

2

ROZWÓJ TECHNOLOGII MAGNETYCZNYCH W WYDOBYCIU GAZU ŁUPKOWEGO

2.1 WSTĘP

Rozwój gospodarczy był zawsze ściśle związany z dostępnością surowców. Choć w XXI wieku znaczenie wielu tradycyjnych surowców mineralnych znacznie zmalało lub uległo zmianie, to nadal wiele z nich, zwłaszcza surowce energetyczne, są ciągle uważane za najważniejsze m.in. ze względu na bezpieczeństwo i niezależność energetyczną. W związku z tym nadal trwają poszukiwania nowych złóż surowców i intensywnie rozwijane są metody eksploatacji znanych złóż. Dodatkowo, trwają prace nad zwiększeniem efektywności wydobywania, między innymi ograniczenie kosztowności górnictwa. Poszukuje się także nowych, nieeksploatowanych dotąd rodzajów złóż surowców energetycznych. Wśród nich poważne nadzieje pokładane są w łupkach gazonośnych, stanowiących niekonwencjonalne źródło gazu ziemnego, które już obecnie ma duży wpływ na bilans energetyczny wielu krajów na świecie.

2.2 WYBRANE ZAGADNIENIA W POSZUKIWANIACH I EKSPLOATACJI GAZU ŁUPKOWEGO

Gaz pozyskiwany z łupków (gaz łupkowy) to gaz ziemny występujący w skałach macierzystych – łupkach gazonośnych. Pierwsze próby wydobywania gazu z łupków podejmowano już w XIX wieku, jednak ze względu na niewielką przepuszczalność skał, niewystarczającą do zapewnienia przepływu gazu do odwiertu, nie udało się wykorzystać tego źródła gazu. Przemysłowa technologia wydobywania opracowana została w latach 80. XX wieku, natomiast wydobywanie na dużą skalę ma miejsce w USA od lat 90. XX wieku [9, 18].

Pozyskiwanie gazu ze skały o niskiej przepuszczalności wymaga jej perforacji. Dlatego początkowo gaz łupkowy produkowany był z łupków posiadających naturalne szczeliny. W ciągu ostatnich dwudziestu lat opracowano technologię kruszenia hydraulicznego, w celu stworzenia sztucznych pęknięć w okolicy odwiertów. Dla szybów łupkowych często stosuje się otwory kierunkowe, o długości odgałęzień do około 3 km, w celu maksymalizacji powierzchni obsługiwanej przez odwiert. Łupki zawierające ekonomiczne ilości gazu mają wiele wspólnych cech. Są one bogate w materiał organiczny i są zwykle skałami macierzystymi ropy naftowej, w których wysoka

temperatura oraz ciśnienie doprowadziły do konwersji ropy naftowej w gaz ziemny. Zwykle są one także wystarczająco kruche i twarde, aby po szczelinowaniu pozostawać otwarte. W niektórych obszarach, najbardziej produktywnie są łupki charakteryzujące się wysoką emisją promieniowania gamma, dlatego że jego ilość związana jest z wysoką zawartością węgla [9].

Eksploatacja złóż tego typu staje się coraz poważniejszym źródłem gazu ziemnego w Stanach Zjednoczonych w ostatnim dwudziestolecie. Obfite zasoby tego gazu znajdują się w Kanadzie, Europie, Chinach, Algierii czy Stanach Zjednoczonych [1]. Wśród krajów europejskich Polska jest pionierem w dziedzinie projektów poszukiwawczych tego surowca.

Kluczową rolę w rozpoznaniu struktury basenów sedymentacyjnych, którego częścią są formacje łupkowe, odgrywają badania sejsmiczne [6]. Polegają one na wzbudzaniu fali sejsmicznej rozchodzącej się w głąb ziemi i jej rejestracji po powrocie na powierzchnię terenu. Fala sejsmiczna, podczas swojej penetracji w głąb ziemi, odbija się od granic w górotworze, które rozdzielają ośrodki o różnej gęstości i prędkości rozchodzenia się fali. Na takich granicach fala załamuje się i częściowo odbija, pokonując drogę powrotną na powierzchnię terenu. Sygnał odbierany jest z wykorzystaniem geofonów. Metoda sejsmiczna pozwala na zobrazowanie budowy geologicznej, jednocześnie będąc prawie bezinwazyjną dla środowiska naturalnego.

Uzupełnieniem dla analizy sejsmicznej jest zastosowanie metody magnetotellurycznej [34]. Metoda ta polega na pomiarach naturalnego, zmiennego pola elektromagnetycznego na powierzchni Ziemi, w celu wyznaczenia rozkładu oporności w ośrodku geologicznym. Określenie oporności możliwe jest w przedziale głębokości od kilkudziesięciu metrów do kilkudziesięciu kilometrów. Metoda ta umożliwia określanie warstw, których rozpoznanie metodami sejsmicznymi jest niewystarczające [28], zwłaszcza podczas opisu warstw zalegających pod utworami silnie ekranującymi energię fali sejsmicznej. Metoda ta przydatna jest szczególnie na obszarach o skomplikowanej budowie geologicznej. Istnieje wiele metod analizy rozkładu geometrii spękań. Należą do nich m.in. metody geostatystyczne [32, 33].

