

Wstępne wyniki wytwarzania proppantów o właściwościach magnetycznych

DR HAB. CECYLIA DZIUBAK, PROF. ICIMB¹, MGR INŻ. PIOTR TAŻBIERSKI¹,
DR HAB. INŻ. JAROSŁAW ZAWADZKI, PROF. PW², DR INŻ. JAN BOGACKI²

1. INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
2. POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INSTALACJI BUDOWLANYCH,
HYDROTECHNIKI I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

1. Wprowadzenie

Syntetyczne proppanty ceramiczne są produktem wytwarzanym i rozpowszechnionym za granicą. Są dostępne w handlu jako produkt komercyjny i tylko ich cena może być powodem weryfikacji dotychczasowych technologii wytwarzania. Mają ustalone parametry użytkowe (m.in. wytrzymałość mechaniczna na ściskanie, twardość, morfologia i rozmiar ziaren, ciężar nasypowy) oraz sprecyzowane metody ich badania [1]. Tradycyjny sposób wytwarzania ceramicznych proppantów obejmuje następujące operacje: opracowanie składu chemicznego, przygotowanie sproszkowanego zestawu surowcowego, formowanie ziaren proppantu (granulacja, pelletyzacja), zagęszczanie w wyniku spiekania, a niekiedy dodatkowo mechaniczną obróbkę wykończeniową [2]. Formowanie ziaren granulatu propanowego może być prowadzone za pomocą suszarni rozpyłowej lub za pomocą mieszałki Eiricha. [3, 4]. Specyficzne szczegóły

dr hab. Cecylia Dziubak, prof. ICIMB



Sekretarz naukowy w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badania wysokotemperaturowych procesów w fazie stałej, w szczególności syntezy pigmentów ceramicznych. Obecnie uczestniczy w realizacji projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, poświęconemu wytwarzaniu i badaniom nad proppantami ceramicznymi o specjalnych właściwościach.
e-mail: c.dziubak@icimb.pl

STRESZCZENIE

Proppanty komercyjne, niezależnie od rodzaju materiałów używanych do wytwarzania, są przeznaczone do wypełniania i utrzymywania otwartych szczelin w złożach łupków gazonośnych, powstałych w trakcie szczelinowania hydraulicznego. Proppanty stabilizują złoża na dużych głębokościach (nawet 2–3 km), przy panujących tam wysokich ciśnieniach (do 75 MPa). W związku z tym do podstawowych ich właściwości należy duża wytrzymałość na ściskanie, odpowiednia wielkość, jednorodność, kulistość i gładkość ziaren oraz mały ciężar właściwy. Właściwości fizyczne proppantów zależą od parametrów technologicznych, natomiast ich wytrzymałość mechaniczna, ciężar i odporność chemiczna są związane z ilościowo-jakościowym składem surowców zastosowanych do wytwarzania. Ostatnio podejmowane są badania nad wytworzeniem proppantów tzw. „znacznikowych”, które oprócz typowych właściwości charakterystycznych dla zwykłych proppantów, posiadają dodatkowe cechy pozwalające na przykład na lepszą ocenę stopnia zasięgu szczelinowania hydraulicznego. W literaturze rozważane są między innymi proppanty z dodatkiem radioizotopów, proppanty aktywne w polu elektromagnetycznym posiadające wysokie przewodnictwo elektryczne lub odpowiednie właściwości magnetyczne.

Proppanty wykazujące właściwości magnetyczne należą do potencjalnie najbardziej obiecujących rodzajów materiałów znacznikowych, jednakże nowatorski proces ich wytwarzania jest złożony, zarówno w zakresie doboru surowców, jak i parametrów poszczególnych etapów procesu.

Celem prac przedstawionych w publikacji jest opracowanie warunków wytwarzania proppantów ferrytowych metodami ceramicznymi oraz określenie kryterialnych parametrów jakościowych wraz z opracowaniem metod badania.

SUMMARY

The preliminary results of the production of magnetic marker proppants

Commercial proppants, apart from types of materials used for their production, are designed to fill and maintain open fissures in shale deposits arising during hydraulic fracturing. Proppants stabilize deposits at great depths (even 2–3 km) under presence of high pressures (up to 75 MPa). Their basic properties include high resistance to compression, right size, uniformity, sphericity, smoothness of grains and adequate specific weight. While physical properties of proppants depend on technological parameters, their mechanical strength, weight and chemical resistance are related to the quantitative and qualitative composition of raw materials used for their production. Recent researches are focused on the production of marker proppants, which apart from properties typical for regular proppants, have additional properties allowing to better assess the degree of hydraulic fracturing.

Moreover, proppants with an addition of radioisotopes and proppants active in the electro-magnetic field with high conductivity or adequate magnetic properties are being considered in current literature.

