorów*, „Wiertnictwo, Nafta, Gaz” 2007, t. 24, z. 2, s. 779–790.

JERZY WITEK
BARBARA LIPOWSKA

INVESTIGATIONS INTO THE TECHNOLOGY OF MANUFACTURING BACKFILL MATERIALS (PROPPANTS) USED IN SHALE GAS EXTRACTION

PART 1 – THE METHOD OF MELTING AND BLOWING

Keywords: asbestos, utilization of asbestos, melting, hydraulic binders.

Trials of melting and blowing of Al_2O_3 , scrapped bauxite products, scrapped corundum-zirconium products, andalusite and a mixture of technical Al_2O_3 (72% by mass) and quartzite sand (28% by mass) have been conducted. The melting trials were carried out in an electric-arc resistance furnace. After melting, the stream flowing out of the furnace was blown with compressed having the pressure of 5atm pressure. Regular spherical particles, the diameters of which ranged mostly between 0,1–1,0 mm, were obtained. The investigations conducted in accordance with International Standard ISO 13503-2: 2006(E) revealed that all the obtained granulated products fulfil the criteria specified for ceramic proppants and can be used in hydraulic fracturing processes.