W wydobywaniu gazu łupkowego zasadniczym procesem jest szczelinowanie (kruszenie) hydrauliczne. Jest to proces technologiczny mający na celu zwiększenie wydajności odwiertu. Proces ten przeprowadza się poprzez wpompowywanie do odwiertu płynu szczelinującego (mieszaniny wody z dodatkami chemicznymi i piaskiem) pod wysokim ciśnieniem w celu wytworzenia, utrzymania lub powiększenia szczelin w skałach. Proces ten jest wykorzystywany np. do pozyskiwania gazu ziemnego z łupków, ropy naftowej lub uranu w postaci roztworu. Metoda szczelinowania po raz pierwszy została wypróbowana przy wydobywaniu gazu w roku 1947 w Stanach Zjednoczonych. W Polsce proces szczelinowania stosowany jest w złożach konwencjonalnych od lat 60 XX wieku.

Konwencjonalna metoda szczelinowania hydraulicznego opiera się na wtłoczeniu do odwiertu płynu szczelinującego. Typowy płyn szczelinujący w 98-99,5% składa się z wody i piasku kwarcowego (proppantu). Woda używana w procesie szczelinowania

hydraulicznego może być pozyskiwana zarówno ze źródeł naziemnych jak i podziemnych, przy czym jest ona niezbędna tylko przez krótki okres wydobywania. Objętość wody potrzebnej do przeprowadzenia procesu szczelinowania zależy przede wszystkim od głębokości odwiertu. Pozostałe 0,5-2% składu płynu stanowią dodatki chemiczne, usprawniające proces szczelinowania. W ich skład wchodzi między innymi substancje: zapobiegające pęcznieniu iltów (np. chlorowodorek dietyloaminy, chlorek sodu, potasu lub choliny), zapobiegające korozji rur w odwiercie (np. izopropanol, metanol, chlorobenzen), zapobiegające osiadaniu kamienia (np. glikol etylenowy), zapobiegające się wytrącaniu tlenków metali (np. kwas cytrynowy), umożliwiające wytworzenie zawiesiny piasku w wodzie (np. guma guar, hemiceluloza), umożliwiające późniejsze rozbitcie środków żelujących, odpowiedzialnych za utworzenie zawiesiny piasku w wodzie (np. nadsiarczan amonu), umożliwiające utrzymanie neutralnego pH; umożliwiające działanie środków żelujących (np. węglan potasu), czyszczące i dezynfekujące szyb odwiertu (np. aldehyd glutarowy, chlorek amonu), utrzymujące właściwą lepkość cieczy przy wzroście temperatury (np. sole boranowe, izopropanol), zmniejszające tarcie (np. destylaty ropy naftowej), kwasy (np. solny).

Zadaniem proppantu jest zapobieganie zamykaniu się szczelin po zmniejszeniu ciśnienia hydraulicznego. Zmniejszona lepkość jest potrzebna do tego, aby czas wpompowywania wody był możliwie krótki. Pęczniące ilt natomiast mogłyby zamykać światło szczelin. Skład chemicznych dodatków płynu do szczelinowania może się różnić w zależności od zastosowanej technologii i właściwości skały, która będzie poddawana zabiegowi szczelinowania.

Prawidłowe przeprowadzenie szczelinowania, prawidłowy dobór składu płynu szczelinującego, ilości i jakości proppantu ma decydujący wpływ na ekonomiczną opłacalność całego przedsięwzięcia i ilość uzyskanego gazu łupkowego [30].

Metoda szczelinowania hydraulicznego budzi wiele kontrowersji. Przeciwnicy stosowania tego procesu wskazują m.in. na ryzyko zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych, a także na konieczność wykorzystywania w procesie dużych ilości słodkiej wody. Z tego powodu w niektórych krajach ograniczono szczelinowania do czasu wykonania dokładniejszych badań. W roku 2011 Francja wprowadziła ustawy zakaz stosowania szczelinowania w celu wydobywania gazu i ropy naftowej.

Z tego względu podejmowane są coraz liczniejsze próby stworzenia metody wydobywania gazu łupkowego, alternatywnej dla szczelinowania hydraulicznego z wykorzystaniem płynu szczelinującego na bazie wody. Wśród alternatyw dla klasycznego szczelinowania hydraulicznego z wykorzystaniem płynu szczelinującego na bazie wody z proppantem rozwijane są [11, 26] szczelinowanie hydrauliczne z wykorzystaniem: dwóch odwiertów (ang. zipper fracturing), kawitacji (ang. cavitation hydrovibration fracturing), dysz hydraulicznych (ang. hydra-jet fracturing), metod egzotermicznych (ang. exothermic hydraulic fracturing), wspomaganie uderzeniem hydraulicznym (ang. hydraulic fracturing enhanced by water pressure blasting), płynów szczelinujących na bazie pian, olejów (LPG), płynów kwasów, alkoholi, emulsji, płynów kriogenicznych (na bazie ciekłego CO₂, N₂, He lub innych), szczelinowanie

pneumatyczne, szczelinowanie dynamiczne z wykorzystaniem: materiałów wybuchowych, zjawisk elektrycznych, pulsującego łuku elektrycznego (ang. pulsed arc electrohydraulic discharges PAED), plazmy (ang. plasma stimulation & fracturing technology PSF), a także inne metody – szczelinowanie kriogeniczne, ogrzewanie górotworu, mechaniczne, mikrobiologiczne.