Proppants with magnetic properties belong to the prospectively most promising types of marker proppants however innovative production process is complex both in the terms of the selection of raw materials and parameters of each process stages. The aim of the works presented in the paper is to develop the conditions for producing magnetic marker proppants by ceramic methods, moreover to determine quality criteria and testing methods.

SŁOWA KLUCZOWE

proppant, proppanty magnetyczne, właściwości magnetyczne, ferryt, gaz łupkowy

KEYWORDS

proppant, magnetic proppants, magnetic markers, ferrites, shale gas

procesu wytwarzania są jednak zastrzegane przez znanych producentów w licznej literaturze patentowej.

Celem badań przedstawionych w publikacji są proppanty magnetyczne (znacznikowe) przeznaczone do zastosowań specjalnych takich jak: badanie stopnia penetracji złoża w procesie szczelinowania hydraulicznego z wykorzystaniem metod elektromagnetycznych. Dlatego proppanty magnetyczne przy wszystkich właściwościach charakterystycznych dla produktu komercyjnego muszą posiadać również odpowiednią charakterystykę właściwości magnetycznych. Jest to przede wszystkim wysoka przenikalność (lub podatność) magnetyczna, wysoka wartość indukcji nasycenia, mała wartość pola koercji, odpowiednio wysoka temperatura Curie i duża stabilność powyższych parametrów w trudnych warunkach zewnętrznych [5]. Są to właściwości charakterystyczne dla miękkich materiałów magnetycznych. Dla spełnienia zakładanej roli parametry magnetyczne markerów magnetycznych (przenikalność, podatność magnetyczna) powinny być wyraźnie wyższe niż otoczenia geologicznego. Za referencyjne otoczenie geologiczne przyjmuje się otwór o głębokości 2000 m i temperaturę 50–90°C. Kluczowe są również parametry ekonomiczne (cena), ze względu na znaczne ilości materiału magnetycznego włączanego pod ziemię podczas szczelinowania hydraulicznego. Właściwy materiał magnetyczny powinien więc spełniać dodatkowe kryteria, takie jak: określone właściwości fizyczne (np. wytrzymałość mechaniczna, gęstość), chemiczne (np. trwałość w trudnych warunkach chemicznych i geologicznych), technologiczne (możliwość taniej, masowej produkcji metodami ceramicznymi). Te istotne i często wzajemnie konkurencyjne wymagania powodują, że dla uzyskania magnetycznych proppantów znacznikowych standardowy proces wytwarzania musi być zasadniczo zweryfikowany odpowiednio do ich składu chemicznego i budowy, zaś właściwości proppantów magnetycznych muszą podlegać koniecznym kompromisom.

Z uwagi na nowatorski charakter tych produktów w celu uzyskania określonych właściwości (magnetycznych) proppantów, badania prowadzone są dwukierunkowo. Pierwszy dotyczy otrzymywania proppantu jako kompozytu ceramiczno-ferrytowego o właściwościach magnetycznych pochodzących od markera ferrytowego. Drugi odnosi się do proppantu wytworzonego z materiału wyłącznie ferrytowego, zapewniającego właściwości magnetyczne, z zastrzeżeniem odpowiednich właściwości fizycznych i mechanicznych.

Koncepcja proppantu kompozytowego obejmuje:

- opracowanie bazowego ceramicznego tworzywa niemagnetycznego zapewniającego określone właściwości fizyczne (porowatość, gęstość), mechaniczne (twardość, wytrzymałość na ściskanie) i chemiczne (nietoksyczność, odporność na czynniki chemiczne);
- opracowanie markera o właściwościach magnetycznych;
- opracowanie tworzywa kompozytowego z ceramicznej bazy i markera magnetycznego zapewniającego obok typowych fizyczno-mechanicznych, dodatkowo magnetyczne właściwości proppantów.

Opracowanie składu chemicznego zapewniającego wytworzenie w relatywnie niskiej temperaturze korundowo-mullitowego tworzywa ceramicznego o odpowiedniej porowatości otwartej, wytrzymałości mechanicznej i małej gęstości pozornej przedstawiono w publikacji [6]. Następnym etapem prac jest opracowanie materiałów o właściwościach magnetycznych – ferrytów, jako składników kompozytów ceramiczno-ferrytowych, albo jako proppantów czysto ferrytowych.

Odpowiednie właściwości magnetyczne takich materiałów spełniają ferryty tzw. „miękkie” cynkowo-niklowe i cynkowo-manganowe o składzie chemicznym wyrażonym za pomocą wzorów $(\text{Zn}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ oraz $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Właściwości magnetyczne tych grup związków są związane z mikrostrukturą, a ta zależy od wielu parametrów technologicznych, takich jak: sposób przygotowania zestawu

surowcowego – najkorzystniej metodami chemicznymi (zol-żel, współstrącanie), temperatura i atmosfera syntezy, czas przetrzymania izotermicznego oraz czas studzenia [7, 8].

