

4

CZY MARKERY MAGNETYCZNE MOGĄ BYĆ PRZYDATNE DO PRZEDEKSPLOATACYJNEGO ODMETANOWANIA ZŁÓŻ WĘGLA KAMIENNEGO – WYBRANE WNIOSKI Z BADAŃ NAD ŁUPKAMI GAZONOŚNYMI

WSTĘP

Szczelinowanie hydrauliczne jest procesem prowadzącym do zwiększenia porowatości skały macierzystej. Proces szczelinowania wykorzystywany jest w skali przemysłowej od lat 70tych XX wieku [9, 14]. Szczelinowanie było rozważane w Polsce jako potencjalna metoda eksploatacji gazu łupkowego, którego zasoby szacowano na 346-768 miliardów m³ [19]. W celu wykonania szczelinowania hydraulicznego w obszarze, na którym zlokalizowane jest badane złożo gazonośne, wykonuje się pionowy odwiert do głębokości zalegania tego złoża. Następnie wykonuje się szereg odwiertów poziomych, w celu dokładnej penetracji złoża. W dalszej kolejności do odwiertu wprowadzane są liczne małe ładunki wybuchowe (działo perforacyjne – ang. Perforating gun), które są następnie detonowane. W wyniku eksplozji w skale macierzystej pojawiają się szczeliny. Szczeliny te są następnie znacznie powiększane, poprzez zatłaczanie płynu szczelinującego pod znacznym ciśnieniem. W skład płynu szczelinującego wchodzi woda, proppant i chemikalia, mające na celu zapewnienie optymalnych właściwości chemicznych i fizycznych płynu. Proppant to materiał ceramiczny, często piasek, mający na celu zapobieganie zamykania się szczelin pod wpływem ciśnienia panującego w górotworze. Kluczowym dla eksploatacji gazu jest więc prawidłowe przeprowadzenie procesu szczelinowania, w taki sposób by uzyskać jak największą ilość szczelin. Następnie, w wyniku wprowadzenia do szczelin proppantu, jak największa ich ilość musi pozostać otwarta, by umożliwić migrację metanu wydzielonego ze skały macierzystej. W przypadku nieskutecznie przeprowadzonego szczelinowania, całe przedsięwzięcie traci opłacalność ekonomiczną. Prowadzone są więc liczne badania dotyczące szacowania skuteczności prowadzo-

nego szczelinowania, poprzez ocenę objętości i rozkładu przestrzennego spękań eksploatowanego złoża. Należy podkreślić, że taka ocena pozwala znacząco zwiększyć ilość wydobytego gazu, od kilkudziesięciu do nawet kilkuset procent. Wśród licznych propozycji sposobu oszacowania skuteczności szczelinowania, pojawiła się możliwość zastosowania markerów magnetycznych, wprowadzonych do płynu szczelinującego [6, 8, 16, 17, 22].

Gaz z łupków nie jest jednak jedynym surowcem który może być wydobywany i eksploatowany z wykorzystaniem technologii szczelinowania. W ostatnim okresie coraz więcej uwagi poświęca się w naszym kraju zastosowaniu tej technologii [27] w celu wydobycia metanu ze złóż węgla kamiennego (ang. Coal-Bed Methane, CBM) podczas tzw. odmetanowania przedeksploatacyjnego. W polskich warunkach geologicznych metan w pokładach węgla kamiennego występuje szczególnie w dużych ilościach i jego wydobycie może uzupełnić znacząco bilans energetyczny kraju. Ponadto wydobycie metanu podczas odmetanowania przedeksploatacyjnego zwiększa rentowność górnictwa kamiennego oraz bezpieczeństwo wydobycia. Należy podkreślić, że nowe doświadczenia technologiczne nabyte podczas poszukiwań gazu łupkowego można z powodzeniem zastosować w celu wydobycia metanu z pokładów węgla kamiennego. Jedną z tych technologii jest możliwość wykorzystania markerów magnetycznych w celu wykrycia zasięgu spękania węgla. Jest to zagadnienie bardzo istotne, gdyż zastosowanie odpowiednich środków znacznikowych może pozwolić na zwiększenie skuteczności odmetanowania, a zatem na większe wydobycie metanu oraz, co nie mniej istotne, na zmniejszenie zagrożenia metanowego.

Celem niniejszego artykułu jest wstępne określenie własności potencjalnych materiałów magnetycznych do przedeksploatacyjnego odmetanowania złóż węgla kamiennego, z uwzględnieniem specyfiki tego procesu, w oparciu o doświadczenie autorów nabyte podczas badań i wytwarzania markerów magnetycznych przeznaczonych do wydobycia gazu łupkowego metodą szczelinowania hydraulicznego.

MOŻLIWOŚĆ POZYSKIWIANIEM METANU Z CBM – WYBRANE ZAGADNIENIA

Metan w pokładach węgla kamiennego

Metan jest jednym z naturalnych elementów złoża węgla kamiennego. Problem związany z obecnością metanu w węglu kamiennym jest znany od wielu lat, natomiast dopiero w latach 70tych zaczęto traktować CBM jako potencjalny surowiec energetyczny [13]. W wyniku prowadzonej eksploatacji złóż węgla, metan wydostaje się z węgla. Wobec zagrożenia jakie może powodować, czy bezpośredniego związanego z pożarem czy eksplozją, czy pośredniego, związanego z obniżeniem zawartości tlenu w powietrzu, metan był ujmowany i wyprowadzany z kopalni szybem wentylacyjnym i następnie rozpraszany w atmosferze. W 2006 roku metanowość Polskich kopalń szacowana była na 870 mln m³, a tylko niewielka część uwalnianego metanu,

289 mln m³, była ujmowana [18, 21]. Pozostały metan uwalniany jest do atmosfery, co z jednej strony jest stratą 581 mln m³ paliwa, a z drugiej strony przyczynia się do pogarszania stanu środowiska naturalnego, gdyż zaliczany jest do grupy gazów cieplarnianych. Szacuje się, że metanowość bezwzględna polskich kopalń, a przez to ilość wydzielanego z eksploatowanego w nich węgla gazu, będzie stale rosła. Gaz wydzielający się w kopalniach, w trakcie bezpośredniej eksploatacji pokładów węgla znacząco różni się składem i może zawierać 22-95%, przeciętnie 50-60%, metanu. Pozostały udział stanowi powietrze o podwyższonej zawartości dwutlenku węgla [18].

Metan, który może być pozyskiwany z pokładów węgla nie zawiera siarkowodoru, jest w nieznacznym stopniu zanieczyszczony dwutlenkiem węgla i azotem dzięki czemu nie wymaga skomplikowanego oczyszczania, a dodatkowo wydostaje się ze skał pod niewielkim ciśnieniem. Metan występujący w złożach węgla występuje nie tylko w postaci gazu wypełniającego mikropory, lecz także w postaci zaabsorbowanej, związanej siłami van der Waalsa i rozpuszczonej w wodzie zawartej w górotworze. Skomplikowany mechanizm utrzymania metanu w złożu sprawia, że ilość gazu jest większa niż w tradycyjnym złożu o takiej samej porowatości [13].

Zagrożenie metanowe

W trakcie eksploatacji węgla kamiennego, występuje wiele, często wzajemnie ze sobą powiązanych zagrożeń. Wśród nich można wymienić zagrożenie metanowe, pożarowe i wybuchem pyłu węglowego [18, 25]. Jednym z największych zagrożeń, przed którymi stają kopalnie węgla, jest zagrożenie metanem. Zagrożenie metanem w polskich kopalniach węgla kamiennego jest bardzo wysokie i związane z warunkami eksploatacji. Główną przyczyną takiej sytuacji są: eksploatacja na niższych poziomach, wzrost zawartości metanu w węglu wraz z głębokością zalegania eksploatowanych pokładów, pojawianie się na dużych głębokościach spontanicznej emisji wolnego metanu, uwięzionego w strefach zaburzeń tektonicznych i wysoka koncentracja górnictwa. Wydarzenia i wypadki związane z zagrożeniem metanem charakteryzują się wysoką nieregularnością występowania, a zatem są trudne do przewidzenia i wyeliminowania. Aby zminimalizować to zagrożenie, stosuje się szereg rozwiązań prawnych i technicznych, ale nie zawsze są one w pełni skuteczne. Wśród sposobów minimalizacji zagrożenia metanowego można wymienić, między innymi, sukcesywne odmetanowanie złóż węgla, selektywną eksploatację złoża przy rezygnacji z eksploatacji pokładów węgla zawierającego niebezpieczne ilości metanu, stosowanie nowoczesnych urządzeń monitorujących, w tym ciągłe dozowanie metanu, rygorystyczne przestrzeganie zasad prowadzenia prac wydobywczych w warunkach znaczącego zagrożenia metanowego i systematyczne szkolenia dla pracowników w zakresie istniejących zagrożeń.

Metan, który jest wydzielany do atmosfery kopalni podczas eksploatacji pokładu węglowego może być przyczyną szeregu zagrożeń, związanych z pożarami lub wybuchami. Strumień objętości metanu, który wydziela się do atmosfery kopalnianej może zależeć od wielu czynników, takich jak rodzaj węgla oraz głębokość, na której prowadzona jest eksploatacja. W polskich kopalniach strumień metanu wynosi zazwyczaj od kilku m³/min do 150 m³/min w ramach jednej kopalni. Ograniczanie zagrożenia metanowego wykonywane jest zazwyczaj poprzez wykorzystanie systemu odmetanowania, który odprowadza z kopalni część metanu zawartego w pokładach węglowych na powierzchnię. Metan ten może być wykorzystany jako gaz opałowy. Dodatkowo do wyrobisk włączane jest powietrze, co pozwala w znacznym stopniu zmniejszyć stężenie metanu do poniżej wartości, która może być niebezpieczna.

Szczelinowanie hydrauliczne pokładów węgla kamiennego

Zastosowanie szczelinowania hydraulicznego w celu skutecznego wydobywania metanu ze złóż węgla kamiennego, mogłyby zostać użyte w celu zmniejszenia zagrożenia metanem. Metoda ta podobna jest do szczelinowania hydraulicznego podczas eksploatacji gazu łupkowego. Ze względów geologicznych i technicznych szczelinowanie w celu uzyskania CBM prowadzi się w sposób nieznacznie inny niż w przypadku szczelinowania łupków gazonośnych. Jedną z najważniejszych różnic jest inny skład płynu szczelinującego [26]. W jego skład wchodzi, podobnie jak w przypadku łupków przede wszystkim woda. Jednakże, jej udział jest znacznie mniejszy i wynosi zaledwie około 55% - w porównaniu do około 95% w przypadku łupków. Dodatkowo stosowany jest azot lub powietrze, stanowiące około 35% płynu. Udział pozostałych składników jest niewielki i wynosi poniżej 10% dla proppantu i poniżej 0,3% dodatków chemicznych. Jako proppant stosowany jest zwykły piasek. Zapotrzebowanie na wodę jest więc znacznie mniejsze niż w przypadku szczelinowania łupków, co zmniejsza znacznie presję na środowisko naturalne.

Jako efekt szczelinowania w skale macierzystej pojawiają się szczeliny, w wyniku tego metan uwięziony w skale zostanie uwolniony, wydostając się z niego przez nowo utworzone pęknięcia. W ten sposób wydzielony i odebrany metan byłby wówczas postrzegany i traktowany jako alternatywny surowiec produkowany w kopalni. Proppant magnetyczny można wprowadzić do płynu szczelinującego, umożliwiając zidentyfikowanie obszarów w których pojawiają się szczeliny. Im więcej szczelin zostanie wytworzonych, tym więcej metanu zostanie wydobyte ze skały macierzystej i tym z jednej strony bardziej opłacalne będzie wydobywanie gazu, a z drugiej tym skuteczniejsze będzie zmniejszenie zagrożenia metanowego w trakcie eksploatacji złoża węglowego.

Bardzo istotnym czynnikiem, który należy brać pod uwagę jest to, że eksploatacja CBM nie kończy eksploatacji złoża. Odmetanowany węgiel może być następnie

eksploatowany, tradycyjnymi metodami górnictwymi. Uzyskany węgiel będzie zanieczyszczony stosowanym płynem szczelinującym, proppantem i markerem. Stosowane materiały nie mogą więc w istotny sposób zmieniać właściwości węgla, zmniejszać jego wartości opałowej, utrudniać spalania, prowadzić do powstawania toksycznych i trudnych do usunięcia substancji z gazów spalinowych.

MARKERY MAGNETYCZNE

Rodzaje markerów magnetycznych

Jako markery magnetyczne może być stosowane wiele materiałów. Sposób wprowadzenia markera może różny [22]. Najważniejszą właściwością magnetyczną markera jest jego podatność magnetyczna, będąca miarą zdolności materiału do magnesowania się w zewnętrznym polu magnetycznym.

Pierwszą z możliwości wprowadzenia markera magnetycznego jest zastąpienie nośnika, wody, czynnikiem aktywnym w zewnętrznym indukowanym polu magnetycznym. Takie struktury nazywane są ferrofluidami. W takim przypadku, ze względu na silne właściwości magnetyczne ferrofluidu, potencjalnie można by zmapować wszystkie szczeliny. Poważnym problemem związanym z praktyczną aplikacją tego rozwiązania są różne właściwości fizyczne i chemiczne wody i ferrofluidu, a także, czy też raczej przede wszystkim znaczny koszt ferrofluidu, co przy znacznym zapotrzebowaniu na wodę [15] jest czynnikiem najważniejszym. W przypadku płynu szczelinującego węgiel kamienny, ze względu na duży udział powietrza istnieje ryzyko rozdzielania faz ferrofluidu. Drugą z możliwości zastosowania markera magnetycznego w szczelinowaniu hydraulicznym jest jego wprowadzenie do płynu szczelinującego na bazie wody. Marker magnetyczny, jako ciało stałe należy więc połączyć z proppantem, tworząc magnetyczny kompozyt. Jako marker może być zastosowany potencjalnie każdy silny magnetyk, przy czym najczęściej postulowane jest zastosowanie magnetytu, ferrytów lub nanomateriałów [22, 23, 24]. W przypadku magnetytu barierą przy jego zastosowaniu jest fakt, że jest to materiał naturalny, jedna z najczęściej występujących rud żelaza. Jest wprawdzie bardzo tani, ale jego parametry są silnie zmienne, co związane jest z różną ilością zanieczyszczeń nieferromagnetycznych zawartych w złożu. Dodatkowo magnetyt charakteryzuje się niewystarczającą wytrzymałością mechaniczną. Z drugiej strony, nanomateriały są efektem zastosowania najnowszych rozwiązań w dziedzinie inżynierii materiałowej. Posiadają więc doskonałe właściwości magnetyczne, podobnie jak w przypadku ferrofluidów. Nanomateriały nie są jednak produkowane na masową skalę, a w związku z tym ich cena jest bardzo wysoka, co uniemożliwia ich praktyczne zastosowanie [16]. Poszukiwany marker magnetyczny musi więc posiadać właściwości pośrednie. Musi być kompromisem pomiędzy silnymi właściwościami magnetycznymi a ceną. Takie wymagania mogą zostać spełnione przez ferryty, uznawane za najlepszy potencjalny

marker magnetyczny. Z jednej strony posiadają silne i uznane właściwości magnetyczne, posiadają odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, a z drugiej strony są powszechnie stosowane, m. in. w elektronice, dzięki czemu są tanie i dostępne. Z chemicznego punktu widzenia ferryty zaliczane są do grupy spineli, o wzorze ogólnym AB_2O_4 . W pozycji A występują pierwiastki na II stopniu utleniania, natomiast w pozycji B, związki na III stopniu utleniania. Spinel nazywany jest ferrytem w sytuacji, w której pozycja B zajmowana jest przez atom żelaza. W przypadku gdy żelazo jednocześnie znajduje się również w pozycji A powstaje magnetyt, spinel żelazowo-żelazowy. Ferryty o najlepszych właściwościach magnetycznych, zawierają w swojej strukturze, w różnych proporcjach stechiometrycznych atomy Zn, Mn i/lub Ni [5]. Na obecnym etapie rozwoju technologii materiałowej uważa się, że najlepszym potencjalnym markerem magnetycznym jest marker ferrytowy [16, 22]. Podjęto skuteczne, w skali laboratoryjnej [10], próby wytworzenia proppantów kompozytowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że magnetyczne proppanty kompozytowe otrzymano po raz pierwszy w Polsce, oraz, że takie prace technologiczne należały do jednych z pierwszych na świecie. Opracowano prototypowe markery magnetyczne do zastosowania podczas szczelinowania hydraulicznego. Ich podatność magnetyczna była rzędu $10^{-3}m^3/kg$ [10], co powinno umożliwić ich potencjalne zastosowanie. Uzyskany materiał był jednocześnie odporny mechanicznie i wykazywał odpowiednie inne własności np. geometryczne. Należy też pamiętać, że na rynku dostępne są komercyjne proszki ferrytowe, o podatnościach magnetycznych zbliżonych do uzyskanych przez Dziubak i wsp. [10], choć o znacznie gorszych innych parametrach np. wytrzymałościowych. W przypadku szczelinowania złóż metanu w CMB wytrzymałość mechaniczna propanu nie jest jednak tak istotna, jak w przypadku łupków gazonośnych. Potencjalnie, możliwe byłoby stosowanie jako proppantu mieszanki dwóch materiałów: piasku kwarcowego i ferrytu. Wprawdzie szczelinowanie hydrauliczne łupków gazonośnych ze względów geologicznych i technologicznych zostało w polskich warunkach zawieszona, ale istnieje wiele alternatywnych możliwości zastosowania proppantów magnetycznych [4].

Detekcja markera magnetycznego

Wraz z rozwojem markerów magnetycznych podejmowano liczne badania dotyczące możliwości zdalnego wykrycia markera w złożu [4]. W polskich warunkach geologicznych należy przyjąć założenie, że byłby on wtlaczany nawet 3km pod powierzchnię ziemi w przypadku szczelinowania łupków gazonośnych lub do głębokości około 1km w przypadku szczelinowania pokładów węgla kamiennego. Wśród metod zdalnych wykrywania markera można wyróżnić sposoby związane z umieszczeniem detektora zarówno na powierzchni terenu, jak również w pionowym czy poziomym odwiercie pod ziemią. Znanych jest wiele metod pozwalających na wykry-

cie markera magnetycznego, technikami elektromagnetycznymi lub magnetycznymi, jednak z powodu rozległości zagadnienia nie będą one tutaj omawiane. Na uwagę zasługuje jednak szybki postęp, jaki nastąpił w tym zakresie w ostatnich dziesięcioleciach [1, 2, 3, 7, 11, 12, 20].

RÓŻNICE POMIĘDZY WYMAGANIAMI DOTYCZĄCYCH MARKERÓW MAGNETYCZNYCH DO SZCZELINOWANIA ŁUPKÓW GAZONOŚNYCH I POKŁADÓW WĘGLA KAMIENNEGO

Różnice w sposobie szczelinowania, wykonywanego w łupkach gazonośnych i w pokładach węgla kamiennego, wynikają z właściwości i parametrów geologicznych szczelinowanego złoża, w szczególności z różnicy głębokości zalegania. Złoża łupkowe, w polskich warunkach geologicznych zalegają na dużej głębokości, zwykle powyżej dwóch kilometrów. W odróżnieniu od nich, węgiel kamienny zalega zwykle na znacznie mniejszych głębokościach. Eksploatowane są najczęściej pokłady do głębokości kilkuset metrów i tylko sporadycznie przekraczające głębokość jednego kilometra. Głębokość zalegania złoża przekłada się bezpośrednio na ciśnienie w górotworze, które trzeba uwzględnić by skutecznie przeprowadzić szczelinowanie. W przypadku węgla kamiennego nie trzeba stosować tak wysokich ciśnień jak w przypadku łupków gazonośnych, a wytworzone szczeliny wykazują się większą trwałością.

W związku z tym, że szczegółowe wymagania dla proppantów magnetycznych do szczelinowania łupków gazonośnych opisane zostały szczegółowo w pracach [10, 22] nie będą one opisywane w niniejszym artykule. Należy jednak oczekiwać, że potencjalne proppanty do szczelinowania złóż węgla kamiennego mogą charakteryzować się mniejszymi wymaganiami, co w konsekwencji może spowodować znacznie większą opłacalność ich stosowania, oraz mieć decydujący wpływ na wybór technologii ich wytwarzania. W związku z powyższym należy mieć na uwadze poniżej opisane różnice.

1. Ze względu na stosowanie ich na mniejszych głębokościach, proppanty magnetyczne do szczelinowania pokładów węgla, jak było wspomniane powyżej, nie muszą posiadać aż tak dużej wytrzymałości mechanicznej, jak w przypadku proppantów znacznikowych stosowanych podczas szczelinowania łupków gazonośnych. W związku z tym zawartość materiału magnetycznego w proppancie może być znacząco zwiększona kosztem materiału zapewniającego odpowiednią twardość (np. korundu), co z kolei wpłynie na znacznie wyższe wartości podatności magnetycznej proppantu znacznikowego, a zatem łatwiejsze możliwości ich zdalnego wykrywania. Należy podkreślić, że łączenie ferrytów magnetycznych z materiałami zapewniającymi odpowiednią twardość stanowiło dużą trudność technologiczną.

2. Również temperatury panujące w złożach węglowych są zwykle mniejsze niż temperatury w złożach łupków gazonośnych, w związku z tym mniejsze jest ryzyko temperaturowej degradacji wielu parametrów magnetycznych proppantów, w szczególności przekroczenia temperatury Curie magnetycznego, tzn. temperatury w której zanikają jego właściwości ferromagnetyczne.
3. Innym istotnym czynnikiem jest fakt, że płyny do szczelinowania złóż węgla kamiennego charakteryzują się znacznie mniejszą agresywnością chemiczną niż płyny szczelinujące stosowane przy szczelinowaniu łupków gazonośnych, a w związku z tym problem otoczkowania proppantów magnetycznych powłokami zabezpieczającymi staje się mniej istotny, również co jest ważne w szczególności w przypadku potencjalnych markerów opartych o nanomateriały lub ciecze magnetyczne.
4. Nie bez znaczenia jest fakt, że większe szczeliny uzyskiwane podczas szczelinowania węgla kamiennego powodują mniejsze wymagania w stosunku do wymagań geometrycznych proppantów (np. ich kulistości), co również ma istotny wpływ na możliwości stosowania ferrytowych proppantów magnetycznych.
5. Zanieczyszczenie wydobytego węgla kamiennego płynem szczelinującym i proppantami wymaga szczególnej uwagi. Po przeprowadzeniu szczelinowania hydraulicznego, udaje się odzyskać część płynu szczelinującego, lecz zwykle jego większa część pozostaje w szczelinowanym złożu. W związku z tym wszystkie substancje stosowane w trakcie szczelinowania należy traktować jako potencjalne źródło zanieczyszczenia węgla. Podstawowe składniki płynu szczelinującego, materiał nośny dla proppantu czyli woda i powietrze lub azot nie stanowią zagrożenia. Większe obawy mogą budzić obecność chemicznych dodatków modyfikujących właściwości płynu i sam proppant/marker magnetyczny, gdyż po szczelinowaniu substancje te pozostaną w węglu. W przypadku chemicznych modyfikatorów płynu szczelinującego są to w ogromnej większości związki organiczne, które zostaną całkowicie spalane wraz z węglem. Proppant i marker magnetyczny są natomiast niepalne i po spaleniu węgla pozostaną w popiołach. Oznacza to, że węgiel po szczelinowaniu może zawierać większą zawartość części niepalnych, jednak ilość stosowanego proppantu jest na tyle niewielka, że wzrost zawartości popiołu będzie pomijalnie mały.

PODSUMOWANIE

Wprawdzie, ze względu na trudne warunki geologiczne, w Polsce zrezygnowano z eksploatacji pokładów gazu łupkowego, jednakże opracowane technologie i zebrane doświadczenia, mogą zostać wykorzystane w innych gałęziach górnictwa, np. przy eksploatacji metanu zawartego w pokładach węgla kamiennego.

W trakcie eksploatacji gazu, z ekonomicznego punktu widzenia, kluczowe znaczenie ma prawidłowe oszacowanie skuteczności szczelinowania. Im więcej wytworzonych zostanie szczelin, tym więcej gazu zostanie wydobyte. Zastosowanie materiałów magnetycznych jako proppantów może znacząco przyczynić się do zwiększenia skuteczności procesu szczelinowania, przez co jednocześnie może zwiększyć się ilość uzyskiwanego gazu. Skuteczne szczelinowanie CBM pozwoli również znacząco zmniejszyć zagrożenie metanowe w trakcie eksploatacji złoża węglowego. Potencjalne proppanty do szczelinowania złóż węgla kamiennego mogą charakteryzować się znacznie mniejszymi wymaganiami, co w konsekwencji może spowodować znacznie większą opłacalność ich stosowania, oraz mieć decydujący wpływ na wybór technologii ich wytwarzania. Zagadnienia te jednak wymagają dalszych szczegółowych badań.

W związku ze znaczącymi potencjalnymi korzyściami wynikającymi z możliwości zastosowania markerów magnetycznych podczas szczelinowania CBM, kontynuowanie lub przynajmniej monitorowanie prac nad ich zastosowaniem powinno być kontynuowane.

LITERATURA

1. Ameen, M.S., 2008. Method of Characterizing Hydrocarbon Reservoir Fractures in Situ with Artificially Enhanced Magnetic Anisotropy. Patent WO 2008153656 A2.
2. Barron, A.R., Skala, R.D., Coker, C.E., Chatterjee, D.K., Xie, Y., 2009. Method of Manufacture and the Use of a Functional Proppant for Determination of Subterranean Fracture Geometries. Patent US 2009/0288820 A1.
3. Barron, A.R., Potter, D.K., Maguire-Boyle, S.J., Pena, E., Morrow, L., 2014. Methods, Apparatus, and Sensors for Publication Classification Tracing Frac Fluids in Mineral Formations, Production Waters, and the Environment Using Magnetic Particles. Patent US 2014/0357534 A1.
4. Bogacki, J., Zawadzki, J., 2017. Magnetic markers use for monitoring of environmental pollution caused by fracturing fluids during shale gas exploitation, *Journal Of Civil Engineering, Environment and Architecture*, 64 (2), 59-70.
5. Bogacki, J., Zawadzki, J., 2016. The influence of ferrite particle size on the quality of the magnetic marker in shale gas hydraulic fracturing”, *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji*. Review Of Problems And Solutions, 3 (15), 25-33.
6. Byerlee, J.D., Johnston, M.J.S., 1976. A magnetic method for determining the geometry of hydraulic fractures. *Pageoph* 114, pp. 425-433.
7. Chen, S., 2012. Precision Making of Subsurface Locations. Patent no US 2012/0234533 A1.
8. Cocuzza, M., Pirri, C., Rocca, V., Verga, F., 2012. Current and Future Nanotech Applications in the Oil Industry. *Am. J. Appl. Sci.* 9 (6), pp. 784-793.
9. Curtis, J.B., 2002. Fractured shale-gas systems, *AAPG Bulletin*, 86, 1921-1938.
10. Dziubak, C., Taźbierski, P., