

Jaki proppant jest każdy widzi – czyli o metodach wyznaczania parametrów charakterystycznych i o producentach



Piotr Woźniak



Dariusz Janus



Wstęp

We wcześniejszych częściach niniejszej serii artykułów przedstawiona została typowa charakterystyka proppantów, która mówiła o ich jakości i właściwościach. Opisano również kluczowe parametry jakimi powinny się one charakteryzować ze wskazaniem na wysoką wytrzymałość, przy zachowaniu względnie niskiego ciężaru właściwego. Ważnymi parametrami są także kulistość i sferyczność oraz generowanie przez proppanty dobrej przewodności dla węglowodorów, która ma ścisły związek z kluczowymi ich właściwościami.

Biorąc pod uwagę złożoność wszystkich przedstawionych wcześniej cech proppantów ceramicznych można stwierdzić, iż produkcja dobrych jakościowo proppantów jest dużym wyzwaniem technologicznym i wymaga ściśle określonych maszyn i urządzeń. Oczywiście korzystanie z naturalnych surowców, a więc z naturalnie występującego piasku kwarcowego jako proppantu, jest w pełni uzasadnione – m. in. niższa cena, ale dopiero przy trudnych warunkach geologicznych tj. głębokie odwierty do-

ceniane zostają proppanty ceramiczne. Gwarantują one nie tylko dużo wyższą wytrzymałość na zgniatanie, ale także odpowiednią przewodność dla efektywnego wydobycia węglowodorów.

Dodatkowym faktem jest, iż właściwościami proppantów ceramicznych można z powodzeniem „sterować” np. zmieniać ich wielkość i kształt, dostosowując do konkretnych zastosowań i wymagań z tym związanych. Jest to korzystny aspekt otrzymywania proppantów w procesie technologicznym. Piasek kwarcowy – pomimo swojej dostępności – jest produktem naturalnym, a więc jedyne co można z nim zrobić w celu poprawy własności to pokrywać go różnego typu powłokami.

Pamiętać należy o tym, żeby jakość proppantów szła w parze z ich ceną. Jest to istotne z punktu widzenia ekonomicznego aspektu wydobycia węglowodorów. Pozyskanie węglowodorów to jedno, ale proces ten musi być przede wszystkim opłacalny.

Opisane wcześniej parametry mają ścisły związek z metodami ich wyznaczania i określania. Dlatego też w niniejszym artykule przed-

stawiono krótki opis metod badania własności proppantów oraz podano przykładowe urządzenia przydatne do ich określania. Dodatkowo przedstawiono przykłady obecnych na międzynarodowym rynku producentów różnego typu proppantów wraz z ich krótką charakterystyką.

Analiza sitowa, czyli określenie rozmiaru proppantów

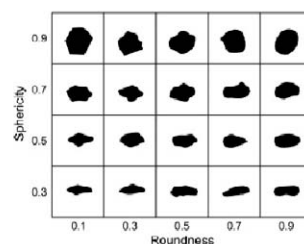
Analiza wielkości proppantów wykonywana jest przy użyciu analizy sitowej zgodnie z normą ISO 13503-2:2006 oraz ISO 13503-2:2010. Normy te wiążą się z amerykańskimi normami American Petroleum Institute (API) tj. Amerykańskiego Instytutu Naftowego. Test prowadzony jest na zestawie sit, które spełniają wymagania dla urządzeń serii American Society for Testing and Materials (ASTM) tj. Amerykańskiego Stowarzyszenia Badań i Materiałów. Typowe urządzenia wykorzystywane podczas analizy granulometrycznej proppantów przedstawiono na rysunku 1.

Podczas oznaczania rozmiaru proppantów należy pamiętać o tym, żeby do testu wykorzystać dwa zestawy sit (z co najmniej 7 sitami). Jeden zestaw powinien służyć do przeprowadzenia testu, a drugi używany jako zestaw wzorcowy. Dodatkowym i niezbędnym elementem podczas testu jest waga analityczna, która umożliwia zważenie materiału. Niepewność wagi powinna wynosić co najmniej 0,1 g. Zestaw sit umieszczany jest na podstawie wi-
brującej, która poprzez wprawianie w ruch sit powoduje przesiewanie materiału.