W przypadku ferrytów o typowych zastosowaniach jedną z głównych operacji technologicznych jest zagęszczanie homogenicznego zestawu surowcowego przez prasowanie, co decyduje o wzajemnym ułożeniu domen, które utrwalone w wyniku syntezy termicznej, dają określoną mikrostrukturę. Ze wzrostem temperatury spiekania w zakresie 900–1400°C (w zależności od składu chemicznego) wraz ze wzrostem rozmiarów krystalitów osiągane są coraz wyższe wartości przenikalności magnetycznych [9, 10].

W przypadku ferrytów jako markerów dla tworzywa ceramicznego sposób ich wytwarzania został zasadniczo zmodyfikowany. Ze względu na konieczność mieszania z ceramiczną bazą, ferryty powinny mieć postać proszku, uzyskanego w wyniku swobodnego spiekania zestawu surowcowego, niekiedy rozdrabniania. Nie zapewnia to odpowiedniego ukształtowania mikrostruktury lub jej degradację, co wiąże się z obniżaniem właściwości magnetycznych ferrytów.

2. Prowadzenie badań, metody i techniki badawcze

Do badań wykorzystano próbki badawcze w postaci belek o wymiarach $80 \times 8 \times 8$ mm, formowanych na prasie o sile nacisku 20 kN, proszki o różnym uziarnieniu oraz granulaty.

Zestawy surowcowe przygotowano metodą ceramiczną przez mieszanie na mokro składników tlenkowych (Fe_2O_3 , NiO, FeOOH, ZnO, MnO_2), zestawionych w odpowiedniej proporcji. Po wysuszeniu zestawy w postaci belek, granulatów lub proszku luźno usypanego w osłonach ogniotrwałych wypalano w elektrycznym piecu laboratoryjnym w temperaturze z zakresu 1200–1300°C ustalonej indywidualnie w zależności od składu chemicznego, przy wzroście temperatury 150°C/h i godzinnym czasie przetrzymania izotermicznego. W związku z koniecznością dopasowania uziarnienia ferrytów i surowców bazy ceramicznej niektóre uzyskane spieki były rozdrabniane.

Belki wykorzystywano do oceny właściwości fizyczno-mechanicznych otrzymanych tworzyw, próbki proszkowe służyły do badania właściwości magnetycznych, a granulaty badano według kryteriów ustalonych dla proppantów ceramicznych. Typowe dla materiałów ceramicznych badania: wytrzymałości mechanicznej, skurczliwości, gęstości pozornej, porowatości otwartej oraz chemoodporności wykonywano zgodnie z normą [11–12].

Analizę ilościową i jakościową składu fazowego otrzymanych spieków wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano na dyfraktometrze Bruker-AXS D8 DAVINCI. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od 5 do $120^\circ 2\theta$ ($\text{Cu K}\alpha$), krok pomiarowy $0,01^\circ$ oraz czas pomiaru: 1 s/krok. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdujących się w bazie ICDD PDF-2.

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Nova 200 NanoSEM z emisją polową prowadzono obserwacje mikroskopowe.

Badania ostatecznych właściwości fizycznych granulatu ferrytowego jako potencjalnego proppantu, wykonane zostały zgodnie z normą EN-PN ISO 13503-2 w Katedrze Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Do wstępnej selekcji ferrytów pod względem właściwości magnetycznych zastosowano uproszczony test polegający na przyciąganiu materiału ferrytowego przez magnes. Proszek lub granulaty o masie 10 g umieszczano w plastikowym pojemniku o średnicy 10 cm. Następnie z odległości 6 cm działano na niego magnesem o powierzchni 24 cm^2 przez 60 sekund. Na podstawie masy próbki (g) przyciągniętej przez magnes szacowano miarę zdolności namagnesowania w j. u.

Dla wyselekcjonowanych próbek materiałów ferrytowych pomiary właściwości magnetycznych wykonano w Instytucie Geofizyki Polskiej

Akademii Nauk w Zakładzie Magnetyzmu. Pomiary podatności magnetycznej na jednostkę masy wykonano w trzech częstotliwościach pola magnetycznego: 976 Hz, 3904 Hz, oraz 15616 Hz za pomocą mostka podatności MFK-1 FA Multi-Function Kappabridge firmy Agico (Republika Czeska). Do wyznaczenia podatności magnetycznej stosowano również termowagę MM AVFTB (Advanced Variable Field Translation Balance, firmy Petersen Instruments, Niemcy). Oszacowanie podatności magnetycznej dokonano z początkowego fragmentu krzywej magnesowania w zakresie około 0–40 kA/m, czyli około 0–50 mT. Za pomocą tego przyrządu wyznaczono również inne parametry pętli histerezy, takie jak magnetyzacja nasycenia, M_s , remanencja nasycenia, M_{rs} , koercja, B_c , oraz remanencja koercji, B_{rc} [13, 14]. Parametry pomiaru za pomocą termowagi MM AVFTB były następujące: pole zewnętrzne do 600 mT, częstość pola gradientowego 3,27 Hz. Ze względu na objętość i technologiczną tematykę niniejszego artykułu pomiary inne niż podatność magnetyczna nie będą w nim dyskutowane.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Właściwości bazy ceramicznej

