Martyna Tomaszewicz
Jarosław Zuwała
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA POD KĄTEM ZASTOSOWANIA JAKO PROPPANTY DO PROCESÓW SZCZELINOWANIA HYDRAULICZNEGO

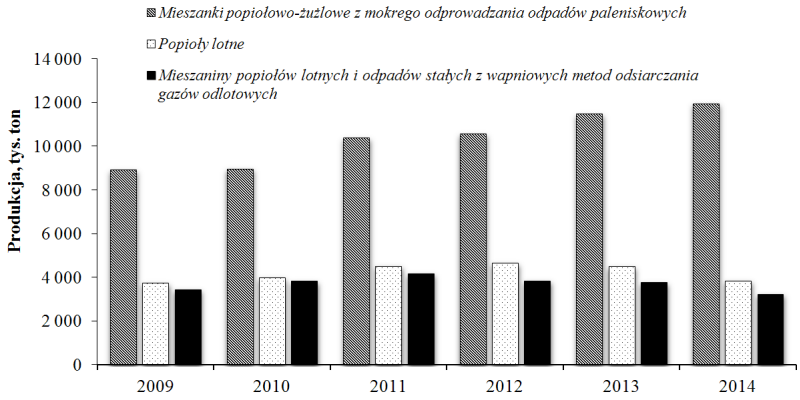
STRESZCZENIE

Przeprowadzono szczegółowe badania w celu oceny możliwości zagospodarowania ubocznych produktów spalania jako proppantów w procesie szczelinowania hydraulicznego. Szczegółowo scharakteryzowano 6 próbek UPS-ów, tj. popiołu lotnego, popiołu lotnego fluidalnego, stałych odpadów z wapniowych metod odsiarczania, piasków ze złóż fluidalnych, żużli i mikrosfer. Określono skład chemiczny i fazowy, zinterpretowano mikrostrukturę, rozkład uziarnienia oraz gęstość kierując się zakresem normy ISO 13503-2. Dodatkowo badania uzupełniono o analizę struktury porowatej przy pomocy sorpcji fizycznej i porozymetrii rtęciowej, chcąc ocenić możliwości sorpcyjne i przepuszczalność badanych 6 próbek UPS-ów. Z punktu widzenia bezpośredniego zastosowania jako proppant odpowiednie uziarnienie wykazują 3 grupy UPS-ów – żużel, piaski ze złóż fluidalnych i mikrosfera. Tę ostatnią próbką eliminują: zbyt niska gęstość rzeczywista i ujawniona w wyniku analizy porozymetrycznej – niska wytrzymałość mechaniczna. Obie próbki popiołów lotnych charakteryzowały się zbyt dużym rozdrobnieniem i próbki te powinny zostać wykorzystane do badania wytwarzania proppantów poprzez granulację i spiekanie.

1. WPROWADZENIE

Polska jest jednym z czołowych producentów tzw. ubocznych produktów spalania (UPS) w Europie (około 20 mln ton rocznie), co wynika

z dominującej roli spalania węgla (blisko 90%) w strukturze wytwarzania energii. Wbrew dosyć powszechnemu przekonaniu uboczne produkty spalania to nie tylko odpady – część z nich stanowi bardzo wartościowy surowiec dla innych procesów (wykorzystywany w znaczącej mierze jako substytut kruszyw, komponent betonów i mieszanek cementowych). Dalsze wykorzystanie tych materiałów jest istotne nie tylko ze względu na oszczędności finansowe płynące z ich zagospodarowania, których składowanie jest kosztowne ale także z powodów związanych z potrzebą ochrony środowiska. Na Rys. 1 w oparciu o dane GUS przedstawiono ilość produkowanych w Polsce ubocznych produktów spalania w latach 2009-2014 [1-6]. Z danych tych wynika, że na przełomie pięciu lat obserwowano wzrost sumarycznej produkcji UPS-ów, głównie za sprawą intensywnego wzrostu produkowanych mieszanek popiołowo-żużlowych pochodzących z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych. Widać, że w roku 2012 rozpoczął się trend spadkowy w zakresie produkcji popiołów lotnych oraz mieszanin popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych.



Rys. 1. *Struktura produkcji ubocznych produktów spalania w sektorze wytwarzania energii i ciepłownictwie w latach 2009-2014 r. w oparciu o dane GUS [1-5]*

Jedna z metod intensywnie rozwijanych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla z przeznaczeniem do wykorzystania w przemyśle wydobywczym, zakłada zastosowanie UPS do produkcji/lub bezpośredniej aplikacji jako proppanty, które stanowią kluczowy składnik płynu

szczelinującego w procesie wydobycia gazu łupkowego. Proces szczelinowania hydraulicznego umożliwia powiększenie dostępnej wielkości złoża węglowodorów o niskiej przewodności poprzez dozowanie do formacji skalnej płynu szczelinującego wzdłuż odizolowanych fragmentów odwiertu. Wtrysk płynu szczelinującego z odpowiednią szybkością i pod odpowiednim ciśnieniem powoduje powstanie w formacji skalnej szczelin i bruzd, w których następnie umieszczane są proppanty tak, by utrzymać szczeliny otwarte (w efekcie opierania się siłom zamykającym/zasypującym szczelinę) [7].

Proppanty stosowane w zabiegach szczelinowania hydraulicznego stanowią stałe, najlepiej jak najbardziej kuliste cząstki o średnicy poniżej 1 mm, charakteryzujące się określonymi i zaprojektowanymi właściwościami. Proppanty wykorzystywane są głęboko pod ziemią, stąd muszą wykazywać odporność na złożone warunki otoczenia (wysoka temperatura, bardzo wysokie ciśnienia zarówno wody w głębokich odwiertach, jak i mieszanin HCl-HF stosowanych okazjonalnie w celu odblokowania szczelin) oraz niską reakcyjność względem substancji korozyjnych zawartych także, choć w niewielkich ilościach, w płynie szczelinującym. Jakość proppantu jest kluczowa dla procesu szczelinowania hydraulicznego, a zależy w głównej mierze od jego wysokiej wytrzymałości mechanicznej, niskiej gęstości i w mniejszym stopniu od odporności na działanie kwasów. Istotna jest również ich cena, która zależy zarówno od pierwotnego materiału – surowca do produkcji danego proppantu, ale także od nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacyjnych związanych z technologią ich wytwarzania.

Wcześniejsze badania orientowały się na obiektywnej ocenie właściwości tylko jednej próbki popiołu lotnego, pochodzącej z kotła pyłowego [8].