Ważnym aspektem testu jest określenie rozkładu uziarnienia oraz odchylenia standardowego próbek. Tak jak to było opisane w poprzednich częściach serii artykułów – najbardziej jednorodnym rozkładem uziarnienia charakteryzują się proppanty ceramiczne. Dzięki czemu w porównaniu z pozostałymi rodzaja-



Rys. 1. Typowy zestaw do analizy sitowej proppantów [źródło: 1,2]



Rys. 2. Wizualna ocena kulistości i okrągłości ziaren proppantów na przykładzie piasku kwarcowego [źródło: 1,2]

mi proppantów tworzą najbardziej optymalny układ w szczelinach, prowadząc do najbardziej efektywnego przepływu ropy czy gazu.

Kulistość i sferyczność proppantów

Kolejnym testem jest określenie kulistości i sferyczności (inaczej: okrągłości) ziaren proppantów. Podobnie jak rozmiar ziaren test ten został dokładnie opisany w normach ISO i API. Oceny można dokonać w sposób wizualny poprzez porównanie kształtu ziaren korzystając z diagramu Krumbaina/Slossa. Norma mówi o konieczności wyboru co najmniej 20 różnych ziaren z pojedynczej warstwy materiału poddawanej testowi. Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie sposób wizualnej oceny kulistości i okrągłości ziaren proppantów.

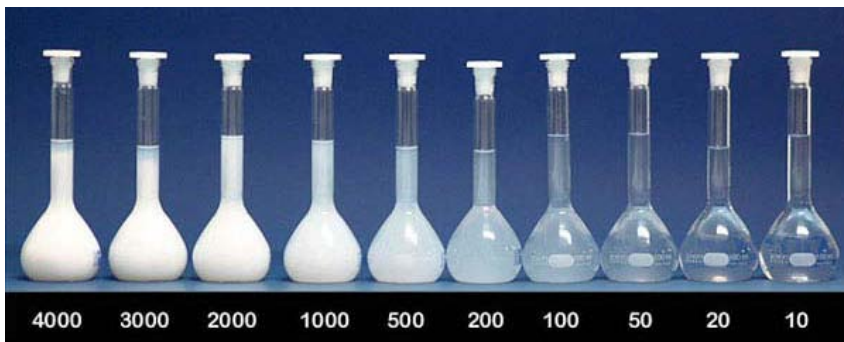
Dzięki rozwojowi technologicznemu możliwe jest również zastosowanie w pełni zmechanizowanych i skomputeryzowanych urządzeń. Obecnie na rynku można spotkać wiele ich rodzajów tzw. analizatorów kształtu i wielkości cząstek, które świetnie nadają się do zastosowania podczas niniejszej czynności. Na rysunku 3 przedstawiono przykład takiego urządzenia razem z zasadą działania.

Dzięki odpowiedniemu oprogramowaniu, analizatory kształtu i wielkości cząstek potrafią także określać rozkład granulometryczny, co przyspiesza pełną charakterystykę proppantów.

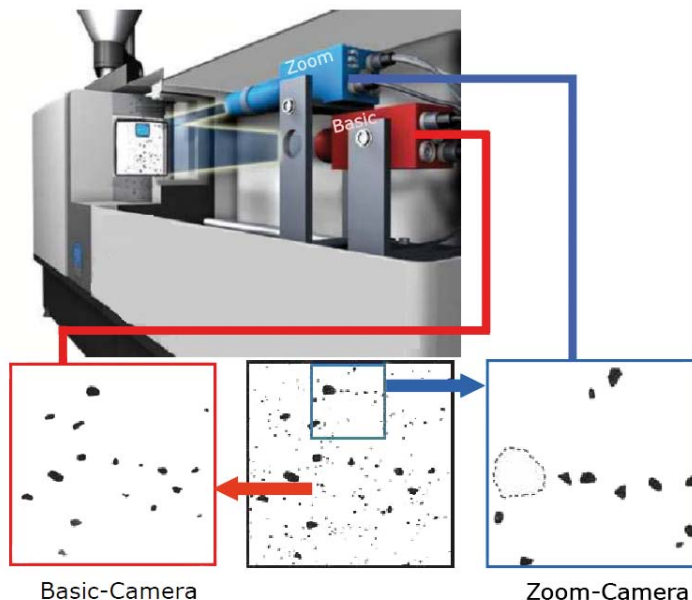
Porównując kulistość i okrągłość wszystkich typów proppantów, najlepsze parametry wykazują proppanty ceramiczne, dla których parametry te wynoszą średnio 0,9 i więcej. Kulistość i okrągłość ma bezpośredni wpływ na ułożenie materiału w szczelinach skalnych i wpływa na efektywność procesu pozyskiwania węglowodorów. Im rozkład materiału bardziej jednorodny tym lepsze, bardziej optymalne ułożenie w szczelinie i lepszy przepływ gazu czy ropy.

Rozpuszczalność w kwasie i zmętnienie

Rozpuszczalność w kwasie jest także istotnym parametrem opisującym proppanty z racji zastosowania materiału w środowisku, w którym jest on poddany działaniu kwasu.



Rys. 4. Porównanie zmętnienia przykładowych roztworów [źródło: 2]



Rys. 3. Wizualna ocena kulistości i okrągłości ziaren proppantów na przykładzie piasku kwarcowego [źródło: 2]

Norma mówi o wykorzystaniu do testu kwasu solnego i fluorowodorowego w odpowiednich proporcjach. Rozpuszczalność proppantów w roztworze zawierającym mieszaninę kwasów jest wskaźnikiem zawartości materiałów rozpuszczalnych, które są obecne w proppantach tj. węglanów, miki, tlenków żelaza, ilów itp. Norma mówi, iż dopuszczalne maksimum rozpuszczalności dla piasku kwarcowego i piasku powlekanego żywicą wynosi 2% (ziarna większe niż 30/50 Mesh) i 3% (ziarna mniejsze niż 30/50 Mesh). Natomiast dla proppantów ceramicznych dopuszczalna wartość rozpuszczalności jest ponad dwa razy wyższa.

Celem określenia zmętnienia materiału jest zbadanie ilości cząstek fazy stałej zawieszonych w roztworze lub w innym, silnie rozdrobnionym materiale. Zwykle w badaniach takich mierzy się optyczne właściwości zawiesiny będące wynikiem rozproszenia światła przez cząstki fazy stałej zawieszonych w płynie. Im większe jest zmętnienie roztworu, tym większa ilość cząstek fazy stałej zawieszonych w roztworze. Wizualną różnicę dla opisanego zjawiska przedstawiono na rysunku 4. Jednostką zmętnienia jest FTU i/ lub NTU i zgodnie z przyjętą normą wartość ta

nie powinna przekraczać 250 FTU (NTU). Do określania zmętnienia służy mętnościomierz, inaczej zwany turbidymetrem.

Gęstość proppantów, czyli ich ciężar

Wyróżnić można gęstość nasypową, pozorną i bezwzględną materiału. Gęstość nasypowa mówi o masie materiału potrzebnej do wypełnienia danej objętości uwzględniając przy tym sam materiał, jak i jego porowatość. Parametr ten jest istotny w momencie określania masy proppantów potrzebnej do wypełnienia szczeliny lub podczas transportu, czy magazynowania materiału. Gęstość pozorna mierzona jest łącznie z płynem o niskiej lepkości zwilżającym powierzchnię proppantów, jak również uwzględniając obecność porów. Podczas określania gęstości bezwzględnej nie uwzględnia się obecności porów oraz pustek mogących wystę-



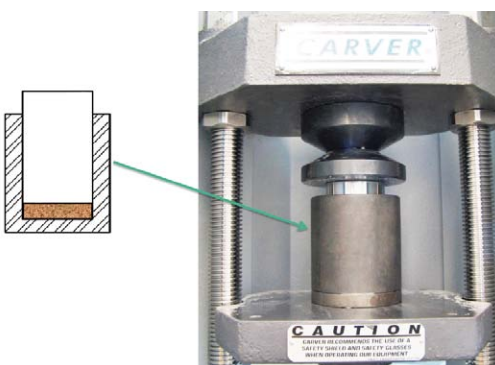
Rys. 5. Urządzenie do pomiaru gęstości nasypowej [źródło: 3]

pować między cząstkami materiału. Na rysunku 5 przedstawiono urządzenie służące do pomiaru gęstości nasypowej.

Gęstość proppantów powinna iść w parze z wytrzymałością. Dzięki takiemu połączeniu możliwe jest stosowanie lekkich proppantów w głębokich odwiertach, a co za tym idzie możliwy jest lepszy transport materiału wgłąb szczelin. Piasek kwarcowy odznacza się niską gęstością, ale jego odporność na zgniatanie jest niska. Dopiero jego powlekanie pozwala na poprawę wytrzymałości. Proppanty na bazie spiekanego boksytu charakteryzują się wysoką odpornością na zgniatanie, lecz ich wysoki ciężar właściwy powoduje konieczność stosowania gęstych płynów szczelinujących, a tym samym prowadzi do stosowania pomp o dużo większych mocach, podczas zatłaczania płynu szczelinującego z proppantami wgłąb odwiertu. Wszystko to prowadzi do zwiększenia nakładów finansowych. Lekkie proppanty ceramiczne posiadają te dwa parametry na wysokim poziomie i tym samym zapewniają efektywne wydobycie węglowodorów. Dodatkowo należy podkreślić fakt, iż kulistość lekkich proppantów ceramicznych jest również na wysokim poziomie w porównaniu z piaskiem kwarcowym.

Odporność na zgniatanie proppantów

Badanie ma na celu określenie ilości proppantów ulegających zgnieceniu pod danym naprężeniem. Badanie to pozwala na określenie i porównanie odporności na zgniatanie różnych typów proppantów. Na rysunku 6 przedstawiono urządzenie służące do określania odporności na zgniatanie. Zwykle stosowana jest zwykła prasa hydrauliczna z odpowiednio przygotowanym według normy cylindrem pomiarowym.



Rys. 6. Urządzenie do pomiaru odporności na zgniatanie [źródło: 3]

W wyniku przeprowadzenia testu ustala się ilość proppantów, która uległa zgnieceniu przy różnych wartościach naprężeń zgniatających. Analiza wyników badania pozwala na określenie poziomu naprężeń, dla którego ilość proppantów ulegających zgnieceniu jest zbyt

Tabela 1: Wytyczne dotyczące poziomów naprężeń podczas badania odporności na zgniatanie [źródło: 1]

Typ proppantów	Poziom naprężeń MPa (psi)	
	Minimalny	Maksymalny
Piasek kwarcowy	13,8 (2 000)	34,5 (5 000)
Proppanty ceramiczne	34,5 (5 000)	103,4 (15 000)



Rys. 7. Przykładowe urządzenie do pomiaru przewodności proppantów [źródło: Grace Instrument]

duża oraz wartości maksymalnego naprężenia, któremu materiał może być poddany.

W tabeli 1 podano ogólne wytyczne dotyczące poziomów naprężeń stosowanych podczas badania odporności na zgniatanie proppantów.

Podane w tabeli wielkości są orientacyjne i możliwe do zmiany. Dopuszczalne jest badanie materiałów przy innych wartościach naprężeń w celu otrzymania bardziej przejrzystej i wyrazistej informacji o zachowaniu się proppantów.

Zgodnie z informacjami zamieszczonymi w poprzednich częściach artykułu, najlepszą odpornością na zgniatanie odznaczają się trzy grupy proppantów: powlekany piasek kwarcowy, proppanty boksytowe i lekkie proppanty ceramiczne.

Przewodność i przepuszczalność

Celem badania jest określenie przewodności materiału w warunkach laboratoryjnych. Określenie przewodności proppantów zostało zawarte i opisane w normie ISO 13503-5. W opisaney w normie procedurze nie uwzględniono wpływu drobnych cząsteczek fazy stałej, twardości złoza, czy chociażby płynów obecnych w złożu oraz innych czynników, które wpływają na wartość oznaczanego parametru.

W procedurze opisaney w normie na urządzenie poddane badaniu wywierane są obciążenia powodujące powstanie naprężeń ściskających, zamykających szczeliny, które są utrzymywane przez $50h \pm 2h$ w celu uzyskania w próbce tzw. pseudoustalonego stanu naprężeń. W trakcie przetłaczania płynu przez warstwę proppantów poddanych badaniu, dla każdego poziomu na-

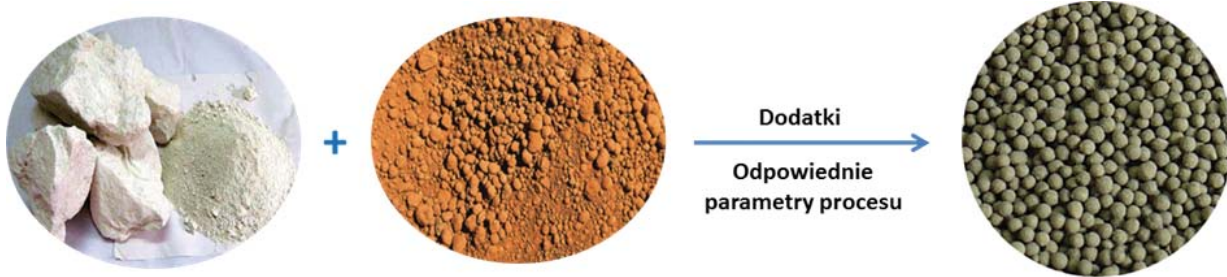
prężen wyznacza się: grubość warstwy materiału, różnicę ciśnień, temperaturę oraz natężenie przepływu płynu. Następnie na podstawie wymienionych pomiarów oblicza się przepuszczalność i przewodność warstwy proppantów. Norma przedstawia budowę urządzenia służącego do wykonania procedury, a przykładowe urządzenie do badania przewodności proppantów przedstawiono na rysunku 7. Jak widać jest to układ mocno rozbudowany, a dzięki temu możliwe jest określanie i sterowanie wieloma parametrami np. ustawiane odpowiedniego przepływu.

Przepuszczalność materiału dla cieczy określona jest równaniami, które zostały wyprowadzone w oparciu o równania Darcy'ego. W równaniu występują parametry takie jak: lepkość użytej do badań cieczy, natężenie przepływu, czy spadek ciśnienia panującego przed i za celką pomiarową. Podobnie sprawa wygląda podczas obliczania przewodności proppantów, która również jest określona za pomocą równań matematycznych i zawiera podobne składowe. Przewodność określana jest jako iloczyn szerokości szczeliny i przepuszczalności wypełniającego ją materiału tj. proppantów. Natomiast przepuszczalność jest to zdolność danego ośrodka porowatego do przewodzenia płynów.

Należy pamiętać, iż rzeczywista przewodność proppantów w szczelinie skalnej ma odmienną wartość od tej wyznaczonej w warunkach laboratoryjnych.