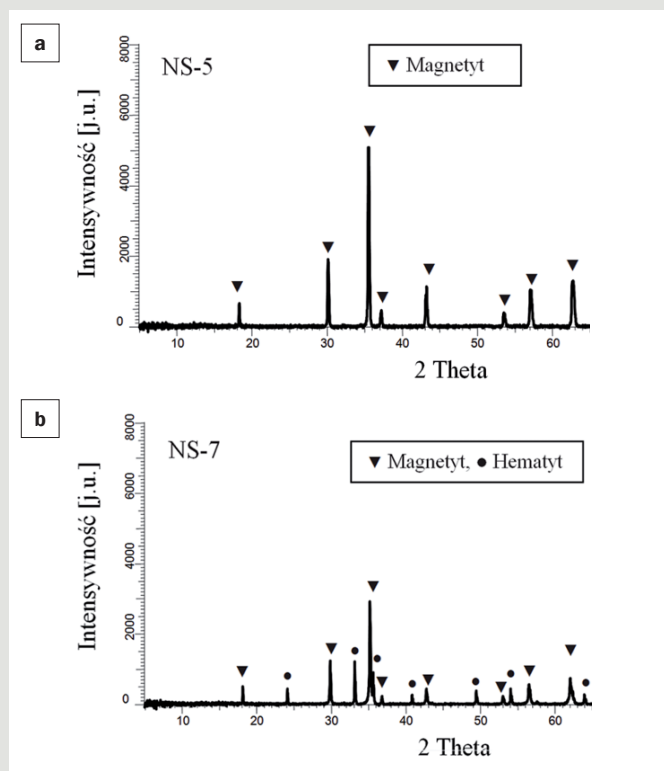
Skład chemiczny materiałów ceramicznych przewidzianych jako baza proppantu kompozytowego (baza-ferryt) przedstawiony w publikacji [6], został zmodyfikowany poprzez zastąpienie perlitu kaolinem i obniżenie ilości mineralizatora (NaF). Uzyskano zmniejszenie aktywności chemicznej zestawu i rozszerzenie zakresu temperatur spiekania przy zachowaniu na porównywalnym poziomie fizyko-mechanicznych parametrów jakościowych tworzywa (wytrzymałości na ściskanie, twardości, gęstości porowej).

3.2. Wytworzenie materiału magnetycznego

Badaniami objęto dwie grupy związków o składzie stechiometrycznym ferrytów $(Zn, Ni)Fe_2O_4$ i $(Zn, Mn)Fe_2O_4$ zróżnicowanym pod względem ilościowym (tab. 1).

Celem badań było opracowanie składu chemicznego (surowcowego) oraz temperatury wypalania ferrytu, który przy określonych właściwościach magnetycznych mógłby zapewniać wytrzymałość mechaniczną wymaganą dla standardowych proppantów ceramicznych.

W wyniku spiekania w temperaturze 1200°C, w zależności od ilościowego składu chemicznego, uzyskano tworzywa o zróżnicowanych właściwościach fizyko-mechanicznych. Analiza rentgenowska wybranych spieków pokazuje dobre przereagowanie zestawów i obecność spineli żelazowo-niklowo-cynkowych. Identyfikowany jest magnetyt, a intensywność refleksów wskazuje na dobrą krystalizację (rys. 1a). W przypadku ferrytu Zn-Mn produkt jest dwufazowy: spinel i hematyt (rys. 1b). Obecność hematytu w tym przypadku interpretuje się rozkładem ferrytu (utworzonego w warunkach syntezy) podczas powolnego studzenia. Badania wykazują, że hematyt



Rys. 1. Rentgenogramy spieków ferrytów o różnym składzie chemicznym: a – $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$; b – $(Mn_xZn_{1-x})Fe_2O_4$.

obniża właściwości magnetyczne oraz ujemnie wpływa na chemo-odporność produktu (tab. 7). Szybkie studzenie spieku zapobiegające wydzielaniu hematytu nie jest niestety łatwe w przypadku produkcji wielkotonażowej.

Wszystkie próbki wykazują właściwości magnetyczne, a najwyższe wartości według testu uproszczonego odpowiadają próbkom NS5, NS6 i NS7. Z analizy danych (tab. 1) wynika, że forma chemiczna surowca żelazowego (Fe_2O_3 , $FeOOH$) ma wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne, mniejszy jest natomiast wpływ na właściwości magnetyczne ferrytów. Ferryt manganowo-cynkowy, przy porównywalnej podatności magnetycznej z niklowo-cynkowym wykazuje mniejszą wytrzymałość mechaniczną, co interpretuje się różnicą ich składu fazowego.

Przedstawione w tabeli 2 wyniki pomiaru podatności magnetycznej ferrytów za pomocą mostka podatności magnetycznej pokazują zależność właściwości magnetycznych od uziarnienia. Najlepszą podatność magnetyczną 9,22E-04 (m^3/kg) oznaczono dla próbki gruboziarnistej NS5/15. Niestety rozdrabnianie spieków wynika z konieczności dostosowania uziarnienia ferrytów i ceramicznych składników

Tab. 1. Składy chemiczne, właściwości fizyczne i mechaniczne ferrytów otrzymanych w wyniku spiekania reakcyjnego w temperaturze 1200°C.

Wyszczególnienie	Symbol próbki						
	NS-1	NS-2	NS-3	NS-4	NS-5	NS-6	NS-7
FeOOH	70,4	-	69,9	-	69,5	-	-
Fe_2O_3	-	68,2	-	67,6	-	67,2	65,2
NiO [%]	29,6	31,8	20,5	22,1	14,6	15,7	-
ZnO	-	-	9,6	10,3	15,9	17,1	10,0
MnO ₂	-	-	-	-	-	-	24,8
Nasiąkliwość, [%]	4,15	23,01	2,25	6,57	1,01	6,23	1,67
Porowatość, [%]	18,96	54,35	10,15	25,45	4,77	24,27	10,35
Gęstość pozorna, [$g \cdot cm^{-3}$]	4,14	2,36	4,16	3,87	4,71	3,90	4,32
Skurczliwość, [%]	24,5	2,13	27,5	13,2	27,95	13,6	17,7
Wytrzymałość na zginanie, [MPa]	48,03±9,18	13,26±2,74	38,06±3,08	30,53±6,78	31,38±1,84	37,28±2,66	25,91±7,88
Wyniki testu uproszczonego [j.u.]	6,12	8,07	6,66	2,35	9,89	9,94	9,86

Tab. 2. Podatność magnetyczna masowa próbek ferrytów syntezowanych w temperaturze 1200°C o dwóch różnych uziarnieniach, wyznaczona za pomocą mostka podatności MFK-1.

Symbol próbki	Uziarnienie, d_{50} [μm]	Podatność magnetyczna χm [m^3/kg]		
		F2	F3	F3
		3904 Hz	15616 Hz	NS-7
NS1/15	<30	6,11E-04	5,90E-04	5,92E-04
NS1/30	<5	5,72E-04	5,67E-04	5,82E-04
NS3/15	<30	8,41E-04	8,61E-04	8,44E-04
NS3/30	<5	8,07E-04	7,78E-04	7,78E-04
NS5/15	<30	9,22E-04	8,88E-04	9,09E-04
NS5/30	<5	8,87E-04	8,62E-04	8,66E-04
NS7/15	<30	6,94E-04	6,42E-04	6,21E-04
NS7/30	<5	6,36E-04	6,67E-04	6,26E-04
NS7/30	<5	6,36E-04	6,67E-04	6,26E-04

bazy, mimo że to powoduje obniżenie ich podatności magnetycznej.

Wraz ze wzrostem temperatury wypalania następuje zmiana parametrów fizyko-mechanicznych ferrytów (tab. 3, 4) oraz pogorszenie właściwości magnetycznych (tab. 5). W przypadku zestawów niklowo-cynkowych (Ni-Zn-Fe) wytrzymałość mechaniczna zwiększa się w miarę wzrostu temperatury wypalania do 1300°C. Natomiast dla ferrytów manganowo-cynkowych (Mn-Zn-Fe) najwyższą wytrzymałość mechaniczną uzyskuje się przy temperaturze syntezy 1260°C. Wzrost temperatury wypalania powyżej optymalnej wywołuje nadmierne spieczenie (~30%) tworzywa i zmniejszenie jego wytrzymałości mechanicznej.

Badania podatności magnetycznej materiałów ferrytowych wykonane z wykorzystaniem różnych metod, w zależności od temperatury wypalania i czasu mielenia wykazują, że jedynie produkt o symbolu NS5 (tab. 5). może spełnić zakładane kryteria jakościowe. Odnosi się to do temperatury syntezy w zakresie 1200-1250°C i uziarnienia d_{50} <30 μm .

Odpowiednio w grupie ferrytów Zn-Mn najlepsze właściwości magnetyczne ma zestaw NS7.