Intensywne poszukiwania gazu łupkowego w Polsce na szeroką skalę trwają od zaledwie kilku lat, w związku z tym ciągle trwa dyskusja dotycząca zasobności złóż w Polsce, efektywności szczelinowania, opłacalności ekonomicznej itp.

Przykładem realizacji procesu szczelinowania jest odwiert Łebień LE-2H przeprowadzony w dniach 19-28 sierpnia 2011r. Proces realizowano w 13 interwałach w kolejności od końca poziomego odcinka odwiertu do jego początku. Łącznie użyto 17322,6 m³ wody, do której dodano 462,09 m³ dodatków (2,5% objętości) oraz 1271,88 Mg proppantu [19]. Z otworu odebrano 2780,7 m³ płynu zwrotnego.

W lipcu 2013 roku Lane Energy zrealizowało projekt szczelinowania na odwiercie Łebień 2H uzyskując przepływ gazu 8500-11000 m³/dzień. Dla takiego odwiertu minimalna komercyjna wydajność wynosi 20000 m³/dzień. Kolejnym z pomyślnie zrealizowanych szczelinowań hydraulicznych jest odwiert w Lubiewie. Pod koniec kwietnia 2014 Lane Energy, firma której większościami udziałowcem jest koncern ConocoPhillips, zrealizował odwiert Lublewo LEP-1ST1H (Lębork), na głębokość ponad 1512 metrów [35]. Należy dodać, że w związku z dużą niepewnością w szacowaniu zasobności polskich złóż gazu lub warunków ich wydobycia łupkowego pewne firmy zagraniczne wycofały się już z rynku polskiego lub rozważają taką decyzję.

2.3 MATERIAŁY MAGNETYCZNE MAJĄCE POTENCJALNE ZASTOSOWANIE W WYDOBYCIU GAZU ŁUPKOWEGO

Poniżej zostaną naszkicowane wybrane materiały magnetyczne i ich właściwości. Chociaż literatura dotycząca magnetyzmu jest ogromna, dla wygody czytelnika i ze względu na przejrzystość artykułu, autorzy zdecydowali się na krótkie podsumowanie, koncentrując się na materiałach magnetycznych i tych własnościach, które są szczególnie ważne w zastosowaniach geologicznych, w tym przy wydobyciu gazu łupkowego. W niniejszym artykule zostaną przedstawione zagadnienia dotyczące możliwości wydobycia gazu łupkowego.

Istnieje kilka podstawowych typów materiałów magnetycznych. Ze względu na podatność magnetyczną można je podzielić na kilka klas: diamagnetyki ($\chi < 0 \sim -10^{-6}$), paramagnetyki ($\chi > 0 \sim 10^{-6} - 10^{-3}$) i ferromagnetyki ($\chi \gg \sim 10^3$). Pojęcie materiał magnetyczny używa się najczęściej w odniesieniu do materiałów ferromagnetycznych [23]. Właściwości ferromagnetyków [27]: duża wartość względnej przenikalności magnetycznej, nieliniowa zależność indukcji magnetycznej od natężenia pola magnetycznego, nieliniowa zależność namagnesowania od natężenia pola magnetycznego, niejednoznaczność zależności B(H) – pętla histerezy o nieskończonej wielu kształtach, istnienie możliwości trwałego namagnesowania, występowanie magnetostrykcji oraz anizotropii, utrata właściwości ferromagnetycznych powyżej tzw.

temperatury Curie.

Ze względu na swoje właściwości do poszukiwań i eksploatacji surowców mineralnych stosuje się przede wszystkim materiały magnetyczne miękkie. Pożądanymi cechami dobrego materiału magnetycznie miękkiego są [27]: duża przenikalność magnetyczna, pozwalająca uzyskać znaczące wartości indukcji magnetycznej przy użyciu małego prądu magnesowania i związana z tym duża wartość remanencji, ułatwiająca odczytywanie stanu namagnesowania, mała wartość pola koercji gwarantująca względnie łatwe przemagnesowanie, duża wartość indukcji nasycenia, odpowiednie właściwości mechaniczne, duża stabilność parametrów przy zmiennej temperaturze i odporność na zewnętrzne warunki np. korozję, niska cena.

Wśród materiałów magnetycznie miękkich nie ma substancji spełniających najlepiej, wszystkie opisane wcześniej kryteria. Stosowany materiał jest więc w pewien sposób kompromisem, nie jest najlepszy w każdej kategorii. Kluczowym przy doborze materiału jest przede wszystkim jego cena i dostępność. Wśród znanych materiałów magnetycznych, jako materiały o największej potencjalnej stosowalności można wymienić: naturalne materiały magnetyczne, ferryty, ferrociecze, nanomateriały magnetyczne.

2.4 NATURALNE MATERIAŁY MAGNETYCZNE

Materiałem magnetycznym występującym w naturalnej postaci jest magnetyt. Jest to jedna z najbardziej popularnych rud żelaza. Z punktu widzenia chemii zaliczany jest do grupy spineli.

Spinele są to związki o ogólnym wzorze AB_2O_4 . Najczęstsze są połączenia typu $A: 2+B_3+2O_4$, gdzie A może być metalem z drugiej grupy układu okresowego lub metalem przejściowym na drugim stopniu utlenienia, a B – metalem z trzeciej grupy układu okresowego lub metalem przejściowym na trzecim stopniu utlenienia. W przypadku gdy w pozycji B znajduje się atom F_e spinel taki nazywamy ferrytem. W przypadku gdy również w pozycji A znajduje się atom F_e powstaje magnetyt, o wzorze $F_e_3O_4$.

Materiał ten jest powszechny, dostępny w dużej ilości, a więc i tani. Istnieje wielu producentów, nie istnieje ryzyko zmonopolizowania rynku czy blokowania dostaw. Magnetyt jest naturalnym magnetykiem, posiada silne właściwości magnetyczne. Kwestią dyskusyjną jest czy właściwości magnetyczne magnetytu, w postaci surowej, nieoczyszczonej rudy, są wystarczająco silne. Zastosowanie magnetytu ma jedną wadę. Magnetyt charakteryzuje się małą odpornością mechaniczną.

2.5 FERRYTY

Alternatywą dla zastosowania naturalnego materiału magnetycznego jest stosowanie magnetyku syntetycznego, o w pełni kontrolowanych powtarzalnych właściwościach (czego w przypadku magnetytu, ze względu na różne zanieczyszczenia nie można zagwarantować). Syntetycznymi odpowiednikami magnetytu są inne sztucznie wytworzone materiały należące do grupy ferrytów.

Ferryty mogą być zarówno magnetycznie "twarde", jak i co jest pożądane

w zastosowaniach przy poszukiwaniu i eksploatacji gazu łupkowego, magnetycznie "miękkie". Na przykład ferryty barowe i strontowe, czyli związki o formule chemicznej $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ lub $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ należą do materiałów twardych. Miękkie ferryty, czyli te które mogą być potencjalnie interesujące to z kolei związki o typowym składzie chemicznym $M_0 \cdot 6Fe_2O_3$, gdzie M oznacza M_g , M_n , N_i , i Z_n .

Ferrytami o najlepszych właściwościach są ferryty cynkowo-manganowe o wzorze ogólnym $Z_{nx}M_{ny}Fe_2O_4$. Właściwości magnetyczne tych materiałów są powszechnie znane (i uznane). Ferryty te stosowane są powszechnie w układach elektromagnetycznych, między innymi jako rdzenie cewek itp. Ze względu na liczne zastosowania w elektronice, ferryty syntetyczne, podobnie jak magnetyt, można uznać za tanie i dostępne, przy czym cena syntetycznych ferrytów jest nieznacznie większa. Dodatkową zaletą syntetycznych ferrytów, w porównaniu z magnetytem, są ich lepsze właściwości magnetyczne. Wadą zastosowania ferrytu, podobnie jak w przypadku magnetytu, jest niewielka wytrzymałość mechaniczna.

2.6 FERROCIECZE

Ferrociecze (ferrofluidy) uzyskuje się przez utworzenie zawiesiny mikroskopijnych cząsteczek substancji ferromagnetycznej – najczęściej jest to Fe_3O_4 , $G_e_2O_2$, N_iO albo metale takie jak Fe , N_i lub Co , w cieczy nośnej, jaką najczęściej jest woda, olej mineralny, olej syntetyczny, węglowodory, fluoropochodne węglowodorów, estry, ciekłe metale [10].

Średnica cząstek magnetycznych mieści się w zakresie od 5 nm do 20 nm. Do mieszaniny tej dodaje się specjalne dodatki – surfaktanty, np. kwas oleinowy lub cytrynowy, lecytynę, TMAH (wodorotlenek tetrametyloamonowy), zapobiegające łączeniu się i sedymentacji drobin. Cząstka magnetyczna wykonuje ruchy Browna – to również zapobiega skupianiu się cząstek i zwiększa ich dyspersję [10]. Bardzo ważną cechą ferrocieczy jest zmienność jego właściwości w zależności o temperatury. Istotny jest również wpływ kierunku, rodzaju i wartości indukcji pola magnetycznego na lepkość ferrocieczy. Wartość lepkości ferrocieczy mieści się w bardzo szerokim zakresie i zależy od rodzaju czynnika rozpraszającego oraz liczby cząstek magnetycznych znajdujących się w ferrocieczy [10]. Ferrociecze były znane już w latach osiemdziesiątych XX wieku. Dostrzegano ich potencjał do wydobywania i przetwarzania surowców. Prowadzono badania m. in. nad możliwością odzysku i przetwarzania metali nieżelaznych ze złomu metalicznego o różnych zawartościach poszukiwanych metali [5]. Ferrofluidy charakteryzują się wysokimi parametrami magnetycznymi, co jest niewątpliwym atutem możliwości ich zastosowania. Niestety zaletę tę przeważają ich wady. Wytworzenie ferrofluidu jest znacznie droższe, niż synteza ferrytu. Orientacyjna cena komercyjna ferrofluidów to około kilkadziesiąt złotych za 10ml.

2.7 NANOMATERIAŁY MAGNETYCZNE

Wraz z rozwojem technologii odkryto, że właściwości magnetyczne materiału są ściśle uzależnione od wielkości ziarna. Dodatkowo, zmniejszając skalę, badając

właściwości nanomateriałów stwierdzono, że posiadają one wyraźnie lepsze właściwości magnetyczne, w porównaniu do tej samej struktury, ale o wielkości cząstek większych. W związku z tym zastosowanie nanomateriałów magnetycznych, np. na bazie ferrytów cynkowo-manganowych gwarantuje uzyskanie bardzo dobrych właściwości magnetycznych. Badania dotyczące właściwości nowych nanomateriałów dominują we współczesnych doniesieniach inżynierii materiałowej, lecz nanomateriały, a zwłaszcza nanomateriały magnetyczne nie są jeszcze produkowane na masową skalę. Koszt jednostkowy produkcji nanomateriałów jest wyraźnie wyższy niż w przypadku ferrofluidów i kilka rzędów wielkości większy niż w przypadku ferrytów czy magnetytu.

2.8 MAGNETYKI W SZCZELINOWANIU HYDRAULICZNYM

W przypadku szczelinowania hydraulicznego niezmiernie ważnym czynnikiem, wpływającym na powodzenie całego przedsięwzięcia, jest skuteczność szczelinowania. W związku z tym istnieje potrzeba określenia zasięgu wprowadzenia płynu szczelinującego do górotworu. W przypadku podjęcia próby określenia zasięgu szczelinowania hydraulicznego, ważnym jest by cząstki, dla których wyznacza się zasięg penetracji, były aktywne w polu elektromagnetycznym [8].

Generalnie można stwierdzić, że metody obrazowania z wykorzystaniem proppantów elektromagnetycznych rozważane lub rozwijane są w dwóch kierunkach.

Pierwszą możliwością jest aktywność proppantu elektromagnetycznych w całej objętości płynu szczelinującego w polu elektromagnetycznym. Wśród takich rozwiązań do szczelinowania hydraulicznego rozważa się zastosowanie ferrofluidów. Związkami będącymi markerami elektromagnetycznymi w ferrofluidach stosowanych do szczelinowania proponowane są związki żelaza – przede wszystkim hematyt i magnetyt [1, 2, 17, 20, 26].

Stosowanie nanocząstek jako markerów związane jest jednak z pewnym ryzykiem [8]. Ze względu na mały rozmiar nanocząstki są znacznie bardziej reaktywne, niż ta sama substancja o większym rozmiarze cząstki. By spowolnić lub uniemożliwić zachodzenie reakcji chemicznych degradujących właściwości markerów elektromagnetycznych modyfikuje się powierzchnię markera elektromagnetycznego. Proponowane są dwa podstawowe sposoby zabezpieczenia: powierzchniowa pasywacja cząstki, czyli pokrycie szczelną warstwą niereaktywnej powłoki, np. siarczkowej lub powierzchniowe przyłączenie niereaktywnych grup funkcyjnych.

Drugą możliwością wykorzystania magnetyków podczas szczelinowania jest zastosowanie zmodyfikowanych proppantów, będącymi składnikiem płynu szczelinującego poprzez nadanie im własności magnetycznych, i wykorzystanie jako markerów aktywnych w polu elektromagnetycznym. Badania koncentrują się zatem na modyfikacji proppantów. Ze względu na swoją podstawową funkcję proppantu, tzn. uniemożliwiania zamykania się wytworzonych w wyniku szczelinowania hydraulicznego porów w ośrodku geologicznym, proppanty muszą być odporne na wysokie ciśnienie i zgniatanie. Ze względu na te wymagania proppanty są materiałami ceramicznymi.

Poszukuje się materiałów, które mogłyby zastąpić tradycyjnie stosowany piasek kwarcowy. Podejmowane są próby dwojakiego rodzaju. Poszukuje się proppantu, który w całości jest aktywny elektromagnetycznie, bądź też na etapie produkcji proppant domieszkuje się markerami aktywnymi w polu elektromagnetycznym.

Cząstki będące markerami, czynnikami kontrastującymi w technologii wydobywania gazu łupkowego, mogą wykazywać specyficzne właściwości dla obrazowania rentgenowskiego (X razy), obrazowania jądrowego rezonansu (NMR, MRI). Mogą dodatkowo wykazywać się inną niż otoczenie wartością podatności magnetycznej, akustycznej, opornością/przewodnością [4]. Wśród testowanych minerałów stosowane są m. in. magnetyt, labratoryt, albit czy augit [14], magnetyt, illmenit lub cząsteczki żelaza [29].

Stosowane cząstki markera elektromagnetycznego mogą charakteryzować się różną wielkością ziarna. Od rozmiarów do około 2 mm średnicy – maksymalnego dla wielkości proppantu – gdzie sam marker pełni jednocześnie rolę proppantu, do minimalnej wielkości rzędu kilku nm (nanocząstki). W przypadku rozmiaru cząstki markera rzędu nm, marker elektromagnetyczny inkludowany jest na etapie produkcji do właściwego proppantu [3].

Wśród substancji opisywanych i stosowanych jako potencjalne markery elektromagnetyczne, w skali nano, przeważają spinele – ferryty.

Domieszkami do ferrytu mogą być pierwiastki należące w układzie okresowym do bloku d, dające się wykryć metodami magnetometrycznymi [3]. Cząstki takie mogą mieć właściwości ferromagnetyczne, paramagnetyczne, bądź superparamagnetyczne. Składają się one z fazy magnetytu – ferrytu żelaza, bądź innych ferrytów w tym ferrytu manganowo-cynkowego [24].

Prowadzi się badania możliwości łączenia komercyjnie dostępnych proppantów z markerami magnetycznymi (nanocząstki). Przykładem mogą być badania nad proppantem Carbo HSP o następującym składzie: Al_2O_3 – 83%, SiO_2 – 5%, TiO_2 – 3,5%, Fe_2O_3 – 7%, inne 1,5%. Ze względu na obecność nanocząstek żelaza (marker nM_{ag}) proppant Carbo HSP charakteryzuje się początkową podatnością magnetyczną 25,7-214,6 $10^{-5}SI$, czyli o kilka rzędów wielkości większą, niż w przypadku tła geologicznego [21].

Należy podkreślić, że istotna jest nie tylko bezwzględna wartość podatności magnetycznej modyfikowanego proppantu, lecz przede wszystkim wartość podatności magnetycznej modyfikowanego proppantu w odniesieniu do skały macierzystej, w której znajduje się wtłoczony pod ziemię proppant. Podatności magnetyczne dla wielu skał będących tłem geochemicznym, są rzędu $10^{-6}SI$ [16].

Szczelinowanie hydrauliczne jest procesem periodycznym, powtarzanym. Należy również pamiętać, że do płynu szczelinującego dodawane są markery różnego rodzaju. Miedzy innymi takie, które pozwalają identyfikować z którego szczelinowania pochodzi zwrotny płyn zawracany z odwiertu. W związku z tym markery elektromagnetyczne muszą być tak dobierane, by nie powodować niepożądanych reakcji [22].

2.9 METODY WYKRYWANIA MARKERA MAGNETYCZNEGO

Wśród potencjalnych metod wykrywania markera magnetycznego można wymienić metody związane z bezpośrednim pomiarem, z wykorzystaniem sondy opuszczonej do otworu [29] np. spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego czy magnetometrię.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR ang. nuclear magnetic resonance) polega na wzbudzaniu spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego, a następnie rejestrację promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji. Relaksację opisuje się jako powrót układu spinów jądrowych do stanu równowagi termodynamicznej. Metoda ta stosowana jest w geologii do określenia struktury skał i może być także wykorzystywana do oszacowania i zlokalizowania złóż gazu łupkowego [7].

Magnetometria to dziedzina wykorzystywana między innymi w zastosowaniach geofizycznych, m.in. do badań własności magnetycznych gleby, interpretacją anomalii magnetycznych gleby, oraz właściwości magnetycznych utworów geologicznych. Zasada działania magnetometru polega na wykorzystaniu prawa indukcji Faradaya [23]. Metoda polega na pomiarze pola magnetycznego Ziemi oraz anomalii w jego budowie. Anomalie pola magnetycznego, związane są z budową geologiczną, a konkretnie z obecnością minerałów różniących się między sobą podatnością magnetyczną.

2.10 KOSZTY ZASTOSOWANIA MARKERA MAGNETYCZNEGO

Szacuje się, że szczelinowania hydrauliczne prowadzone na całym świecie zużywają około 30 mln *ton* proppantu rocznie, przy czym ilość ta gwałtownie rośnie. Przewiduje się, że rynek proppantów w 2017 będzie warty 10 mld \$, co związane jest z szacowanym zużyciem 45 mln *ton* proppantów [13].

Koszty zastosowania markerów magnetycznych do szczelinowania hydraulicznego są trudne do oszacowania, co związane jest zarówno np. od użytej technologii przy ich wytwarzaniu, trudną do oszacowania ilością markera magnetycznego, wymaganego do zastosowania, do prawidłowego zobrazowania złoża.

W opracowaniu Morrow et al., 2014 [21], dokonano przykładowej kalkulacji dla materiałów nanomagnetycznych (nMag). Marker magnetyczny użyty w kalkulacji to nanomagnetyt, wytworzony laboratoryjnie, metodą termicznej degradacji prekursora, acetylooctanu żelaza (III). Ośrodkiem dyspersyjnym dla nanocząstek był kwas oleinowy. Cząstki naniesiono na proppant z wykorzystaniem heksanu. Koszt proppantów oszacowany został na od 0,22 \$/kg (piasek) do 1,32 \$/kg (proppant ceramiczny CarboHSP). Koszt syntezy markerów magnetycznych (nanomagnetytu) wynosi aż 13600 \$/kg. Dodatkowe koszty technologiczne, związane naniesieniem markerów na proppant wynoszą 0,9 \$/kg dla piasku lub 3,0 \$/kg dla proppantu ceramicznego, co oznacza znaczący wzrost całkowitych kosztów proppantu. W typowym szybie, wykorzystuje się około 220000 *kg* proppantu. W takim przypadku, ilość markera magnetycznego wymagana, aby umożliwić wykrycie go, powyżej tła, wynosi 29,6 *kg* dla piasku,

natomiast 101 kg dla proppantu ceramicznego CarboHSP. Łączne zużycie proppantu może wynosić nawet około 5400000 kg. Całkowita masa markera może osiągnąć szacunkowo 4000 kg [21].

Dodatkowo, można oczekiwać, że nie wszystkie markery magnetyczne spełnią swoje zadanie. Część z nich nie wniknie w wytworzone w szczeliny, część zostanie zawrócona z płynem powrotnym itp. W związku z tym należy wziąć to pod uwagę i odpowiednio zwiększyć ilość wymaganego materiału. Należy również pamiętać, że podczas szczelinowania proppant musi być umieszczony w wodzie, której koszt także należy doliczyć. W Teksasie, szacunki zużycia wody do szczelinowania hydraulicznego wahają się od 10600 m³ do 21500 m³ na odwiert. Podsumowując wszystkie obliczenia, by zapewnić odpowiednią rozdzielczość wymagane jest zastosowanie między 8,64 a 24,3·10⁴ kg markerów magnetycznych (nM_{ag}) na odwiert. Dla takiej ilości markerów magnetycznych oznacza to koszty 1 do 3 miliarda dolarów na odwiert [21]. Autorzy [21] wybrali zdecydowanie najdroższy materiał magnetyczny (nanomagnetyt), niemniej należy się spodziewać, że w przypadku próby zastosowania innych materiałów magnetycznych koszty mogą być równie wysokie.