Producenci proppantów

Wszystkie wyżej przedstawione cechy proppantów powinny być w centrum uwagi każdego producenta, który powinien zapew-



Rys. 8. Przykładowe typy surowców wykorzystywanych przy produkcji proppantów [źródło: Geopolymerhouse & Mine Engineer]

niać wysoką jakość swoich produktów. Do czołowych producentów proppantów ceramicznych można zaliczyć firmy takie jak: CARBO CERAMICS i IMERYS PETROLEUM INDUSTRY. Wśród firm oferujących proppanty na bazie spiekane boksytu w czołówce znajduje się SAINT – GOBAIN PROPPANTS i SINTEX MINERALS & SERVICE.

W zależności od typów proppantów mamy do czynienia z różną zawartością Al_2O_3 w materiale. Najwięcej tlenku glinu zawierają proppanty na bazie spiekane boksytu, dzięki czemu należą do grupy o najwyższym ciężarze właściwym. Lekkie proppanty ceramiczne zawierają zwykle od 5 % do 35% tlenku glinu. Natomiast tzw. ultralight (ultral lekkie) zawierają w swoim składzie najmniejszą ilość Al_2O_3 .

Głównymi surowcami wykorzystywanymi podczas produkcji proppantów ceramicznych są mieszanki glin, kaolinów, boksytów i innych materiałów, które pozwalają na kontrolowanie pożądanych właściwości końcowych proppantów. Na rysunku 8 przedstawiono typowe przykłady surowców wykorzystywanych przy produkcji proppantów. Oczywiście dobór surowców to jedno, a dobór odpowiednich proporcji to drugie. Wszystko zależy od konkretnych właściwości materiałów oraz od efektu końcowego, który chcemy uzyskać.

Przy proppantach opartych na piasku kwarcowym mamy do czynienia z gotowym, naturalnym ziarnem, które poddawane jest (lub nie) obróbce mającej na celu poprawienie własności materiału. Przykładowy skład mineralogiczny proppantów przedstawiono w tabeli 2.

Jak wyglądają proppanty? Na rysunku 9 przedstawiono zdjęcia proppantów oferowanych przez jedną z czołowych firm oferującą proppanty otoczkowane. Są to głównie proppanty oparte na powlekanym piasku kwarcowym oraz powlekanie proppanty ceramiczne i boksytowe. Powlekanie proppantów ma także inną zaletę – znacząco wpływa na poprawę kulistości materiału co wpływa na efektywność procesu pozyskania węglowodorów.

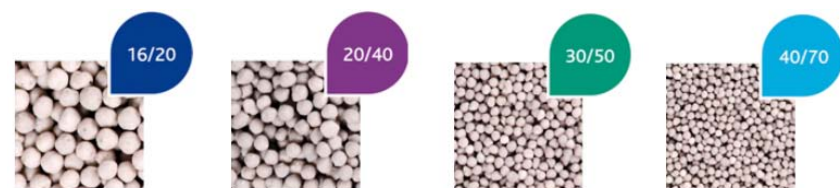
Dla porównania na rysunku 10 przedstawiono proppanty ceramiczne oferowane przez

Tabela 2. Przykładowy skład mineralogiczny proppantów (źródło: IMERYS PETROLEUM INDUSTRY)

Związek	Zawartość [% wagowy]
Mullit (kalcynowany kaolin)	60
Krzemionka	35
Krystobalit	<5



Rys. 9. Przykładowe typy proppantów piaskowych i ceramicznych powlekanymi specjalnymi żywicami w celu poprawy właściwości [źródło: Momentive]



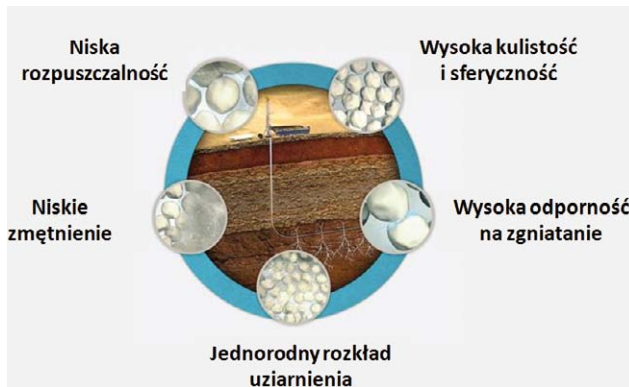
Rys. 10. Przykładowe typy proppantów ceramicznych [źródło: Imerys]



