www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 68, 3, (2016), 254-258

Wpływ parametrów procesu granulowania w mieszadle wysokoenergetycznym na kształt lekkich proppantów otrzymywanych z mas zawierających popioły lotne

Marek Grandys, Janusz Partyka, Mirosław M. Bućko*

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: bucko@agh.edu.pl

Streszczenie

Proppanty, w postaci spieczonych granul o milimetrowych wielkościach, są wykorzystywane przy szczelinowaniu górotworu w trakcie wydobywania gazu łupkowego. Ich zadaniem jest między innymi utworzenie mechanicznej podpory i utrzymanie wyrobiska po wydobyciu gazu. Kryteriami przydatności proppantów są ich kształt, wielkość i wytrzymałość na ściskanie, z czego pierwsze dwa kryteria są ściśle związane z procesem granulacji. Niniejsza praca opisuje wyniki badań wpływu parametrów prowadzenia procesu granulowania w wysokoenergetycznym mieszadle na kształt i wielkość lekkich proppantów na bazie masy kamionkowej.
Słowa kluczowe: lekkie proppanty, granulacja, kształt

INFLUENCE OF GRANULATION PARAMETERS IN THE HIGH-ENERGY MIXER ON A SHAPE OF LIGHT PROPPANTS PREPARED FROM THE MASSES CONTAINING FLY ASHES

Proppants in the form of millimeter-size sintered granules are used for the fracturing of a rock mass during extraction of shale gas. Creation of a mechanical support and maintenance of pits after the gas extraction are among other things the proppant tasks. The criteria for suitability of proppants comprise their shape, size, and compressive strength, of which the first two criteria are closely related to the granulation process. This paper describes influence of granulation parameters of a high-energy mixer on the shape and size of lightweight proppants based on stoneware.
Keywords: Lightweight proppants, Granulation, Shape

1. Wstęp

Proppanty, jeden z rodzajów materiałów podsadzkowych, stosuje się w postaci sferycznych cząstek ciał stałych, zazwyczaj ceramicznych, o wielkościach od ułamka do kilku milimetrów. Materiały tego typu wprowadza się w postaci stabilnej zawiesiny do wyrobisk górniczych celem ich osadzenia tak, aby mogły tworzyć mechaniczną podporę [1]. Obecnie głównym procesem, w którym stosuje się proppanty jest szczelinowanie skał łupkowych, zawierających gaz i/lub ropę naftową [2]. Pod wpływem cieczy podawanej do górotworu pod wysokim ciśnieniem tworzące go skały zostają rozszczelnione, a proppanty, rozdzielając mechanicznie rozsunięte płytki skalne, mają zapobiegać ich ponownemu zaciśnięciu, umożliwiając wypływ gazu i ropy.

Pierwsze proppanty powstały na początku lat 50. XX wieku. Produkowano je wówczas z wyselekcjonowanych frakcji piasków kwarcowych lub też z rozdrobnionych piaskowców. Materiały tego typu były stosunkowo tanie lecz nie gwarantujące odpowiednio wysokiej efektywności wydobycia węglowodorów. Wprowadzenie do procesu szczelinowania pierwszych syntetycznych proppantów ceramicznych na bazie boksytów, o podwyższonej odporności na ściskanie i kontrolowanym kształcie, pozwoliło zwiększyć efektywność wydobycia węglowodorów [3-5].

Jeden z rodzajów aktualnie produkowanych proppantów powstaje z mas kamionkowych w formie spieczonych granul o kontrolowanej porowatości, których skład fazowy odpowiada tego typu materiałom; oprócz fazy szklistej głównymi składnikami krystalicznymi są mulit i kwarc. Brak konieczności przestrzegania ostrych kryteriów odnośnie składu chemicznego proppantów umożliwia stosowanie surowców wtórnych i odpadowych, istotnie obniżając koszty ich produkcji, co jest o tyle ważne, że znakomita większość proppantów jest nieodwracalnie tracona w procesie szczelinowania. Jakość, a w konsekwencji możliwość stosowania proppantów niezależnie od ich składu chemicznego i fazowego, określona jest w odpowiedniej normie [6] na podstawie parametrów takich jak: wielkość ziarna, odporność na ściskanie w złożu, gęstość, kulistość i sferyczność, rozpuszczalność w kwasach oraz mętność zawiesiny. Dobrej jakości proppant powinien charakteryzować się wysoką

ISSN 1505-1269

wytrzymałością na ściskanie, która zapewni stabilność złoża po wydobyciu gazu, regularnym, kulistym kształtem oraz niewielką średnicą (0,4-1,19 mm), co zapewnia minimalizację oporów w trakcie wtłaczania oraz maksymalizację przepływu gazu. Z kolei niska gęstość zapewnia właściwe zachowanie proppantów w zawiesinie [4, 5, 7].

Kształt, wielkość, nasiąkliwość oraz porowatość całkowita proppantów są silnie zależne od charakteru oraz parametrów procesu ich otrzymywania. Z punktu widzenia technologii materiałów ceramicznych formowanie granul w zakresie rozmiarów odpowiadających stosowanym proppantom może odbywać się głównie na dwa sposoby: w procesie suszenia rozpyłowego oraz w procesie wysokoenergetycznego mieszania. Ten drugi sposób jest zdecydowanie prostszy w realizacji, zarówno od strony procesowej jak i aparaturowej. Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu parametrów prowadzenia procesu granulacji w mieszadle wysokoenergetycznym na kształt i rozkład wielkości uzyskanych cząstek.

2. Eksperyment

Wcześniejsze badania [8, 9] wykazały, że w przypadku proppantów otrzymywanych jedynie z materiałów ilastych plastyczność tych surowców powoduje niekontrolowany wzrost wielkości granul w trakcie formowania oraz negatywnie wpływa na ich kształt. Celem zapobieżenia tym zjawiskom do masy wyjściowej, oprócz komercyjnej gliny z kopalni Gozdnica, wprowadzono jako surowiec schudzający popioły lotne z elektrociepłowni we Wrocławiu w ilości 15% mas. Ilości poszczególnych składników były konsekwencją uprzednich badań nad optymalizacją składu masy na lekkie proppanty, gdzie kryteriami były gęstość nasypowa, zachowanie się masy w trakcie ogrzewania, w tym jej spiekalność, oraz całkowita porowatość i rozkład wielkości porów w spieczonych materiałach. Jako czynniki sprzyjające powstawaniu granul wykorzystano wodę oraz związek powierzchniowo czynny firmy NEOS, dodawane odpowiednio w ilościach 18% i 1% w stosunku do suchej masy.

Granulację prowadzono w mieszadle wysokoenergetycznym EL1 firmy Eirich. Urządzenie zostało wyposażone w ruchomy stolik roboczy, co umożliwia zmianę kąta nachylenia misy wraz z mieszadłem od 0 deg do 30 deg w trakcie granulacji. Zmiana kąta pochylenia zmienia drogę ruchu całej masy, jak również trajektorie ruchu poszczególnych granul. Pierwszym etapem procesu była homogenizacja suchej masy. Odważone porcje gliny oraz pyłu umieszczano w misie miksera po czym ustalano prędkość obrotową mieszadła na 14 m/s, zaś prędkość obrotową misy na 1 m/s w kierunku zgodnym z kierunkiem obrotu mieszadła. Proces prowadzono przez 8 min, po czym pobierano ok. 30% suchej masy. W kolejnym kroku ustalano kąta nachylenia stolika roboczego na 0 deg, 10 deg, 20 deg lub 30 deg i uruchamiano ponownie mieszadło nie zmieniając prędkości obrotowych poszczególnych elementów urządzenia. Wodę wraz z rozpuszczonym lepiszczem wprowadzano do masy z prędkością 0,7 g/s za pomocą dyszy rozpyłowej zasilanej pompą perystaltyczną. Po dodaniu całej ilości cieczy prędkość obrotową mieszadła zmniejszano do 5 m/s, po czym do misy wprowadzano pobraną uprzednio suchą masę, ustalając uprzednio kąt pochylenia misy. Masę tę dodawano w dwóch porcjach przez około 1 min za każdym razem z 30-sekundową przerwą pomiędzy porcjami. Etap ten, mający na celu poprawienie kształtu granul, określa się mianem obtaczania (ang. *powdering*). Po dodaniu całości suchej masy kontynuowano obtaczanie przez 3 min. Ponieważ zmiana kąta pochylenia ma wpływ na kształt granul, zarówno na etapie wstępnej granulacji przy wprowadzaniu cieczy, jak i w trakcie obtaczania wytworzono granule w 16 wariantach różnych kombinacji kątów nachylenia misy.

