

Mgr inż. Joanna Szymańska  
Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Materiałowej

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### **„Otrzymywanie i badania lekkich proppantów ceramicznych przeznaczonych do efektywnego wydobycia gazu z formacji łupkowych”**

Dynamicznie rosnące zainteresowanie gazem ziemnym na przestrzeni ostatniej dekady stymulowane jest zwiększającym się wydobyciem węglowodorów ze zbiorników niekonwencjonalnych. Polskie złoża zgromadzone są w skałach łupkowych o znacznie ograniczonej przepuszczalności ( $\times \times 00$  nD) oraz dużych głębokościach (do 4000 m), w porównaniu z eksploatowanymi złożami w Stanach Zjednoczonych. Proces szczelinowania hydraulicznego, polegający na kruszeniu skał łupkowych w celu wydobycia gazu, wymaga zastosowania materiału podsadzkowego - proppantów (z ang. propping agents) o najwyższej jakości. Materiał ten stanowi zbiór niepalnych granul, które dostarczone do złóż przy użyciu ciekłego medium osadzają się tworząc podporę mechaniczną. Umożliwia to swobodny przepływ węglowodorów utworzonymi szczelinami do odwiertu, a następnie na powierzchnię ziemi.

Obecnie najbardziej rozpowszechnionym materiałem podsadzkowym na świecie jest piasek, jednak proppanty ceramiczne mają zdecydowaną przewagę nad mniej trwałymi, naturalnymi kruszywami. Jednym z głównych założeń użycia podsadzki ceramicznej jest dostosowanie do niekorzystnych warunków geologicznych (bardzo niska przepuszczalność, niewielka ilość spękań tektonicznych oraz wysoka zawartość minerałów ilastych, tj.  $>40\%$ , w formacji łupkowej) przy jak najniższych kosztach produkcji. Należy podkreślić, że dopiero intensywny rozwój proppantów ceramicznych wpłynął znacząco na rozwój technologii wydobycia węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych w Stanach Zjednoczonych.

Celem niniejszej pracy naukowo-badawczej było określenie wpływu minerałów ilastych na wytrzymałość oraz odporność chemiczną proppantów podczas zabiegu szczelinowania hydraulicznego w niekorzystnych warunkach wydobywczych. Założeniem pracy była także optymalizacja technologii podsadzki, która pozwoli na bardziej wydajny i opłacalny proces pozyskiwania gazu z łupków, a także umożliwi wkroczenie na globalny rynek zdominowany przez USA i Chiny.


Lekkie proppanty ceramiczne zostały wytworzone w procesie granulacji mechanicznej z wykorzystaniem naturalnie występujących unikatowych glinokrzemianów, o dwuwarstwowej strukturze, w tym zawierających przestrzennie ułożone nanopłytki i nanorurki. W celu uzyskania proppantów o założonych parametrach poddano ocenie 13 rodzajów surowców, które scharakteryzowano pod względem składu chemicznego (XRF, EDS) i fazowego (XRD), stabilności termicznej (TG), uziarnienia (PSD), kształtu (SEM), gęstości rzeczywistej, nasypowej oraz rozwinięcia powierzchni właściwej (BET).

Następnie dokonano selekcji surowców o pożądanym właściwościach, ustalając skład surowcowy mieszanin przeznaczonych do kolejnych etapów procesu technologicznego. Wybrane mieszaniny poddano bezciśnieniowej granulacji mechanicznej, ustalając najbardziej optymalne parametry procesu, w wyniku którego nastąpiło przetworzenie sproszkowanego materiału w granulaty, z dostarczeniem odpowiedniej ilości cieczy wiążącej (wody) oraz spoiwa (poliuretanu)

i dekstryna). Następnie proppanty surowe (z ang. *green pellets*) poddano wysokotemperaturowemu spiekaniu, dobierając empirycznie warunki procesu. Finalnie materiał podsadzkowy został scharakteryzowany z uwzględnieniem kryteriów certyfikacji dla potrzeb wydobycia gazu łupkowego w Polsce. Użyteczność proppantów określono na podstawie analizy składu fazowego (XRD) i chemicznego (XRF), wielkości i kształtu granul (SEM), ich sferyczności i kulistości (mikroskopia świetlna i metody komputerowe), badań wytrzymałościowych (ściskanie jednoosiowe), jednorodności, gęstości nasypowej i rzeczywistej, porowatości (porozymetria rtęciowa,  $\mu$ CT), zmętnienia, rozwinięcia powierzchni właściwej (BET), a także rozpuszczalności w kwasach.

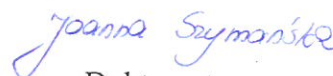
Otrzymane wyniki umożliwiły określenie istotnych właściwości glinokrzemianów determinujących wysoką wytrzymałość mechaniczną, porowatość oraz stabilność proppantów ceramicznych w środowisku wodnym i kwasowym, wpływających na efektywność przepływu gazu w wytworzonych szczelinach skał łupkowych.

Wykorzystanie unikatowych zasobów polskich uwodnionych krzemianów glinu (jedyne złoża w Europie o tego typu składzie chemicznym) umożliwiło wytworzenie podsadzki nie tylko spełniającej kryteria jej aplikacji w warunkach wydobywczych, ale także pozwoliło na założoną redukcję ciężaru właściwego granulatu.



Promotor:

prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera



Doktorant:

mgr inż. Joanna Szymańska