2.11 ZASTOSOWANIE METOD MAGNETYCZNYCH DO REMEDIACJI ZUŻYTEGO PŁYNU SZCZELINUJĄCEGO

Zjawiska magnetyczne mogą być także wykorzystywane do oczyszczania ścieków pochodzących z odwiertów (zużyty płyn szczelinujący, odpompowana solanka z górotworu) [15]. W przypadku, gdy medium szczelinujące zawiera ferrofluid, gdyby było konieczne, do oddzielenia go od wód podziemnych wystarczy przyłożenie zewnętrznego, odpowiednio silnego pola magnetycznego [12]. Do oczyszczania zawróconego płynu szczelinującego można także zastosować cząstki magnetyczne np. ferryty takie jak magnetyt. Cząstki magnetyczne stosowane są przede wszystkim do usuwania metali ciężkich i radionuklidów [12]. Dodatkowym czynnikiem, który może być wykorzystywany do oczyszczania, jest katalityczne działanie związków żelaza zawartych w materiałach magnetycznych, na zanieczyszczenia zawarte w oczyszczanym płynie. Rozpuszczające się w kwaśnym środowisku minerały uwalniające jony Fe²⁺ stają się aktywatorem reakcji Fentona/pseudo-Fentona [22].

2.12 PODSUMOWANIE

Wraz z rozwojem technologii wydobywania gazu łupkowego, rozwijane są intensywnie metody magnetyczne w celu m.in. bardziej precyzyjnego określania zasięgu złóż gazu, określania efektywności szczelinowania jak również służące do badań środowiska na terenach, gdzie odbywa się eksploatacja. Wiele potencjalnych zastosowań materiałów magnetycznych jest nadal ograniczone poprzez wysoki koszt materiału magnetycznego lub złożone trudności aplikacyjne. Niemniej wraz z rozwojem technologii materiałowej, można mieć nadzieję, że trudności te zostaną pokonane, gdyż stosowanie materiałów magnetycznych w technologii wydobywania gazu łupkowego pozwoli na znacznie efektywniejsze wykorzystanie złóż tego gazu.

Źródło finansowania

Niniejsza praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), w ramach programu Blue Gas II, grantu EMPROP: Electromagnetic method to estimate penetration of proppant in the fracturing process (Metoda elektromagnetyczna estymacji stopnia penetracji proppantu w procesie szczelinowania).

LITERATURA

1. M.S. Ameen, Patent WO 2008153656 A2, Method of characterizing hydrocarbon reservoir fractures in situ with artificially enhanced magnetic anisotropy
2. M. Ashtiani, S.H. Hashemabadi, A. Ghaffari, A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 374, 716-730
3. A.R. Barron, R.D. Skala, C.E. Coker, D.K. Chatterjee, Y. Xie, Patent US 2009/0288820 A1, Method of manufacture and the use of a functional proppant for determination of subterranean fracture geometries
4. Barron, J. Tour, A. Busnaina, Y. Jung, S. Somu, M. Kajn, D. Potter, D. Resanco, J. Ullo, Big things in small packages, *Oilfield review*, 2010, 22 (3), 38-49
5. M. Brożek, K. Nowakowski, W. Pilch, A. Siwiec, O możliwości zastosowania cieczy ferromagnetycznych do odzyskiwania metali kolorowych ze złomów, *Fizykochemiczne Problemy Metalurgii*, 1987, 19, 259-268.
6. P. Changzi, P. Jun, C. Yanhui, Z. Hanrong, Seismic prediction of sweet spots in the Da'anzhai shale play, Yuanba area, the Sichuan Basin, *Natural Gas Industry B* 1, 2014, 185-191
7. J. Chen, J. Zhang, G. Jin, T. Quinn, E. Frost, Patent US 2013/0234703 A1, Hydrocarbon determination in unconventional shale
8. M. Cocuzza, C. Pirri, V. Rocca, F. Verga, Current and Future Nanotech Applications in the Oil Industry, *American Journal of Applied Sciences*, 2012, 9 (6), 784-793
9. J.B. Curtis, Fractured shale-gas systems, *AAPG Bulletin*, 2002, 86, 1921-1938
10. M. Frycz, Wpływ temperatury i stężenia cząstek magnetycznych Fe₃O₄ na wartość gęstości ferrocieczy wykonanej na bazie oleju silnikowego, *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, 2010, 64, 51-58
11. L. Gandossi, An overview of hydraulic fracturing and other formation stimulation technologies for shale gas production, 2013, Report EUR 26347 EN, Institute for Energy and Transport, European Commission
12. G. Giakisikli, A.N. Anthemidis, Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review, *Analytica Chimica Acta*, 2013, 789, 1-6
13. E. Guire de, Shale gas recovery – Engineering a big business, *American Ceramic Society Bulletin*, 2014, 93 (1), 27
14. J.R. Hellmann, B.E. Scheetz, W.G. Luscher, D.G. Hartwich, R.P. Koseski, Proppants for shale gas and oil recovery. Engineering ceramics for stimulation of unconventional energy resources. *American Ceramic Society Bulletin*, 2014, 93 (1), 28-35
15. D. Henley, Patent US 2013/0161262 A1, Process for single system electrocoagulation, magnetic, cavitation and flocculation (EMC/F) treatment of water and wastewater
16. F. Hrouda, M. Chlupacova, M. Chadima, The use of magnetic susceptibility of rocks in geological exploration, *Terraplus*, Brno, 2009