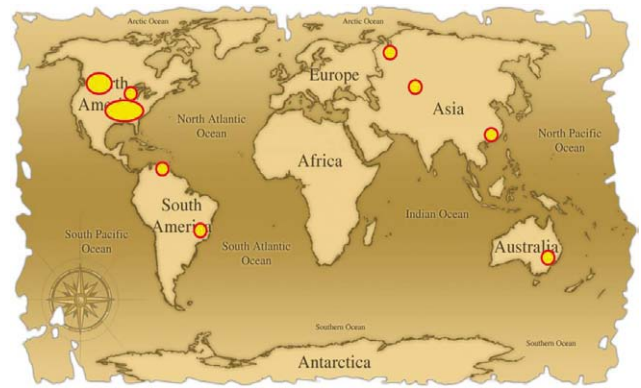
Rys. 11. Przykład naturalnie występującego kwarcowego piasku stosowanego przy stymulacji skał łupkowych [źródło: Rigzone]

innego producenta. Są to proppanty oparte na naturalnych surowcach wzbogacone dodatkami, które zwiększają m.in. odporność na zginięcie proppantów. Dodatkowo pokazano wizualną różnicę w rozmiarach ziaren materiału zgodnie z jednostką Mesh.

Na rynku proppantów dominują produkty oparte na naturalnie występującym piasku kwarcowym. Wśród naturalnie występującego materiału wyróżnić można następujące produkty: NORTHERN WHITE FRAC SAND oraz BROWN (BRADY) FRAC SAND.



Rys. 12. Najważniejsze cechy charakteryzujące proppanty [źródło: Proppant Summit]



Rys. 13. Poglądowa mapa przedstawiająca światowych producentów proppantów [źródło: mapa pobrana z worldtimezones.com]

W celu poprawy właściwości piasku naturalnego stosuje się różne zabiegi m.in. powlekanie ziaren różnego typu żywicami. Dzięki tym zabiegom producenci zwiększają możliwości aplikacyjne piasku kwarcowego oraz nadają im pożądane właściwości. Na rysunku 11 pokazano naturalnie występujący piasek kwarcowy, który jest stosowany w procesie szczelinowania hydraulicznego.

Wśród najważniejszych firm oferujących zmodyfikowany piasek kwarcowy oraz różnego typu powłoki – które można zastosować również do ceramicznych i boksytowych proppantów – należy wymienić: ATLAS RESIN PROPPANTS, COATED SAND SOLUTIONS (U.S. Silica Company), CRS PROPPANT, PREFERRED SANDS, MOMENTIVE OILFIELD TECHNOLOGY, SANTROL.

Co jest najbardziej zauważalne, kiedy spojrzysz się na zdjęcia proppantów? To ogromna różnica w kulistości i rozkładzie uziarnienia pomiędzy proppantami na bazie piasku kwarcowego a proppantami ceramicznymi. Materiały oparte na boksycie wykazują dobrą kulistość, jednakże odznaczają się przy tym wysokim ciężarem właściwym.

Duża różnorodność dostępnych proppantów pozwala na odpowiedni ich dobór do warunków geologicznych z jakimi trzeba się zmierzyć podczas eksploracji złoża gazu czy ropy. Pamiętać należy o tym, że im głębiej położone złożo tym bardziej wytrzymałych proppantów wymaga. Dlatego dobrą alternatywą dla kruszącego się piasku są nowoczesne proppanty ceramiczne.