Ferryt o składzie chemicznym NS5 wypalany w stanie sproszkowanym w zakresie temperatury 1250-1300°C ma podatność

Tab. 3. Zestawy surowcowe i właściwości ferrytów o składzie pierwiastkowym Ni-Zn-Fe po syntezy w temperaturze 1260°C, 1300°C.

Wyszczególnienie	Miano	Symbol próbki				
		NS-1	NS-3	NS-5	NS-9	NS-11
ZnO	mol	0	0,3	0,5	0,6	0,8
ZnO		-	9,6	15,9	19,0	25,2
FeOOH	%	70,4	69,9	69,5	69,4	69,0
NiO		29,6	20,5	14,6	11,6	5,8
1260°C						
Skurczliwość		22,36	25,63	26,48	25,00	27,77
Nasiąkliwość	%	5,95	3,91	2,31	5,62	0,70
Porowatość		23,87	16,71	10,47	22,49	3,32
Gęstość pozorna	g/cm^3	4,02	4,27	4,53	4,00	4,77
Wytrzymałość mech. na zginanie	MPa	34,52±7,16	42,14±9,95	52,05±7,18	47,48±6,96	33,24±17,77
1300°C						
Skurczliwość		25,15	27,64	27,84	28,31	28,28
Nasiąkliwość	%	3,83	1,61	2,22	0,86	0,03
Porowatość		16,51	7,48	10,1	4,1	0,15
Gęstość pozorna	g/cm^3	4,31	4,66	4,55	4,77	4,88
Wytrzymałość mech. na zginanie	MPa	58,21±8,18	55,03±8,59	56,88±18,00	38,52±3,39	36,34±1,44

Tab. 4. Zestawy surowcowe i właściwości ferrytów o składzie pierwiastkowym Mn-Zn-Fe po syntezy w temperaturze 1260°C, 1300°C.

Wyszczególnienie	Miano	Symbol próbki				
		NS-7	NS-8	NS-10	NS-12	NS-13
ZnO	mol	0,3	0,5	0,6	0,8	0,3
ZnO		10,0	15,2	18,7	25,0	9,7
FeOOH	%	65,2	68,2	68,0	68,3	-
MnO ₂		24,8	16,6	13,3	6,7	24,9
Fe ₂ O ₃		-	-	-	-	65,4
1260°C						
Skurczliwość		26,51	29,10	28,07	29,26	16,95
Nasiąkliwość	%	1,66	1,07	2,36	2,16	3,25
Porowatość		7,02	4,82	10,33	9,69	13,75
Gęstość pozorna	g/cm^3	4,24	4,49	4,37	4,49	4,23
Wytrzymałość mech. na zginanie	MPa	57,62±8,29	b.d.	51,69±5,85	46,82±11,13	16,08±2,57
1300°C						
Skurczliwość		26,73	29,43	29,41	30,20	18,06
Nasiąkliwość	%	0,93	0,58	0,8	2,075	0,3
Porowatość		4,07	2,62	3,7	8,86	1,49
Gęstość pozorna	g/cm^3	4,38	4,57	4,61	4,29	4,94
Wytrzymałość mech. na zginanie	MPa	20,65±3,09	24,00±1,47	22,52±6,03	35,58±4,93	30,78±5,67

Tab. 5. Właściwości magnetyczne NS5 w zależności od temperatury wypalania i uziarnienia ferrytu.

Temperatura wypalania, [°C]	Uziarnienie, d_{50} [μm]	Wyniki testu uproszczonego [j.u.]	Podatność magnetyczna χm [m^3/kg]	
			Mostek MFK-1	Termowaga MM AVFTB
1200	<30	7,38	1.08E-03	2.34E-04
	5±0,1	0,05	b.d.	b.d.
1250	<30	8,57	8.77E-04	1.32E-03
	6±0,1	0,01	5.87E-04	1.45E-04
1280	<30	7,7	8.55E-04	9.14E-04
	16±0,3	0	b.d.	b.d.
1300	<30	3,79	6.59E-04	1.35E-03
	20±0,5	0,06	7.40E-04	7.63E-04

magnetyczną w zakresie $5,87 \cdot 10^{-4}$ do $8,77 \cdot 10^{-4}$ (m^3/kg) określona z wykorzystaniem mostka MFK-1. W przypadku pomiaru za pomocą termowagi o częstotliwości pola gradientowego 3,27 Hz wyniki są zróżnicowane: $1,45 \cdot 10^{-4}$ do $1,35 \cdot 10^{-3}$ (m^3/kg). Dla większości próbek wartość podatności magnetycznej zmierzonej z wykorzystaniem termowagi jest większa niż przy pomiarze mostkiem MFK-1. Może to być związane z różną masą próbki pobranej do pomiaru, która jest w przypadku mostka o około 2 rzędy wielkości większa, lub z różnym wpływem pola magnetycznego na mierzoną próbkę. Wyniki wydają się jednak spójne, a różnice prawdopodobnie związane są ze specyfiką pracy poszczególnych urządzeń. Niezależnie

Tab. 6. Wyniki pomiaru podatności magnetycznej (granulatów) proppantów ferrytowych NS5 i NS7C oraz ich postaci proszkowych wypalonych w temperaturze 1290°C.