17. C. Huh, N. Nizamudin, G.A. Pope, T.E. Milner, B. Wang, Patent WO 2014123672 A1, Hydrophobic paramagnetic nanoparticles as intelligent crude oil tracers
18. F. Javadpour, D. Fisher, M. Unsworth, Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments, Journal Of Canadian Petroleum Technology, 2007, 46, 55-61
19. M. Koniecznyńska, M. Woźnicka, O. Antolak, R. Janica, G. Lichtarski, M. Nidental, J. Otwinowski, A. Starzycka, B. Stec, W. Grzegorz, 2011, Badania aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Łebień LE-2H, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
20. W.P. Meurer, C. Fang, F.G. Gallo, N. Hoda, M.W. Lin, Patent WO 2013165711 A1, Systems and methods of detecting an intersection between a wellbore and a subterranean structure that includes a marker material
21. L. Morrow, D.K. Potter, A.R. Barron, Detection of magnetic nanoparticles against proppant and shale reservoir rocks, Journal of Experimental Nanoscience, 2014, DOI: 10.1080/17458080.2014.951412
22. M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review, Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176–177, 249–265
23. P.D. Nguyen, J.D. Weaver, J.A. Bartom, Patent US 6,725,926 B2, Method of tracking fluids produced from various zones in subterranean wells
24. A.P. Pikul, Wybrane zagadnienia z fizyki magnetyków, Instytut Niskich Temperatur i Badań Stosowanych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, 2012
25. D.K. Potter, A.R. Barron, S.J. Maguire-Boyle, A.W. Orbaek, A. Ali, L. Harrison, Patent WO2011153339, Magnetic particles for determining reservoir parameters
26. Rogala, J. Krzysiek, M. Bernaciak, J. Hupka, Non-aqueous fracturing technologies for shale gas recovery, Physicochem. Probl. Miner. Process. 49 (1), 2013, 313-322
27. H.K. Schmidt, J.M. Tour, Patent WO 2009142779 A1, Methods for magnetic imaging of geological structures
28. Wac-Włodarczyk, Materiały magnetyczne. Modelowanie i zastosowania, Monografie – Politechnika Lubelska, 2012
29. B.A. Weymer, M.E. Everett, T.S. de Smet, C. Houser, Review of electromagnetic induction for mapping barrier island framework geology, Sedimentary Geology, 2015, 321, 11-24
30. M. Wilt, P. Sen, Patent US 2014/0374091A1, Electromagnetic imaging of proppant in inducted fracturing
31. J. Yuan, D. Luo, L. Feng, A review of the technical and economic evaluation techniques for shale gas development, Applied Energy, 2015, 148, 49-65
32. J. Zawadzki, Wykorzystanie metod geostatycznych w badaniach środowiska przyrodniczego, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Inżynieria Środowiska, 49, 2005. str. 3-134.
33. J. Zawadzki, Metody geostatystyczne dla kierunków przyrodniczych i technicznych, Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej. 2011.
34. <http://www.pbg.com.pl/art/51/badania-magnetotelluryczne.html>, dostęp 22.12.2015
35. <http://www.lupkipolskie.pl/aktualnosci/newsy-z-polski/sierpien-2014/lane-energy-zakonczylo-szczelinowanie-hydrauliczne-w-lubiewie>, dostęp 22.12.2015

Data przesłania artykułu do Redakcji: 01.2016
Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 02.2016

Prof. dr hab. inż. Jarosław Zawadzki, dr inż. Jan Bogacki
Politechnika Warszawska,
Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska,
Zakład Informatyki i Badań Jakości Środowiska
ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa, Polska
e-mail: j.j.zawadzki@gmail.com, jan.bogacki@is.pw.edu.pl

ROZWÓJ TECHNOLOGII MAGNETYCZNYCH W WYDOBYCIU GAZU ŁUPKOWEGO

Streszczenie: W pracy zaprezentowano obecne i potencjalne możliwości zastosowania materiałów i metod magnetycznych w poszukiwaniach i eksploatacji złóż gazu łupkowego. Ponadto, w nawiązaniu do głównego celu, naszkicowano sposoby poszukiwań, a także eksploatacji złóż gazu łupkowego, w tym omówiono zasadę procesu szczelinowania hydraulicznego.

Słowa kluczowe: gaz łupkowy, szczelinowanie hydrauliczne, magnetyzm, materiały magnetyczne, technologie górnicze

DEVELOPMENT OF MAGNETIC TECHNOLOGIES IN SHALE GAS EXTRACTION

Abstract: The paper presents the current and potential use of magnetic materials and methods of shale gas exploration and exploitation. Furthermore, with reference to the main objective, the principle of the hydraulic fracturing process, as a way of shale gas exploration, was outlined.

Key words: Shale gas, hydraulic fracturing, magnetism, magnetic materials, mining technologies