Po zakończeniu procesu otrzymane granule suszono w 70°C przez 2 h, po czym przeprowadzano analizę sitową na zestawie sit: 16, 20, 30 i 40 mesh. Wybrane frakcje obserwowano za pomocą mikroskopu optycznego Tabcam 5 firmy Gabbrielli Technology S.r.l., a jakościowego określenia parametrów kulistości i sferyczności dokonywano wizualnie.

3. Wyniki badań i dyskusja

Tabela 1 zawiera składy chemiczne - w formie tlenkowej z ograniczeniem do substancji, których zawartość przekracza 0,5% mas. - i składy fazowe surowców użytych do sporządzenia masy do wytwarzania lekkich proppantów. Jak wynika z przedstawionych danych sumaryczny, skład chemiczny odpowiada masom na wyroby kamionkowe, a duża zawartość fazy szklistej w pyle pozwala wyeliminować skalenie.

Udziały masowe poszczególnych frakcji granul w zależności od kąt nachylenia misy mieszadła w trakcie wprowadzania wody i kąta nachylenia w trakcie obtaczania zebrane

Tabela 1. Skład chemiczny oraz fazowy użytych surowców.
Table 1. Phase and chemical compositions of raw materials used in the experiments.

	Skład chemiczny [% mas.]									
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	C
Gozdnica	57,8	33,0	0,7	2,0	0,9	0,7	1,4	2,6	0,3	
Pył KOSD	30,3	19,6	1,5	1,8	1,5	2,1	0,6	3,0	0,7	38,2
	Skład fazowy [% mas.]									
Gozdnica	illit		kaolinit		kwarc					
	38,9		31,7		29,4					
Pył KOSD	mullit		kwarc		anhydryt		kalcyt		faza szklista	
	21,5		12,7		0,9		0,8		64,1	

Tabela 2. Wyniki analizy sitowej uzyskanych granul.
Table 2. The results of sieve analysis of the obtained granules.