Wyszczególnienie	Podatność magnetyczna χm [m^3/kg]	
	Mostek MFK-1 F1 976 Hz	Termowaga MM AVFTB
NS5 proppant		
- 1,0-1,5 mm	1.034E-03	1.250E-03
- 0,5-0,8 mm	7.600E-04	7.060E-04
NS7C proppant		
- 1,0-1,5 mm	2,830E-04	2,52E-04
- 0,5-0,8 mm	2,94E-04	1,9554-04

Tab. 7. Wyniki badań proppantów ferrytowych NS5, NS7/C wykonanych zgodnie z normą [1].

Badany parametr	Symbol próbki	Uzyskany wynik	Zalecenia normy
Analiza sitowa	NS-5	98,4%	min. 90% w przedziale 16/30
	NS-7/C	87,5%	min. 90% w przedziale 20/40
Kulistość	NS-5	0,812	min. 0,7
	NS-7/C	0,876	
Okrągłość	NS-5	0,86	min. 0,7
	NS-7/C	0,90	
Zmętnienie	NS-5	79,63 NTU	maks. 250 FTU
	NS-7/C	33,35 NTU	
Rozpuszczalność w kwasie	NS-5	1,70%	maks. 7,0%
	NS-7/C	17,58%	
Gęstość nasypowa	NS-5	2,401 g/cm ³	Wartości znacznie wyższe niż lekkich proppantów ceramicznych jak również piasków.
	NS-7/C	2,266 g/cm ³	
Gęstość pozorną	NS-5	4,585 g/cm ³	również piasków.
	NS-7/C	4,607 g/cm ³	
Odporność na zgniatanie (przy ciśnieniu 13,8 MPa)	NS-5	14,3%	poniżej 10%
	NS-7/C	13,4%	

od zastosowanej metody pomiaru wykazały ujemny wpływ rozmielenia na właściwości magnetyczne ferrytu.

Analogiczne badania wykonane na ferrycie w postaci granulatu dają wyniki pomiaru podatności magnetycznej lepsze o rząd wielkości (tab. 6). Zmierzona podatność magnetyczna maleje wraz ze zmniejszeniem średnicy granul proppantu.

Otrzymane wyniki pomiarów właściwości magnetycznych dają szansę na wytworzenie proppantów znacznikowych z samego ferrytu. Z dwóch rodzajów badanych ferrytów preferowany jest NS-5.

Wyniki badań fizycznych proppantów ferrytowych wykonanych z tego materiału potwierdzają uzyskanie tylko niektórych właściwości fizycznych stawianych proppantom ceramicznym, jak granulacja, kulistość (tab. 7, rys. 2, 3).

4. Podsumowanie, wnioski

Na podstawie przeglądu dostępnej literatury określono, że „miękkie ferryty” mogą być materiałem spełniającym rolę proppantów magnetycznych podczas szczelinowania, możliwym do wyprodukowania w ramach posiadanych możliwości technologicznych.

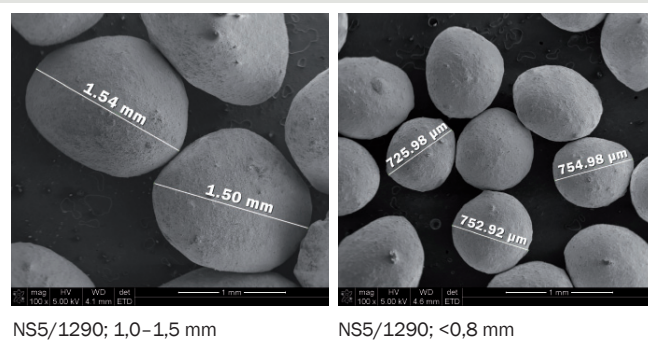
W ramach opisanych powyżej prac uzyskano w skali laboratoryjnej, próbną serię materiałów ferrytowych wykazujących właściwości magnetyczne, w tym wysoką podatność magnetyczną. Ferrytami o potencjalnie najlepszych właściwościach są ferryty niklowo-cynkowe (NS5).

Na podstawie wyników przeprowadzonych pomiarów parametrów magnetycznych tych proppantów można sądzić, że otrzymane próbki dają możliwość odróżnienia ich od tła geologicznego w przypadku badania skuteczności szczelinowania hydraulicznego. Uzyskane wyniki należy uznać za obiecujące, biorąc pod uwagę wzajemnie konkurencyjne wymagania dotyczące wytwarzania proppantów magnetycznych, a także istotny czynnik ekonomiczny.

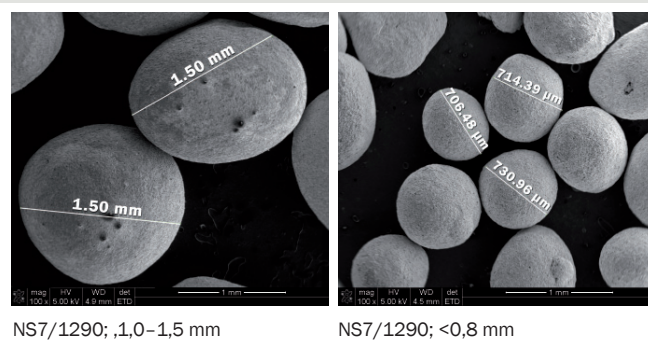
W celu poprawy właściwości wymaganych dla proppantów parametrów mechanicznych, a jednocześnie zwiększenia odporności na chemiczne i termiczne warunki zewnętrzne panujące w górotworze planowane jest dalsze usprawnianie procesu technologicznego ich produkcji. Zasadniczym zagadnieniem do rozwiązania jest zmiana skali produkcji z laboratoryjnej na przemysłową.

Źródło finansowania

Niniejsza praca została sfinansowana ze środków NCBIR, w ramach programu Blue Gas II, grantu EMPROP: Metoda elektromagnetyczna estymacji stopnia penetracji proppantu w procesie szczelinowania.



Rys. 2. Obraz SEM granulatu NS5 o różnej granulacji wypalonego w temperaturze 1290°C.



Rys. 3. Obraz SEM granulatu NS7 o różnej granulacji wypalonego w temperaturze 1290°C.

Podziękowania dla dr. Tomasza Wernera z Instytutu Geofizyki Polskiej Akademii Nauk za wykonanie pomiarów magnetycznych oraz dr. Andrzeja Rogali z Politechniki Gdańskiej za wykonanie badań fizyczno-mechanicznych proppantów ferrytowych.

LITERATURA

- [1] Norma PN-EN ISO 13503-2: Przemysł naftowy gazowniczy. Płyny i materiały do dowiercania złóż. Część 2: Pomiary właściwości materiałów podsadzkowych używanych podczas zabiegów hydraulicznego szczelinowania oraz wykonywania obsypki żwirowej
- [2] Woźniak P., Janus D. (2013), *Jaki proppant jest każdy widzi, czyli o metodach wyznaczania parametrów charakterystycznych i o producentach*, „Wiadomości Technika”, 184, nr 8, 14–18
- [3] Dziubak C., Szamałek K., Bylina P. (2012), *Ocena możliwości wytwarzania proppantu ceramicznego metodą „granulowanie-spiekanie”*, „Szkło i Ceramika”, 63, 5, 2–6
- [4] Wiśniewski P., Szymańska J., Mizera J. (2016), *Wytwarzanie i badania krajowych proppantów ceramicznych*, „Szkło i Ceramika”, 67, 4, 26–28
- [5] Zawadzki J., Bogacki J. (2016), *Smart magnetic markers use in hydraulic fracturing*, „Chemosphere”, 162, 23–30
- [6] Dziubak C., Rybicka-Łada J., Taźbierski P. (2015), *Kryteria doboru surowców dla procesu wytwarzania proppantów*, „Materiały Ceramiczne”, 67, 4, 426–429
- [7] Gutiérrez-López J., Levenfeld B., Várez A., Pastor J. Y., Cañadas I., Rodríguez J. (2015), *Study of the densification, mechanical and magnetic properties of Ni-Zn ferrites sintered in a solar furnace*, „Ceramics International”, 41, 6534–6541
- [8] Hanuszkiewicz J., Holz D., Tsakaloudi V., Zaspalis V. (2008), *The effect of sintering conditions on tailoring the magnetic properties of high permeability Mn-Zn-ferrites*, „Materiały Ceramiczne”, 60, 4, 270–273
- [9] Goldman A. (2006), *Modern ferrite technology*, Springer
- [10] Bhalla D., Singh D. K., Singh S., Seth D. (2012), *Material Processing technology for Soft Ferrites Manufacturing*, „American Journal of Materials Science”, 2(6), 165–170
- [11] Norma PN-EN 843-1: *Właściwości mechaniczne ceramiki monolitycznej w temperaturze pokojowej. 1. Oznaczenie wytrzymałości na zgniatanie*
- [12] Norma PN-EN 623-2:2001: *Ceramika monolityczna. Właściwości ogólne i strukturalne. 2. Oznaczenie gęstości i porowatości*
- [13] Soshin Chikazumi S. (2009), *Physics of Ferromagnetism*, Oxford
- [14] Thompson R., Oldfield F. (1986), *Environmental Magnetism*, London