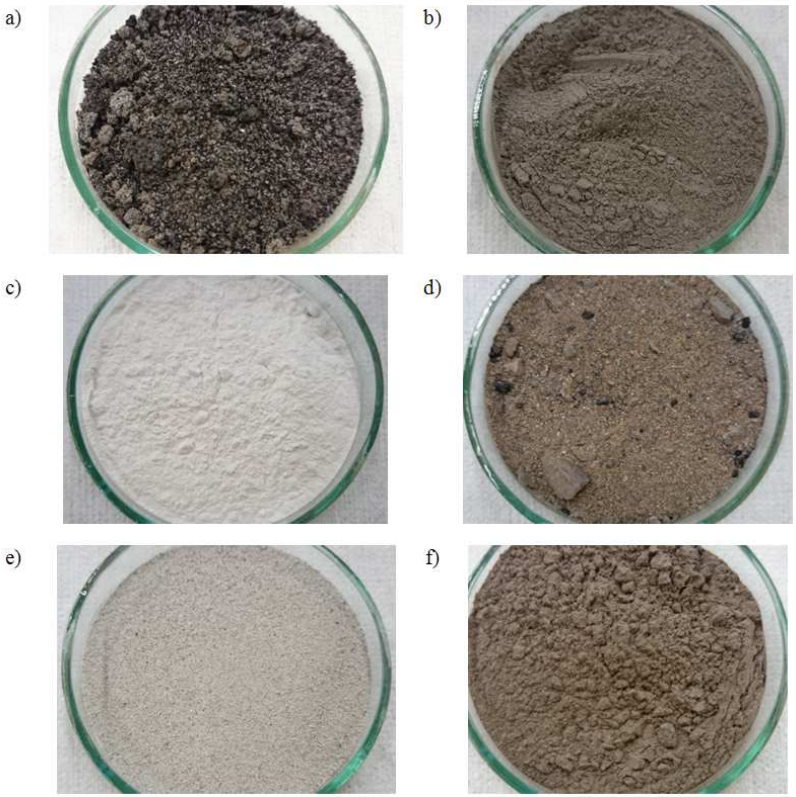
W niniejszej pracy dokonano dalszej charakterystyki właściwości tym razem dla 6 próbek ubocznych produktów spalania węgla, celem poszukiwania nowych materiałów na potrzeby produkcji proppantów wykorzystywanych w procesie wydobycia gazu łupkowego. Praca ta ma charakter kontynuacji i poszerzenia spektrum materiałów analizowanych pod kątem zastosowania UPS-ów jako proppanty. Co więcej, różnica cen pomiędzy popiołem i/lub żużlem oraz innymi UPS-ami a proppantami ceramicznymi daje także bardzo duży obszar dla innowacji, których celem może być poprawa zarówno metody wytwarzania, jak i zaawansowanych właściwości wyjściowego produktu.

2. CHARAKTERYSTYKA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA

Do badań wybrano i zgromadzono łącznie 6 próbek ubocznych produktów spalania, które zgodnie z klasyfikacją dla grupy odpadów z procesów termicznych mają następujące oznaczenia:

- 10 01 01 Żużle, popioły paleniskowe i pyły z kotłów,
- 10 01 02 Popioły lotne z węgla,
- 10 01 05 Stałe opady z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych,
- 10 01 24 Piaski ze złóż fluidalnych (z wyłączeniem 10 01 82),
- 10 01 81 Mikrosfery z popiołów lotnych,
- 10 01 82 Mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalanie w złożu fluidalnym).

Materiały do badań stanowiły próbki UPS-ów pozyskanych ze spółki Tauron Wytwarzanie S.A., konkretnie z Elektrowni Łagisza, gdzie pracują dwa typy kotłów. Do badań wyselekcjonowano zarówno uboczne produkty spalania węgla otrzymywanie w kotle z cyrkulującym złożem fluidalnym, jak i uboczne produkty ze spalania węgla w kotłach pyłowych. Dodatkowo pozyskano mikrosferę o stosunkowo dużej wytrzymałości mechanicznej od spółki zajmującej się importem i handlem tym materiałem, którą otrzymano w zagranicznej elektrowni węglowej opalanej węglem kamiennym. Uzyskane, reprezentatywne próbki UPS-ów poddano badaniom zgodnie z obowiązującymi w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla procedurami i normami przedmiotowymi. Wygląd poszczególnych próbek ubocznych produktów spalania przedstawiono na Rys. 2. Próbki te na pierwszy rzut oka różnią się przede wszystkim zabarwieniem i miałkością (stopniem rozdrobnienia) oraz obecnością większych cząstek/kawałków spieczonego materiału w przypadku próbki wysuszonego żużla i piasków ze złóż fluidalnych. Widać różnicę w kolorze popiołów lotnych z grupy 10 01 02 i 10 01 82. Popioły otrzymane w wyniku spalania w niższej temperaturze w kotle fluidalnym mają bardziej ciepły odcień i widoczne ziarna jasnego proszku – najprawdopodobniej kamienia wapiennego.



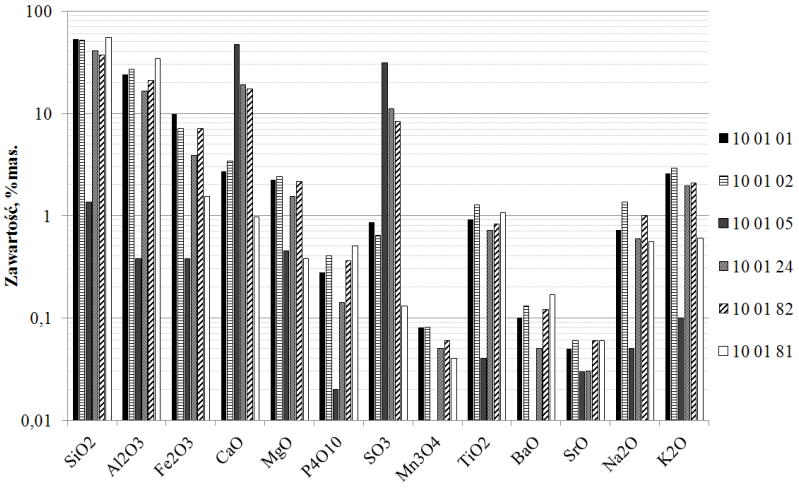
Rys. 2. *Zdjęcia próbek badanych UPS-ów: a) żużel, b) popiół lotny, c) stały odpad z wapniowych metod odsiarczania, d) piaski ze złóż fluidalnych, e) mikrosfera i f) mieszanina popiołów lotnych i odpadów z wapniowych metod odsiarczania*

W Tabeli 1 przedstawiono wyniki analiz badanych próbek w zakresie zawartości wilgoci, niespalonego pierwiastka węgla, strat prażenia, składu chemicznego popiołu po mineralizacji oraz zawartości pierwiastków śladowych. W Tabeli 2 przedstawiono z kolei charakterystyczne temperatury topliwości oznaczone w warunkach utleniających i półredukujących.

Tabela 1. Wybrane parametry próbek UPS-ów użytych w badaniach

Parametr		***10 01 01 Żużel***	***10 01 02 Popiół lotny***	***10 01 05 St. odp. z wapn. met. odsiar-czania***	***10 01 24 Piaski ze złóż fluidal-nych***	***10 01 81 Mikro-sfera***	***10 01 82 Popioły lotne fluidal-ne***
Różne	W^a, %	1,4	0,3	4,2	0,1	0,3	0,3
	C_t^a, %	13,4	4,3	0,8	1	n/o	2,7
	X_a, %	11,7	3,2	10	0,7	0,8	2,3
Analiza składu chemicznego popiołu	SiO_2, %	53,34	51,8	1,36	40,38	55,07	37,16
	Al_2O_3, %	24	26,82	0,38	16,45	34,14	20,85
	Fe_2O_3, %	9,91	7,01	0,38	3,86	1,54	7,06
	CaO, %	2,73	3,41	47,15	18,96	0,98	17,11
	MgO, %	2,23	2,41	0,45	1,54	0,38	2,14
	P_4O_{10}, %	0,28	0,4	0,02	0,14	0,51	0,36
	SO_3, %	0,86	0,64	31,06	11,01	0,13	8,31
	Mn_3O_4, %	0,08	0,08	0,01	0,05	0,04	0,06
	TiO_2, %	0,92	1,27	0,04	0,71	1,07	0,82
	BaO, %	0,1	0,13	0,01	0,05	0,17	0,12
	SrO, %	0,05	0,06	0,03	0,03	0,06	0,06
	Na_2O, %	0,73	1,35	0,05	0,59	0,56	0,99
	K_2O, %	2,6	2,88	0,1	1,96	0,6	2,06
Analiza zawartości pierwiastków śladowych	As, mg/kg	0,558	35,4	1,72	20,3	21,8	22,6
	Cd, mg/kg	3,43	0,619	0,269	3,17	4,67	<0,270
	Co, mg/kg	15,3	33,1	0,276	12,1	11,8	30
	Cr, mg/kg	106	154	3,76	89,1	14,7	119
	Cu, mg/kg	69,1	94,7	0,856	44,7	65,2	53
	Mo, mg/kg	484	458	98,6	355	250	391
	Ni, mg/kg	3,55	8,07	0,982	4,13	3,13	5,84
	Pb, mg/kg	7,24	110	2,65	63,9	23,7	92,9
	Sb, mg/kg	177	123	5,45	229	731	49,6
	V, mg/kg	5,55	9,59	1,96	8,22	11,40	5,88
	Zn, mg/kg	159	243	6,41	140	97,8	206

Dane dotyczące składu chemicznego, celem łatwiejszego porównania, zaprezentowano także na Rys. 3 w postaci wykresu słupkowego. W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić, że badane próbki różnią się znacząco składem chemicznym, przy czym dla większości próbek (z wyjątkiem odpadu z odsiarczania) dominują tlenki krzemu i glinu. W przypadku odpadów ze spalania fluidalnego widoczna jest za to znacząca zawartość tlenku wapnia. Dla próbek UPS-ów ze spalania w kotłach pyłowych uwidacznia się także znaczący udział tlenków żelaza. Wpływ sposobu spalania objawia się także w wartościach charakterystycznych temperatur topliwości, które są niższe dla produktów spalania w kotle fluidalnym. W przypadku UPS-ów uzyskiwanych w kotle pyłowym widać większą zawartość węgla, szczególnie w popiele dennym.



Rys. 3. *Porównanie składu chemicznego badanych próbek UPS-ów*

Tabela 2. Charakterystyczne temperatury topliwości badanych próbek UPS-ów

Warunki	***Parametr***	***10 01 01 Żużel***	***10 01 02 Popiół lotny***	***10 01 05 St. odp. z wapn. met. odsiarcz.***	***10 01 24 Piaski ze złóż fluid.***	***10 01 81 Mikro-sfera***	***10 01 82 Popioły lotne fluid.***
Atmosf. utl.	Temp. spiekania, $t_{s(O)}$, °C	1040	950	640	890	n/o	830
	Temp. mięknienia, $t_{A(O)}$, °C	1260	1240	1220	1240		1260
	Temp. topnienia, $t_{B(O)}$, °C	1420	1440	1280	1260		1290
	Temp. płynięcia, $t_{C(O)}$, °C	1440	1460	1390	1270		1310
Atmosf. półred.	Temp. spiekania, $t_{s(Or)}$, °C	930	930	600	830	n/o	790
	Temp. mięknienia, $t_{A(Or)}$, °C	1140	1140	750	1240		1210
	Temp. topnienia, $t_{B(Or)}$, °C	1350	1390	1500	1260		1260
	Temp. płynięcia, $t_{C(Or)}$, °C	1430	1470	1510	1280		1280

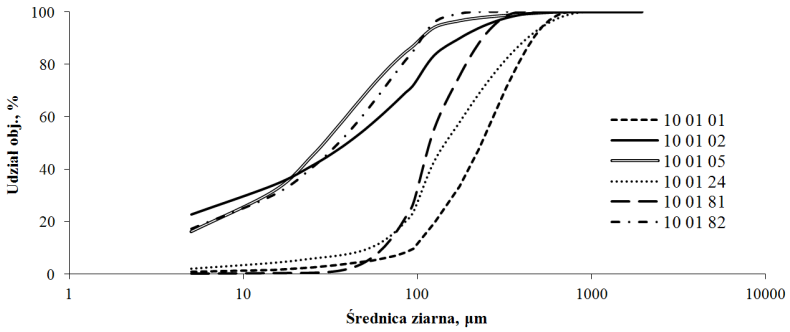
Tabela 3. *Podsumowanie analizy składu fazowego badanych próbek UPS-ów*

Faza	***10 01 01 Żużel***	***10 01 02 Popiół lotny***	***10 01 05 St. odp. z wapn. met. odsiarcz.***	***10 01 24 Piaski ze złóż fluid.***	***10 01 81 Mikro-sfera***	***10 01 82 Popioły lotne fluidalne***
Mullit ($Al_6Si_2O_{13}$)	29	63	-	5	96,5	12
Kwarc (SiO_2)	43	24	-	63	3	27
Halit (NaCl)	-	-	-	-	0,5	-
Anhydryt ($CaSO_4$)	-	-	-	11	-	27
Wapno (CaO)	-	1	-	3	-	9
Kalcyt ($CaCO_3$)	-	-	5	-	-	4
Hematyt (Fe_2O_3)	3	6	-	2	-	8
Mika ($X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH, F)_4$	-	-	-	5	-	6
Albit ($NaAlSi_3O_8$)	-	-	-	-	-	7
Diopsyd ($MgCaSi_2O_6$)	-	4	-	-	-	-
Tlenek magnezu (MgO)	-	2	-	-	-	-
Portlandyt ($Ca(OH)_2$)	-	-	72	-	-	-
Hannebachit ($2CaSO_3 \cdot H_2O$)	-	-	17	-	-	-
Bassanit ($CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$)	-	-	3	-	-	-
Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	-	-	3	-	-	-
Sylwin (KCl)	4	-	-	-	-	-
Anortyt ($Ca(Al_2Si_2O_8)$)	21	-	-	10	-	-
Magnetyt (Fe_3O_4)	-	-	-	1	-	-

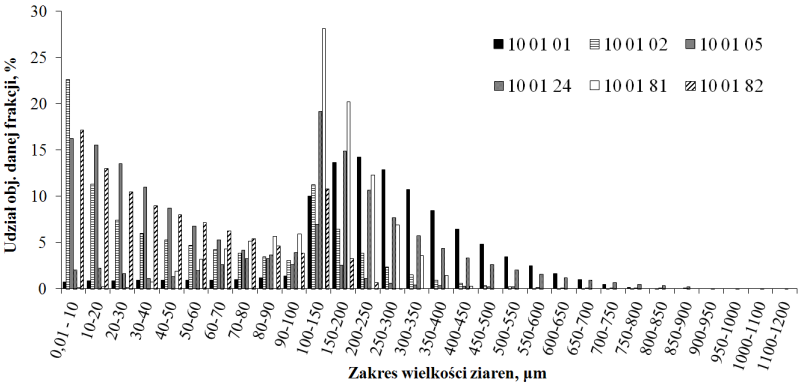
gdzie: X = K, Na, Ca lub rzadziej Ba, Rb, Cs; Y = Al, Mg, Fe lub rzadziej Mn, Cr, Ti, Li; Z = głównie Si i Al.

Pełny obraz składu mineralnego określono w oparciu o proszkową dyfrakcję rentgenowską XRD. Podsumowanie wyników analiz składu fazowego uzyskanego w oparciu o proszkową dyfrakcję rentgenowską XRD prezentuje Tabela 3. Uzyskane wyniki pośrednio zgadzają się z wynikami ze składu chemicznego określonego przy pomocy dyfrakcji fluorescencyjnej. Za wyjątkiem stałych odpadów z odsiarczania z grupy 10 01 05 w każdej z próbek można znaleźć zarówno glinokrzemian mullit, jak i kwarc. Zawartość tych faz jest ściśle uzależniona od warunków spalania i można stwierdzić, że maleje wraz z temperaturą tego procesu lub/i właściwościami paliwa, gdyż na ogół węgle o niższym stopniu metamorfizmu zawierają więcej faz zawierających metale alkaliczne. W przypadku próbek odpadów dennych (10 01 01 i 10 01 24) pojawiają się fazy, które najprawdopodobniej pochodzą od niespalonego węgla, jak np. anortyt. Z kolei fazy takie jak anhydryt, wolne wapno, czy mika towarzyszą tylko produktom spalania fluidalnego.

Badane próbki poddano także analizom rozkładu ziarnowego przy pomocy dyfrakcji laserowej na mokro. Wielkość ziaren (miałkość) danej próbki bardzo często decyduje o ich zastosowaniu w procesie szczelinowania. Pożądane są ziarna w zakresie powyżej 140 Mesh (100 μm), a najpopularniejsze frakcje mieszczą się w granicach 20/40, 30/50 i 40/70 Mesh, które stanowią odpowiednio ziarna o średnicy w zakresach 420-840 μm, 300-600 μm i 212-140 μm. Skumulowane krzywe rozkładu wielkości cząstek dla badanych 6 próbek ubocznych produktów spalania w zakresie wielkości ziaren od 0,01 do 100 μm zaprezentowano na Rys. 4. Te same dane zaprezentowano w postaci histogramu dla 30 frakcji ziarnowych, co przedstawia Rys. 5. W oparciu o uzyskane wyniki można podzielić badane próbki na 2 grupy, w których dominują ziarna poniżej lub powyżej 100 μm. Do pierwszej grupy należą popioły lotne z grup 10 01 02 i 10 01 82 oraz stałe odpady z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (10 01 05), natomiast do grupy drugiej należą żużle 10 01 01, piaski ze złóż fluidalnych 10 01 24 i mikrosfery z popiołów lotnych 10 01 81. Oznacza to, że UPS-y z grupy pierwszej wymagają granulacji, przed ich zastosowaniem jako proppanty, natomiast próbki w grupie drugiej mogą być zastosowane bezpośrednio, o ile spełniają inne wymagania określone normą PN-EN ISO 13503-2:2010.



Rys. 4. *Skumulowane krzywe ziarnowe badanych próbek ubocznych produktów spalania*



Rys. 5. *Rozkład uziarnienia badanych próbek ubocznych produktów spalania*

W Tabeli 4 przedstawiono wartości średniej średnicy cząstek każdej z badanych próbek ubocznych produktów spalania z uwzględnieniem wielkości populacji wziętej do analizy. Wyniki wskazują na to, że najbardziej atrakcyjne frakcje ziarnowe znajdują się w odpadach 10 01 01 (żużlach) i 10 01 24 (piaskach ze złóż fluidalnych).

Tabela 4. *Wartości średniej średnicy cząstek odpowiadające 10, 50 i 90% wielkości populacji ziaren*

Opis próbki	***Wartość oznaczona***		
	d(0.1), µm	***d(0.5), µm***	***d(0.9), µm***
10 01 01 Żużel	102.6	258.9	489.4
10 01 02 Popiół lotny	3.6	44.8	201.9
10 01 05 Stałe odpady z wapniowych metod odsiarczania	6.2	34.0	114.8
10 01 24 Piaski ze złóż fluidalnych	58.7	171.6	455.9
10 01 81 Mikrosfera	68.7	139.5	262.6
10 01 82 Popioły lotne fluidalne	5.4	40.3	116.4

Jednym z bardziej kluczowych parametrów materiałów, które mają być wykorzystane jako proppanty jest gęstość. Właściwość tę dla każdej z próbek określono przy pomocy piknometrii helowej, mierząc ich gęstość rzeczywistą. Mówi ona o ciężarze samego materiału i pośrednio o ciężarze płynu szczelinującego, którego zatłacza się głęboko pod ziemię pod dużym ciśnieniem. Bardzo często proppanty optymalizuje się pod kątem stosunku ich gęstości i wytrzymałości mechanicznej, by uzyskać jak najlepszą ekonomikę procesu szczelinowania (wydajność pomp i lepkość płynów). Badane próbki są oceniane względem komercyjnie wykorzystywanych proppantów, dla których przyjmuje się wartości gęstości poniżej 2,65 g/cm^3 dla piasku i 3,65-4 g/cm^3 dla spiekanego boksytu. Wszystkie próbki wykazują gęstość poniżej 3 g/cm^3, a w przypadku mikrosfery obserwuje się gęstość poniżej 1 g/cm^3, co wskazuje na to, że bez specjalnych dodatków nie będzie można wytworzyć z jej udziałem płynu szczelinującego, gdyż będzie pływać po powierzchni lustra wody.

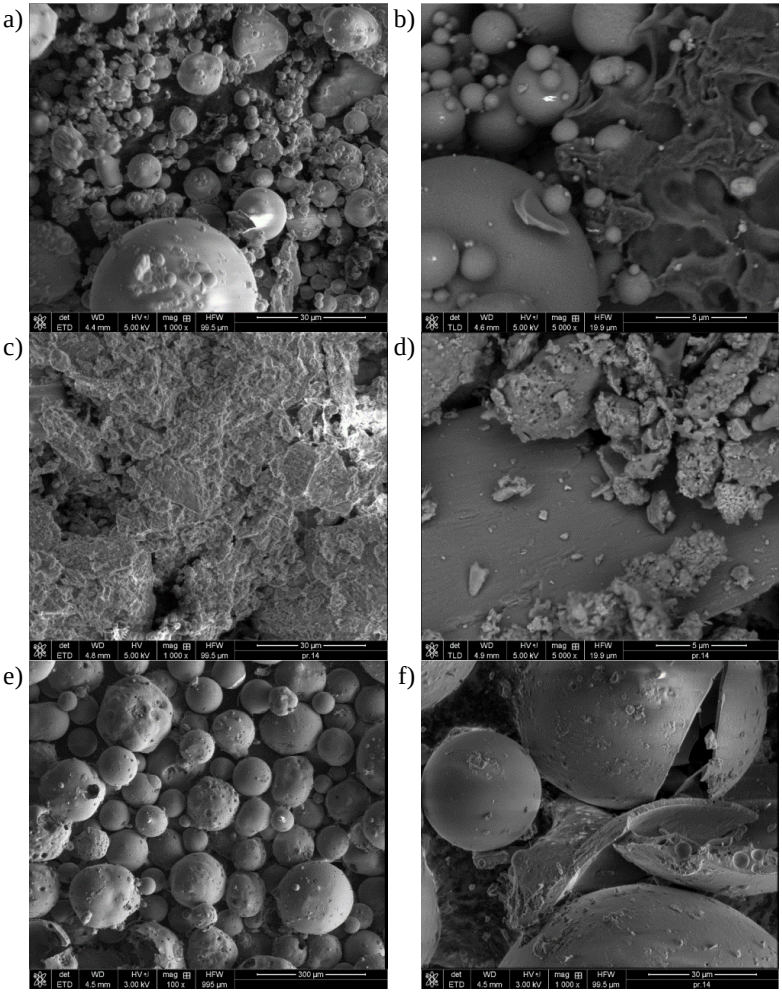
Tabela 5. *Wartości gęstości rzeczywistej badanej próbki popiołu lotnego i jej dwóch frakcji ziarnowych*

Parametr	***10 01 01 Żużel***	***10 01 02 Popiół lotny***	***10 01 05 St. odp. z wapn. met. odsiarcz.***	***10 01 24 Piaski ze złóż fluid.***	***10 01 81 Mikro-sfera***	***10 01 82 Popioły lotne fluidal-ne***
Gęstość rzeczywista, g/cm^3	2,145	2,191	2,315	2,720	0,754	2,650

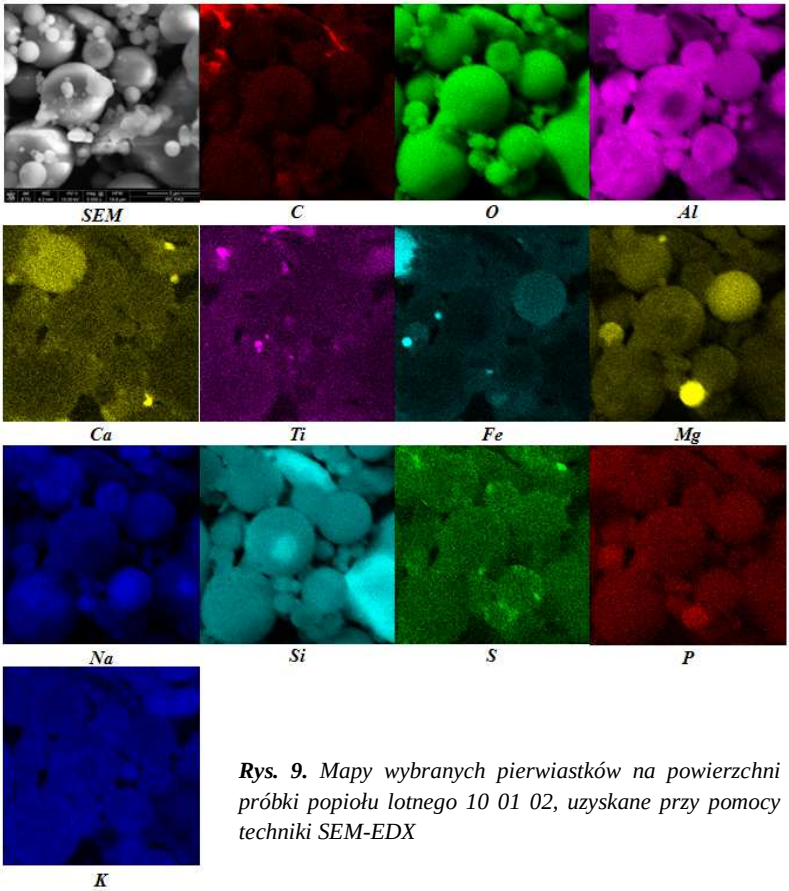
Kolejną pożądaną właściwością proppantów jest kulisty kształt. Współczynnik kulistości i sferyczności przy zachowaniu wąskiego zakresu wymiaru cząstek zapewnia dużą przepuszczalność poprzez objętość materiału w szczelinie. W efekcie gaz swobodnie przepływa pomiędzy wolnymi przestrzeniami, wynikającymi z małej powierzchni stykania się cząstek kulistych. Normalnie kulistość określa się przy pomocy tzw. wykresu Krumbeina w oparciu o pomiary wymiarów cząstek dla reprezentatywnej ilości ziaren. Mikrostrukturę ziaren określono dla 3 próbek przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Do badań wytypowano próbki popiołu lotnego 10 01 02, popiołu lotnego fluidalnego 10 01 82 i mikrosfery 10 01 81. Ich mikrofotografie przedstawiono na Rys. odpowiednio 6a-b), c-d) oraz e-f).

Mikrostruktura powierzchni ziaren wytypowanych próbek wskazuje na duże różnice w budowie tych materiałów. Zarówno próbki popiołów lotnych, jak i mikrosfer wykazują pożądany, kulisty kształt. W przypadku próbki mikrosfery widać, że jest ona wewnątrz pusta, a cienkie ściany są wielkości kilku μm. Popioły fluidalne charakteryzują się bardzo nieregularną, warstwowo-płatkową budową struktury bez widocznych większych ziaren o kulistym kształcie. Małe porowate ziarna, na powierzchni których znajdują się niewielkie formy krystaliczne, uwidaczniają się dopiero przy dużym zbliżeniu. W oparciu o te obserwacje można stwierdzić, że zarówno ziarna popiołów lotnych, jak i cząstki mikrosfer posiadają pożądaną sferyczność i krągłość wynoszącą ok. 0,8. W przypadku próbki popiołów lotnych fluidalnych cząstki będą wykazywały sferyczność na poziomie ok. 0,2 - co mówi o bardzo nieregularnym ich kształcie, natomiast zaokrąglone krawędzie pozwalają oszacować krągłość materiału na wartość ok. 0,4.

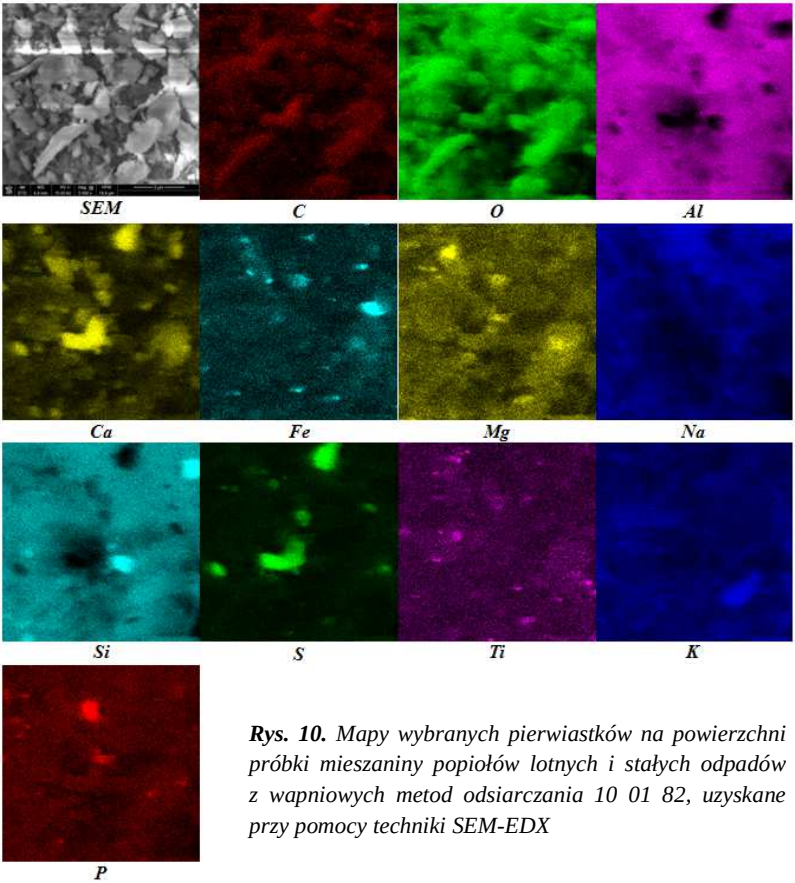
Te same próbki UPS-ów poddano także tzw. mappingowi dominujących pierwiastków na powierzchni przy pomocy techniki dyfrakcji rentgenowskiej z dyspersją energii (SEM-EDX), chcąc uzyskać informację na temat rozproszenia pierwiastków na powierzchni. Mapy wybranych pierwiastków przedstawiono na Rys. 9-11 odpowiednio dla próbki popiołu lotnego 10 01 02, popiołu lotnego fluidalnego 10 01 82 i mikrosfery 10 01 81.



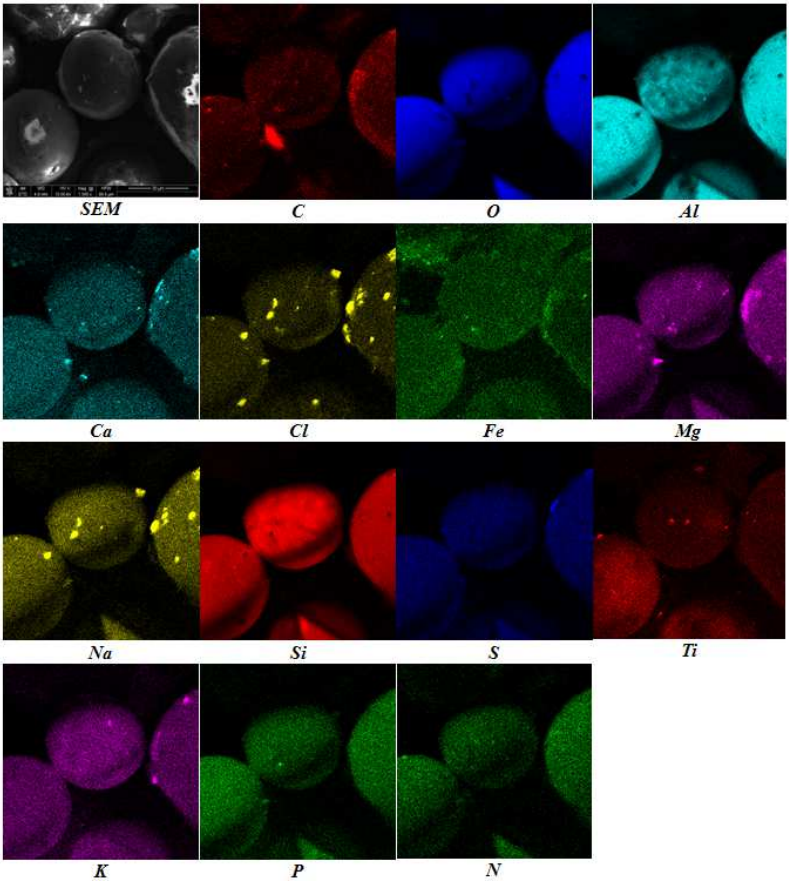
Rys.6. *Zdjęcia mikrostruktury uzyskane przy pomocy mikroskopu elektronowego dla wybranych próbek UPS-ów: popiołu lotnego 10 01 02 (a-b), mieszaniny popiołów lotnych i stałych odpadów z wapniowych metod odsiarczania 10 01 82 (c-d) oraz mikrosfery (e-f)*



Rys. 9. *Mapy wybranych pierwiastków na powierzchni próbki popiołu lotnego 10 01 02, uzyskane przy pomocy techniki SEM-EDX*



Rys. 10. *Mapy wybranych pierwiastków na powierzchni próbki mieszaniny popiołów lotnych i stałych odpadów z wapniowych metod odsiarczania 10 01 82, uzyskane przy pomocy techniki SEM-EDX*



Rys. 11. *Mapy wybranych pierwiastków na powierzchni próbki mikrosfery 10 01 81, uzyskane przy pomocy techniki SEM-EDX*

Zamieszczone powyżej mapy dominujących pierwiastków ujawniły występowanie niejednorodnego składu chemicznego na powierzchni. W przypadku próbki popiołu lotnego 10 01 02 widać, że niektóre ziarna posiadają znaczące zawartości np. wapnia, żelaza lub magnezu. Pojawia się także kilka obszarów, w których występuje więcej krzemu, aniżeli glinu, stąd można założyć, że są to obszary bogate jedynie w kwarc. Dla próbki popiołu fluidalnego widać podobne relacje. Dla tej próbki wyraźnie obserwowane są także obszary zwiększonego stężenia pierwiastka wapnia

i siarki, tworzących razem najprawdopodobniej siarczany wapnia. Widać także niewielkie obszaru zwiększonej zawartości pierwiastków takich jak Fe, Mg, Ti i P. Można zauważyć także niewielkie obszary zmniejszonego stężenia glinu, a zwiększonego krzemu. Także i w tym przypadku można wnioskować o występowaniu w tych miejscach kwarcu, zidentyfikowanego także przy pomocy XRD. W przypadku próbki mikrosfery widać natomiast dość jednorodny rozkład pierwiastków. Wyróżniają się niewielkie obszary, w których znajduję się pojedyncze kryształy halitu – NaCl, ale także związków tworzonych przez Mg, Ca i Ti (prawdopodobnie domieszki szkliw o tym składzie). Równomiernie rozmieszczone na całej powierzchni mikrosfer jest natomiast żelazo, co może wskazywać na ich lepszą wytrzymałość mechaniczną.

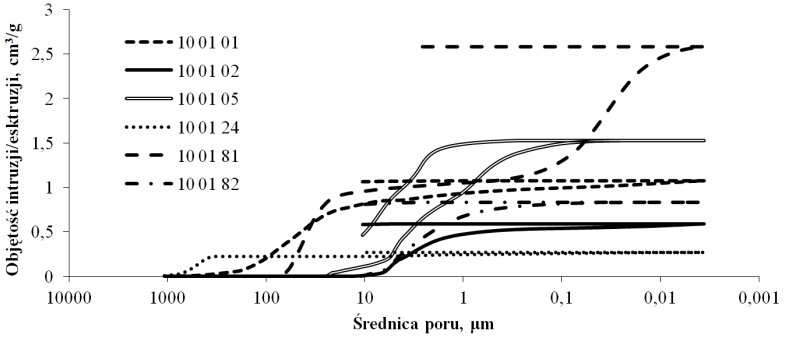
Te same próbki, w zakresie charakterystyki struktury porowatej z wykorzystaniem sorpcji fizycznej i porozymetrii rtęciowej. Badania struktury porowatej UPS-ów określono przy pomocy dwóch technik pozwalających na określenie bardzo szerokiego zakresu wielkości porów. W pierwszej kolejności wykonano badania przy zastosowaniu intruzji rtęci w zakresie od głębokiej próżni do ciśnienia zwiększonego do 414 MPa. Badania te pozwalają, by poza charakterystyką porów, określić także przepuszczalność i krętość porów. Ma to na celu pozwolić określić możliwości transportu gazu poprzez strukturę porowatą materiału.

Porozymetria rtęciowa pozwala na określenie wybranych właściwości struktury porowatej dla mezo- i makroporów, przy czym ze względu na możliwości techniczne aparatury, makropory stanowią prawie 99% zakresu pomiarowego. W wyniku analizy otrzymuje się przede wszystkim krzywe intruzji rtęci, które dla badanych próbek przedstawiono na Rys. 12, zależność ta jest następnie wykorzystywana do określenia rozkładu objętości (Rys. 13) i powierzchni właściwej porów.

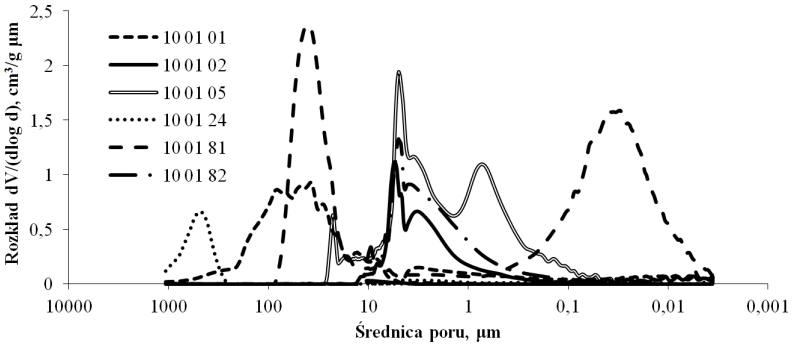
W oparciu o otrzymane krzywe intruzji rtęci można stwierdzić, że parametry struktury porowatej w zakresie mezo- i makroporów dla badanych próbek znacząco się różnią. W przypadku próbek 10 01 24, 10 01 01 i 10 01 81 (posiadających największe ziarna) obserwuje się również występowanie porów o największych średnicach. Dla próbki piasków ze złóż fluidalnych 10 01 24 obserwuje się intruzję już dla zakresu wielkości porów od 1000 do 300 μm, a przypadku próbki mikrosfer widoczne są pory już o średnicy poniżej 80 μm. W przypadku próbki piasków ze złóż fluidalnych odznacza się występowanie dwóch obszarów intruzji – w zakresie od ok. 1000 do 400 μm (stanowiącego ponad 95% całkowitej intruzji) oraz w zakresie od 50 do 0,1 μm przy czym objętości tych najmniejszych porów, jak oznaczono po analizie krzywej intruzji, są bardzo niewielkie. Dla tej próbki obserwuje się w rezultacie najniższą skumulowaną intruzję i powierzchnię właściwą. W przypadku próbki żużla 10 01 01 także widać dwa quasiliniowe

fragmenty krzywej, pierwszy związany z intruzją w zakresie od 1000 do ok. 5 μm oraz drugi – z mniej intensywnym wzrostem w zakresie od 5 do 0,5 μm. Stosunkowo niewielka intruzja zaobserwowana dla porów najmniejszych objawia się w efekcie powierzchnią właściwą rzędu ok. 30 m^2/g. W przypadku mikrosfery (10 01 81) widać występowanie bardzo dużej intruzji, szczególnie dla porów poniżej 0,1 μm. Dla tej próbki uwidaczniają się 3 quasi-liniowe fragmenty krzywej, oddzielające pory o wielkości 80-20, 20-1 i 1-0,003 μm. Ostatni obszar intruzji obserwowany dla porów najmniejszych i jest najprawdopodobniej związany z otwieraniem się porów wcześniej zamkniętych w wyniku oddziaływania wysokiego ciśnienia. Dla tej próbki wyznaczono tym samym najwyższą powierzchnię właściwą, rzędu 250 m^2/g. Znaczącą intruzję zidentyfikowano także dla próbki stałych odpadów z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (10 01 05), w tym przypadku dominuje intruzja w zakresie średnic porów od 25 do 0,5 μm. Wyznaczona powierzchnia właściwa wynosi ok. 10 m^2/g. Dla pozostałych próbek, popiołów lotnych 10 01 02 i popiołów lotnych fluidalnych 10 01 82, zidentyfikowano duże podobieństwo w przebiegu krzywych zarówno intruzji, jak i ekstruzji. Przy czym dla próbki popiołów fluidalnych uwidoczniono większa intruzję w zakresie od 11 do 0,05 μm. Próbka popiołów fluidalnych wykazuje stosunkowo niską powierzchnię właściwą porów (4 m^2/g), w przeciwieństwie do próbki popiołów lotnych z grupy 10 01 02 – tu wyznaczona powierzchnia właściwa wynosi 20 m^2/g.

W Tabeli 6 przedstawiono podsumowanie wyników uzyskanych w oparciu o wyznaczone krzywe intruzji rtęci. Wyniki te potwierdzają zróżnicowanie w charakterze struktury porowatej badanych próbek. Największą wartość porowatości mają próbki stałych odpadów z wapniowych metod odsiarczania (ponad 72%) i popioły lotne fluidalne (61%), a najniższą piaski ze złóż fluidalnych i mikrosfery (ok. 18%). Wyniki te oddziałują w efekcie na wyznaczone wartości przepuszczalności materiału i mogą także przyczyniać się do niskiej wytrzymałości mechanicznej badanych próbek. Z punktu widzenia bezpośredniego zastosowania UPS-ów jako proppanty, gaz mógłby najłatwiej dyfundować poprzez strukturę porowatą popiołów lotnych z grupy 10 01 82, a najtrudniej przez ziarna mikrosfer.



Rys.12. *Krzywe intruzji i ekstruzji rtęci dla badanych próbek UPS-ów*



Rys.13. *Krzywe rozkładu logarytmicznego objętości porów dla badanych próbek UPS-ów*

Tabela 6. Wybrane parametry struktury porowatej uzyskane w wyniku analizy krzywej intruzji rtęci dla badanych próbek ubocznych produktów spalania

Parametr	***10 01 01 Żużel***	***10 01 02 Popiół lotny***	***10 01 05 St. odp. z wapn. met. odsiarcz.***	***10 01 24 Piaski ze złóż fluid.***	***10 01 81 Mikro-sfera***	***10 01 82 Popioły lotne fluidal-ne***
Całkowita objętość intruzji (objętość porów), cm^3/g	1,077	0,591	1,525	0,267	2,580	0,836
Skumulowana powierzchnia właściwa porów, m^2/g	29,52	21,13	9,40	2,78	247,44	4,00
Mediana średnicy porów, μm	40,96	3,20	1,90	484,52	0,11	3,03
Dominanta średnicy, μm	25	1	0,5	450	0,01	1
Gęstość pozorna wg porozymetrii rtęciowej (zakres porów od 1060 do 0.003 μm), g/cm^3	1,452	1,250	0,643	2,222	0,617	1,030
Porowatość na podstawie piknometrii helowej i porozymetrii rtęciowej (zakres porów od 1060 do 0,0001 μm), %	32,31	43,0	72,2	18,3	18,2	61,1
Współczynnik krętości porów, τ, -	0,46	28,13	1,30	1,56	10 643,91	1,26
Współczynnik przepuszczalności uwzględniający wpływ krętości porów, k_t, nm^2	0,4495	0,0021	1,98	0,325	0	2,98

Dodatkowo przeprowadzono analizę struktury porowatej przy pomocy sorpcji fizycznej, w celu odpowiedzi na pytanie, czy obecne są mikropory, które mogłyby wpływać na dyfuzję gazu poprzez strukturę porowatą i zatrzymywać część gazu na drodze adsorpcji węglowodorów. Zastosowany adsorbat i warunki analizy pozwalają rozszerzyć badany zakres wielkości porów pory o średnicach najmniejszych, czyli mezo- i mikropory. Krzywe ad- i desorpcji par azotu w temperaturze 77 K przedstawiono na Rys. 14.

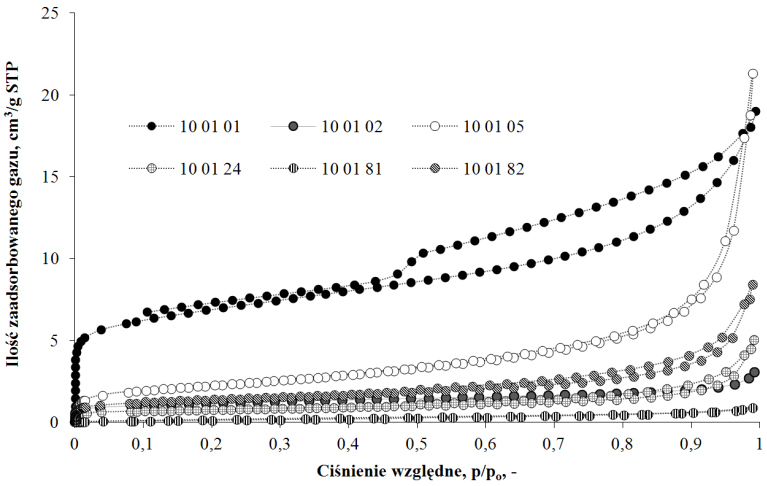
Badane próbki różnią się w kształcie izoterm adsorpcji i desorpcji, niemniej badane próbki można podzielić w zależności od:

- występowania wyraźniej pętli histerezy pomiędzy krzywą ad- i desorpcji (10 01 01, 10 01 82, 10 01 24), które wskazuje na zjawisko kondensacji kapilarnej, a kształt histerezy mówi, że mezopory mają najprawdopodobniej kształt szczelin o regularnych ścianach,
- wyraźnej obecności makroporów poniżej 300 nm (10 01 05, 10 01 82, 10 01 24),
- występowania mikroporów o znaczących objętościach (10 01 01, 10 01 05, 10 01 82).

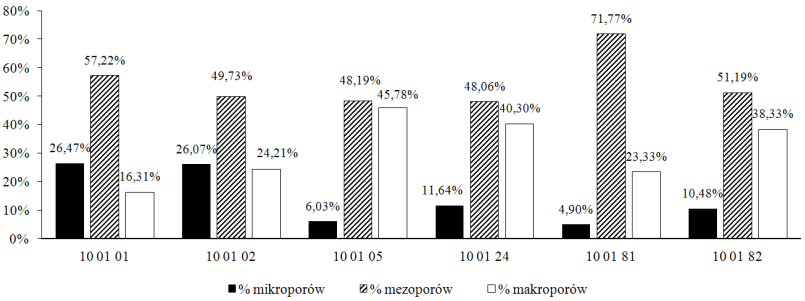
Najmniejszą adsorpcję w przeciwieństwie do krzywych intruzji rtęci, wyznaczono dla próbki mikrosfer (10 01 81), natomiast największą dla próbki żużla (10 01 01) i stałych odpadów z wapniowych metod odsiarczania (10 01 05).