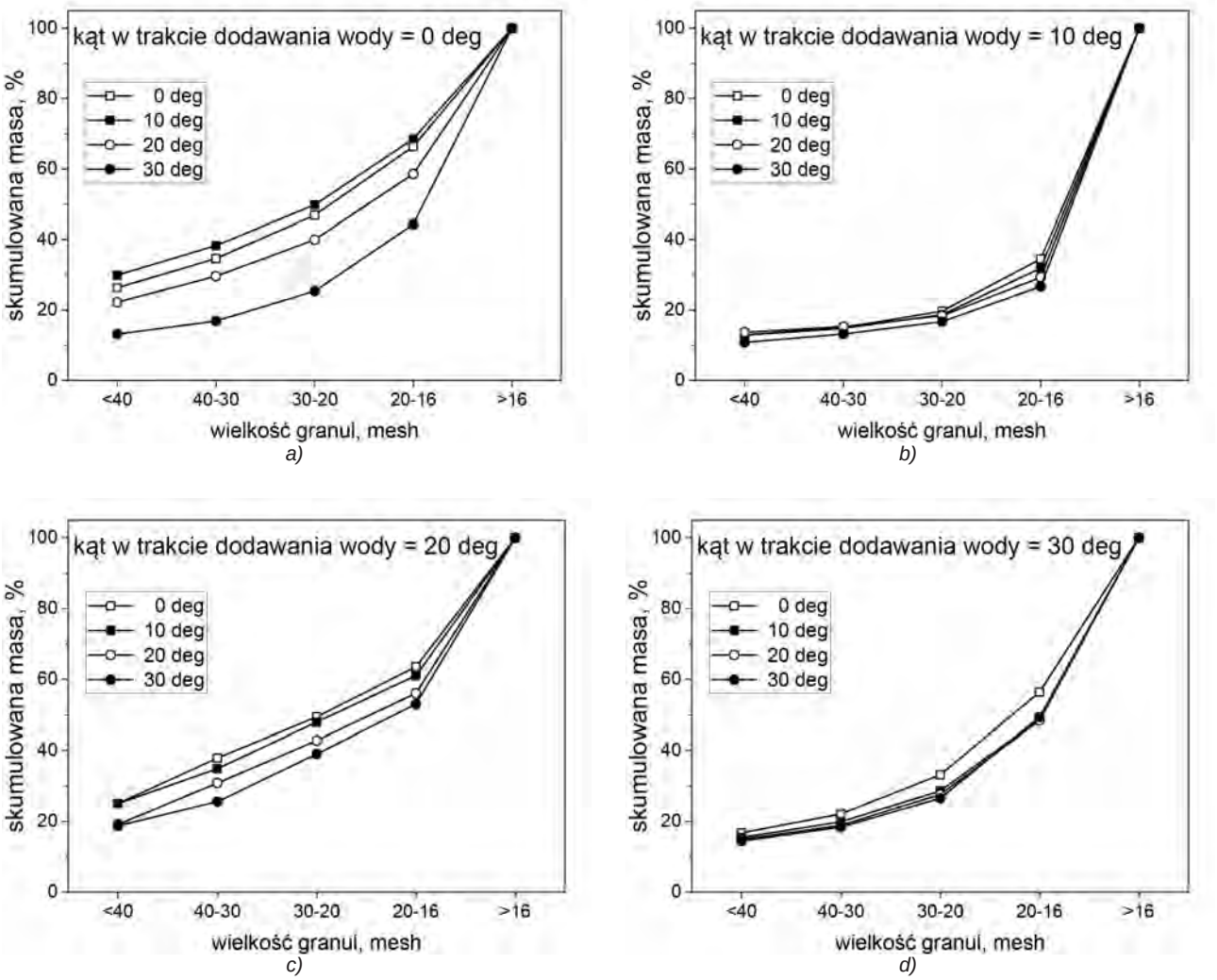
Sito [mesh]	Kąt nachylenia w trakcie obtaczania [deg]			
	0	10	20	30
	Pozostałość na sicie [% mas.]			
	Kąt nachylenia w trakcie dodawania wody = 0 deg			
16	33,7	31,5	41,4	55,7
20	19,5	18,7	18,6	18,9
30	12,2	11,5	10,4	8,5
40	8,3	8,4	7,4	3,7
<40	26,3	29,9	22,2	13,2
	Kąt nachylenia w trakcie dodawania wody = 10 deg			
16	65,5	68,09	70,69	73,30
20	14,8	13,22	10,94	9,99
30	4,7	3,89	3,10	3,54
40	2,1	1,97	1,59	2,37
<40	13,0	12,83	13,69	10,80
	Kąt nachylenia w trakcie dodawania wody = 20 deg			
16	36,45	38,98	42,41	45,16
20	14,15	13,08	13,30	14,54
30	11,53	13,07	11,95	12,91
40	12,85	9,87	11,70	6,30
<40	25,01	25,00	19,12	18,74
	Kąt nachylenia w trakcie dodawania wody = 30 deg			
16	43,64	51,25	51,60	50,67
20	23,21	20,14	20,81	22,81
30	11,06	8,73	8,70	8,15
40	5,36	4,44	4,00	3,97
<40	16,72	15,44	14,88	14,40

zostały w Tabeli 2, zaś Rys. 1 przedstawia krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości granul określone dla każdego z kątów ustalanych w trakcie wprowadzania wody.

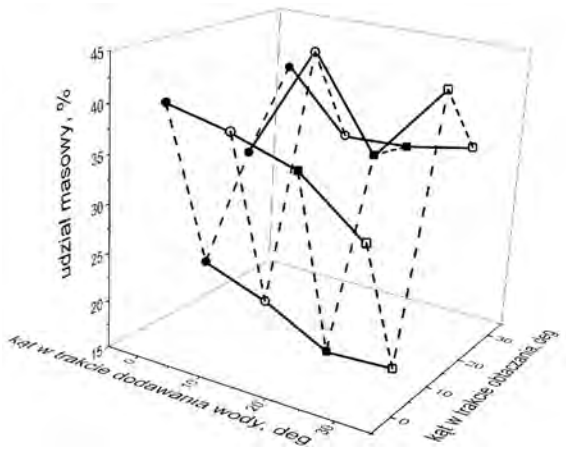
Analiza wyników prowadzi do wniosku, że przy zachowaniu stałego kąta nachylenia misy w trakcie wprowadzania wody wzrost kąta nachylenia w procesie obtaczania powoduje przesunięcie średniej wielkości granul w kierunku wyższych wartości. Efekt powiększania się granul w trakcie obtaczania wraz ze wzrostem kąta pochylenia może być związany ze zmianami trajektorii ruchu granul. Większy kąt powoduje „spadek" granul z wyższej wysokości, nadanie im większej prędkości obrotowej i wydłużenie ich drogi, a w konsekwencji dłuższy czas kontaktu z suchą masą większą powierzchnią statystycznej granuli. Konsekwencją tych efektów jest przyłączanie większych ilości suchej masy do powierzchni granul i efektywny wzrost ich wielkości.

Uzyskane w trakcie badań wyniki można również zanalizować pod kątem pozyskiwania frakcji użytecznych z punktu widzenia wytwarzania proppantów. Z wymagań stawianych przez odpowiednie normy wynika, że za frakcję użyteczną uważa się proppanty odpowiadające pozostałości na sicie z zakresu od 16-20 mesh do 30-40 mesh. Rys. 2 przedstawia sumaryczny udział frakcji użytecznych w zależności od kąta pochylenia misy zarówno w czasie dodawania wody jak i w czasie obtaczania.

Z wykresu wynika, że wzrost kąta pochylenia misy w trakcie dodawania wody prowadzi do spadku udziału frakcji użytecznych, tym niemniej spadek ten nie jest gwałtowny. Warto zauważyć, że dla większych wartości kata pochylenia w trakcie obtaczania zależność ta przestaje być monotoniczna. W kontekście opisanej uprzednio zmian trajektorii granul mnożna założyć, że duży rozrzut wyników spowodowany jest wzrastającą niejednorodnością rozkładu prędkości granul i pojawieniem się turbulencji w przepływie masy. Z drugiej strony, zwiększenie nachylenia misy w trakcie obtaczania od 0 deg do 10 deg dla każdego z kątów w trakcie dodawania wody prowadzi do gwałtownego spadku udziału frakcji użytecznych. Porównanie wykresu z wartościami zawartymi w Tabeli 2 wskazuje, że efekt ten skorelowany jest z równie intensywnym wzrostem frakcji granul najmniejszych - poniżej 20 mesh. Wynika to zapewne ze wzrostu jednorodności rozprowadzenia wody; powstaje duża ilość małych granul w krótkim okresie czasu. Proces obtaczania w związku z powyższym jest mniej intensywny i nie powoduje efektywnego wzrostu wielkości granul w porównaniu z innymi warunkami prowadzenia procesu. Dalszy wzrost kąta nachylenia misy w trakcie dodawania wody dodaje powstającym małym granulom na tyle energii, że mogą one łączyć się w większe twory jeszcze w trakcie tego procesu; ich rozmiary wzrastają jeszcze w trakcie obtaczania.



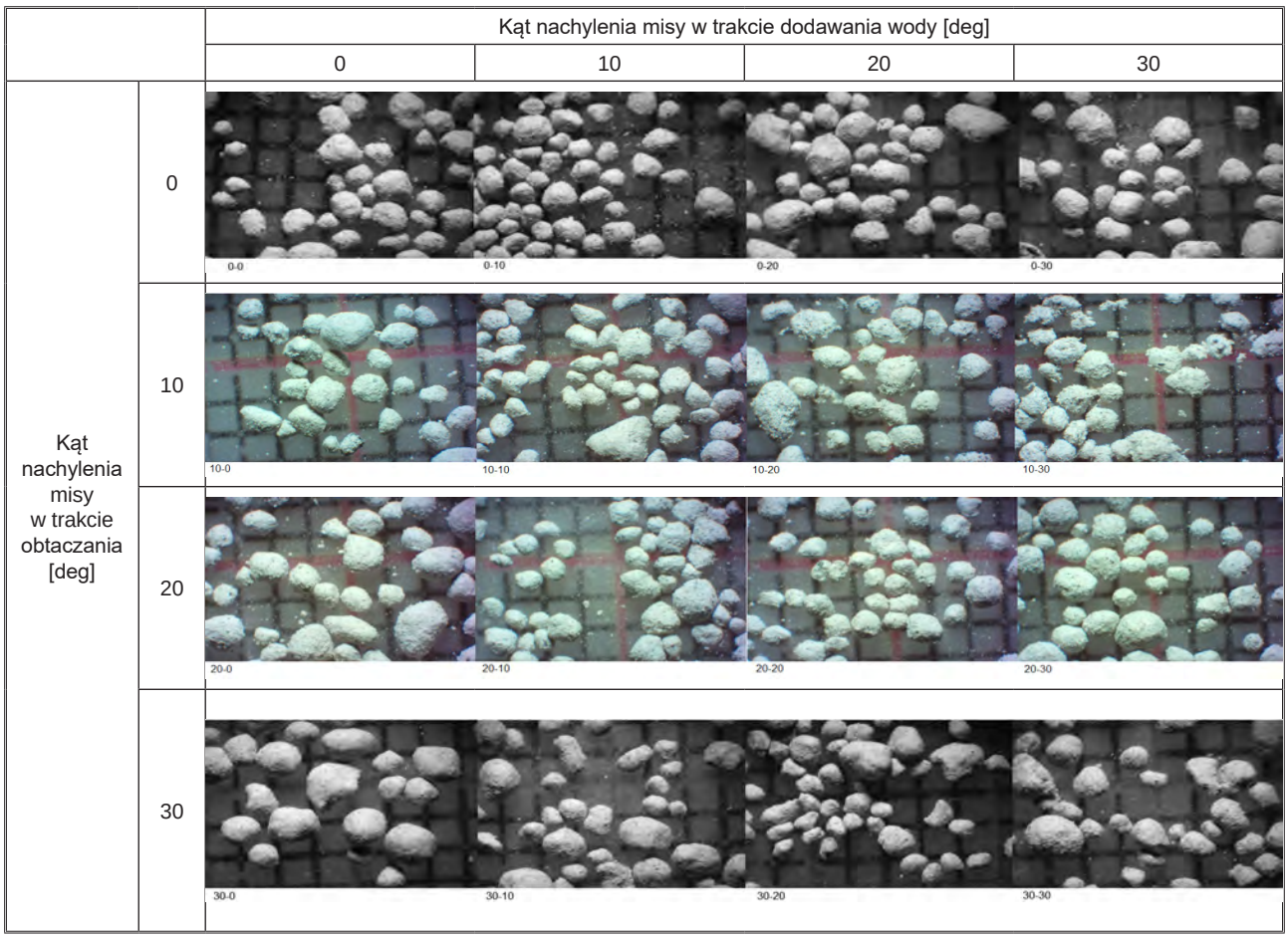
Rys. 1. Rozkłady wielkości granul w zależności od kąta nachylenia w trakcie dodawania wody: a) 0 deg, b) 10 deg, c) 20 deg i d) 30 deg.
Fig. 1. Granule size distributions as a function of tilt angle during adding water to masses: a) 0 deg, b) 10 deg, c) 20 deg, and d) 30 deg.



Rys. 2. Udział masowy frakcji użytecznych w zależności od zmian kąta misy w czasie dodawania wody i obtaczania.
Fig. 2. Mass fraction of useful granules in relation to mixer bowl angle during adding water and powdering.

Rys. 3 przedstawia przykładowe obrazy mikroskopowe otrzymanych granul. Wstępna analiza tych obrazów wykazała, że najlepsze kształty uzyskano dla skrajnych wartości nachylenia misy w trakcie wprowadzania wody. Wynik ten pozostaje w korelacji z najwyższymi zawartościami użytecznych frakcji granul. W przypadku próbek otrzymanych przy zerowym kącie w trakcie wprowadzania wody granule o najlepszych współczynnikach uzyskano dla zerowego kąta nachylenia misy w trakcie obtaczania. Współczynnik kulistość tych granul zawierał się w przedziale 0,7-0,8, zaś współczynnik sferyczności w przedziale 0,65-0,75. W proszkach otrzymywanych przy kącie równym 30 deg w trakcie wprowadzania wody najlepszymi parametrami cechują się granule uzyskane dla zerowego kąta nachylenia w czasie obtaczania - współczynnik kulistości wynosił 0,7-0,8, a sferyczności 0,75-0,85. W przypadku serii, w których kąt nachylenia w trakcie dodawania wody wynosił 10 deg i 20 deg granule mają nieregularne kształty; można wśród nich zaobserwować wiele wydłużonych cząstek, co dyskwalifikuje ich użyteczność do wytwarzania proppantów.

Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że w przypadku laboratoryjnego mieszadła wysokoenergetycznego poziome ustawienie misy na czas obtaczania ma najkorzystniejszy wpływ na kształt uzyskiwanych proppantów. Ponadto znaczne zwiększenie nachylenia na czas dolewania wody podnosi jakość kształtu otrzymywanych granul.



Rys. 3. Obrazy mikroskopowe uzyskanych granul.
Fig. 3. Microscopic images of granules.

4. Podsumowanie

Nachylenie misy mieszadła wysokoenergetycznego w trakcie procesu granulowania ma silny wpływ na kształt i wielkość uzyskiwanych granul. Wpływ ten jest konsekwencją zmian trajektorii poruszania się granul w misie, a więc ich energii kinetycznej i wynikającej z tego możliwości oddziaływania ze sobą oraz z suchą masą. Przy niewielkich kątach nachylenia misy w trakcie wprowadzania wody można spodziewać się utworzenia granul o mniejszych średnicach; zwiększenie tego kąta może powodować łączenie się niewielkich granul w większe twory. Zróżnicowany wpływ obserwowany jest także przy zwiększaniu kąta nachylenia, a w trakcie obtaczania frakcja złożona z najmniejszych granul zwiększa się, zaś frakcja granul największych zmniejsza swój udział wraz ze wzrostem kąta. Może to świadczyć o coraz intensywniejszym rozbijaniu większych granul przy wzroście ich energii kinetycznej. Za optymalne ustawienie misy mieszadła do procesu granulacji można uznać minimalne (0 deg) i maksymalne (30 deg) nachylenie misy na czas wprowadzania wody oraz minimalne (0 deg) na czas obtaczania.

Podziękowanie

Badania zrealizowano dzięki wsparciu NCBiR w ramach grantu BG1/BALTICPROPP/13.

Literatura

[1] Norma PN-93G:11010 – *Górnictwo. Materiały do podsadzki hydraulicznej. Wymagania i badania*.
[2] Knez, D., Śliwa, T.: Technologiczne aspekty szczelinowania złóż gazu łupkowego, *Wiertnictwo Nafta Gaz*, 28, (2011), 705-709.
[3] Masłowski, M.: Materiały podsadzkowe do zabiegów hydraulicznego szczelinowania złóż niekonwencjonalnych, *Nafta-Gaz*, 70, (2014), 75-85.
[4] Woźniak, P., Janus, D.: Gaz z łupków, szczelinowanie i ceramiczne proppanty, cz. 1., *Wiadomości Naftowe i Gazownicze*, 3, (2013), 7-12;
[5] Dziubak, C., Rybicka Łada, J., Taźbierski, P.: Kryteria doboru surowców dla procesu wytwarzania proppantów, *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*, 67, (2015), 426-429.
[6] Norma PN-EN ISO 13503-2: Przemysł naftowy i gazowniczy. Płyny i materiały do dowiercania złóż. Część 2: *Pomiary właściwości materiałów podsadzkowych używanych podczas zabiegów hydraulicznego szczelinowania oraz wykonywania obsypki żwirowej*.
[7] Dziubak, C., Szamałek, K., Bylina, P.: Ocena możliwości wytwarzania propantu ceramicznego metodą „ granulowanie-spiekanie", *Szkło i Ceramika*, 5, (2012), 2-6.
[8] Bućko, M., Partyka, J., Pasiut, K., Grandys, M.: Dense ceramic proppants - effect of addition of selected oxides on the mechanical properties and pores distribution evaluation, w *Book of Abstracts ECerS XIV*, ID: 02150, 2015.
[9] Gasek, K., Grandys, M., Partyka, J.: Effect of addition of fly ash on properties of light ceramic proppants, w *European Young Engineers Conference Monograph* (ed. M. Wojasiński, B. Nowak), (2016), 148.

♦

Otrzymano 27 czerwca 2016, zaakceptowano 20 lipca 2016.