Biorąc pod uwagę opisane wyżej najważniejsze cechy proppantów, można stwierdzić, że wysokiej klasy proppanty powinny być odporne na zgniatanie, powinny również wykazywać wysoką kulistość i sferyczność. Schematycznie najważniejsze pożądane cechy proppantów przedstawiono na rysunku 12. Odpowiedzią na te wymagania są lekkie proppanty ceramiczne, które dzięki ciąglemu doskonaleniu technologii produkcji, odzyna-

ją się coraz lepszymi pożądanymi parametrami.

Kiedy spojrzymy na uproszczoną mapę światowych producentów proppantów, zauważymy, iż większość z nich znajduje się w Ameryce i Azji, co generuje wysokie koszty logistyczne i wpływa na koszty związane z proppantami i szczelinowaniem. Poglądową mapę producentów proppantów przedstawiono na rysunku 13.

Patrząc na powyższą mapę, zauważymy można pewną prawidłowość. Większość firm zajmujących się produkcją proppantów – o ile nie wszystkie – znajdują się w bliskim sąsiedztwie zasobów głównych surowców. Idąc kolejno mamy Amerykę Północną z zasobami surowców boksytowych oraz kaolinowych, gdzie siedziby mają m. in. CARBO CERAMICS, IMERYS i SAINT-GOBAIN. Następnie w Ameryce Południowej mamy złoża boksytu i siedzibę czołowego producenta proppantów boksytowych MINERACAO CURIMBABA. Azja obfituje w złoża kaolinu, gdzie mamy firmę BOROVIČI oraz boksytu, gdzie siedzibę ma FORES. Następnie Azja Wschodnia i Chiny to obszar bogaty w złoża boksytu, gdzie siedziby ma ponad 30 producentów z czego najwięcej jest producentów chińskich. Bezpośredni dostęp do surowca zapewnia ciągłość produkcji, a także możliwość obniżenia kosztów produkcji dzięki braku konieczności sprowadzania surowców.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę opisane wyżej parametry można stwierdzić, że na jakość proppantów wpływa jednocześnie wiele elementów. Począwszy od dobrze dobranych surowców i odpowiednio przygotowanej receptury, aż do procesu technologicznego, którego efektem końcowym są proppanty. Przedstawione metody badawcze mają na celu określenie pełnej charakterystyki proppantów, które dzięki temu zostają zakwalifikowane do odpowiedniej klasy

produktów. Uzyskanie określonych cech produktu jest wypadkową kilku innych cech i poprawa jednego z parametrów może spowodować osłabienie innej cechy.

O wyborze konkretnego typu proppantów decyduje charakter geologiczny złoża, z którego wydobywany jest gaz czy ropa. Z przedstawionego opisu lokalizacji zakładów oferujących proppanty wynika, iż typ złoża surowców determinuje rodzaj produkowanych produktów tj. producent posiada złoża boksytu, a więc zajmuje się produkcją proppantów na bazie spiekanego boksytu czy posiada złoża piasku kwarcowego i w swojej ofercie posiada proppanty na bazie piasku. Wiadomym faktem jest, iż charakterystyka geologiczna złóż węglowodorów znajdujących się stosunkowo blisko zakładów produkcyjnych może zmuszać do stosowania innego typu proppantu, niż ten najbliższy dostępny. Z tego powodu różnorodność warunków geologicznych wydobywania gazu ziemnego, czy ropy naftowej ze skał łupkowych wymusza międzynarodowy obrót różnego typu proppantami, nawet produkowanymi na innych kontynentach. Wówczas koszt transportu proppantów ceramicznych znacząco wpływa na ich końcową cenę dla klienta.

Bibliografia:

1. EN ISO 13503 – 2: 2005
2. I. Treviranus, *Importance of size and shape for proppants quality*, 2013
3. J. Getty, *Overview of proppants and existing standards and practises*, 2013
4. EN ISO 13503 – 5: 2006

Piotr Woźniak
Prezes Zarządu BALTIC CERAMICS S.A.

Dariusz Janus
Prezes Zarządu LST CAPITAL S.A.