Wyznaczone w oparciu o analizę krzywej adsorpcji parametry struktury dla każdej z próbek zawarto w Tabeli 7, gdzie znajdują się także wartości objętości poszczególnych typów porów, tj. mikro-, mezo- i makroporów poniżej 300 nm. Wyniki te przedstawiono w postaci wykresu słupkowego zaprezentowanego na Rys. 15. Wyniki wskazują, że dla każdej próbki dominują pory o średnicach w zakresie od 2 do 50 nm, czyli mezopory. Szczególnie widoczne jest to dla próbki mikrosfery 10 01 81, gdzie mezopory stanowią powyżej 70% całkowitej objętości porów. W przypadku pozostałych próbek mezopory stanowią ok. 50% całkowitej objętości porów w badanym zakresie. Najmniejszy udział mikroporów z kolei wyznaczono dla próbki mikrosfer (10 01 81) i stałych odpadów z wapniowych metod odsiarczania (10 01 05), a największy (ponad 25%) dla próbki UPS-ów z kotłów pyłowych, czyli 10 01 01 i 10 01 02. Próbka odpadu z odsiarczania (10 01 05) cechuje się z kolei największym udziałem makroporów.

Obliczone z zastosowaniem normy ISO 9277:2010 wartości powierzchni właściwej BET wskazują, że próbki nie charakteryzują się wartościami powierzchni właściwej odpowiednio wysokie by mogły być traktowane jako adsorbenty i oddziaływać w znaczący sposób na przepływ węglowodorów w trakcie zabiegów szczelinowania.



Rys. 14. *Krzywe adsorpcji i desorpcji par N_2 w 77 K dla badanych próbek UPS-ów*



Rys. 15. *Udział poszczególnych typów porów dla badanych próbek UPS-ów dla zakresu wielkości porów mierzalnych przy pomocy sorpcji fizycznej N_2 w 77 K*

Tabela 7. Charakterystyka struktury porowatej badanych próbek UPS-ów wyznaczone w oparciu o izotermę adsorpcji N_2 w 77 K

Parametr	***10 01 01 Żużel***	***10 01 02 Popiół lotny***	***10 01 05 St. odp. z wapn. met. odsiarcz.***	***10 01 24 Piaski ze złóż fluid.***	***10 01 81 Mikro-sfera***	***10 01 82 Popioły lotne fluidal-ne***
Obj. mikroporów (p/p_o = 0.01), cm^3/g	0,0078	0,0012	0,0020	0,0008	0,0001	0,0014
Obj. mezoporów (z różnicy $V_{p/po=0.96} - V_{p/po=0.01}$), cm^3/g	0,0169	0,0024	0,0160	0,0035	0,0010	0,0067
Objętość makroporów <300 nm, (z różnicy $V_T - V_{p/po=0.96}$), cm^3/g	0,0048	0,0011	0,0152	0,0029	0,0003	0,0050
Całkowita obj. porów (p/p_o=0.9927 = 260 nm), cm^3/g	0,0295	0,0047	0,0331	0,0073	0,0014	0,0131
Powierzchnia właściwa S_{BET}, m^2/g	24,80	4,19	8,09	2,80	0,84	4,84

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zastosowanie proppantów jest kluczowe w procesie wydobycia gazu ze złóż niekonwencjonalnych. Ich wykorzystanie jest kluczowe w świetle posiadanych w Polsce zasobów i planów eksploatacji łupków gazonośnych. Podjęcie szerokich badań nad możliwościami wykorzystania ubocznych produktów spalania jako lub do wytwarzania proppantów stosowanych w przemyśle wydobycia gazu łupkowego w warunkach polskich stwarzają szansę docelowego opracowania technologii w tym zakresie. Co więcej, rozwój badań w kierunku wykorzystania ubocznych produktów spalania w celach gospodarczych, zwłaszcza w celu pozyskiwania nośników energii

cechujących się korzystniejszym wpływem na środowisko stanowić może kolejny krok na drodze do osiągnięcia „bezodpadowej energetyki węglowej” i przyczynia się do wprowadzenia w życie tzw. gospodarki o obiegu zamkniętym.

Przeprowadzono szczegółowe badania w celu oceny możliwości zagospodarowania ubocznych produktów spalania jako proppantów w procesie szczelinowania hydraulicznego. Szczegółowo scharakteryzowano 6 próbek różnych ubocznych produktów spalania. Spośród tych próbek wyróżnia się stały odpad z wapniowych metod odsiarczania, który poddano badaniom w pełnym zakresie, jednak jego przeznaczeniem jest analiza pod kątem wytwarzania proppantów na drodze spiekania zbyt miałkich próbek aniżeli bezpośrednie zastosowanie jako proppant. Szczegółowa charakterystyka zakładała określenie składu chemicznego i fazowego, interpretację mikrostruktury, rozkładu uziarnienia oraz gęstości rzeczywistej i była podyktowana zakresem normy ISO 13503-2. Dodatkowo badania uzupełniono o analizę struktury porowatej przy pomocy sorpcji fizycznej i porozymetrii rtęciowej, chcąc ocenić możliwości sorpcyjne i przepuszczalność badanych próbek. Z punktu widzenia bezpośredniego zastosowania jako proppant odpowiednie uziarnienie wykazują 3 badane próbki UPS-ów – żużel, piaski ze złóż fluidalnych i mikrosfera. Tę ostatnią próbkę eliminują: zbyt niska gęstość rzeczywista i ujawniona w wyniku analizy porozymetrycznej – niska wytrzymałość mechaniczna. Obie próbki popiołów lotnych charakteryzowały się zbyt dużym rozdrobnieniem i próbki te powinny zostać wykorzystane do badania wytwarzania proppantów poprzez granulację i spiekanie. Z uzyskanych rezultatów wynika także konieczność podjęcia dalszych badań w zakresie innych materiałów pochodzących z procesu spalania paliw stałych (do badanej grupy dodać jeszcze UPS-y ze spalania i współspalania biomasy) – badania te zostaną rozpoczęte w najbliższym czasie.

LITERATURA

[1]. GUS Ochrona środowiska 2010
[2]. GUS Ochrona środowiska 2011
[3]. GUS Ochrona środowiska 2012
[4]. GUS Ochrona środowiska 2013
[5]. GUS Ochrona środowiska 2014
[6]. GUS Ochrona środowiska 2015
[7]. A.I. Snegirev i in. Refract. Ind. Ceram. 1998, 39, 372
[8]. M. Tomaszewicz, J. Zuwała. Popioły z Energetyki 2015, 211-227

PROPERTIES OF COAL COMBUSTION BY-PRODUCTS IN TERMS OF THEIR APPLICATION AS PROPPANTS FOR SHALE GAS RECOVERY

ABSTRACT

A thorough studies have been conducted in order to assess the possibilities of utilization of coal combustion by-products thorough use as proppants during hydraulic fracturing operations. Six solid residues for combustion process have been characterized, namely fly ash PC boiler, fly ash from fluidized boiler, FGD solid residue, sands from fluidized beds, slag and cenospheres. Chemical and phase composition, microstructure characteristics, particle size distribution and density were determined for the above-mentioned samples, guided by the scope of the ISO 13503-2 standard. Additionally, the studies were expanded by investigating the porous structure characteristics using the physical adsorption and mercury intrusion porosimetry techniques to gain information regarding sorption capacities and permeability features of the samples. Assuming direct use as proppants, the appropriate particle size distribution was found for three CCP samples, explicitly boiler slag, fluidized bed sands and cenospheres. The latter sample was screened out owing to its low density and poor strength found after mercury intrusion tests. Both fly ash samples were found to have significant fineness and, consequently, the samples should be used for further studies on proppant manufacturing by granulation and sintering.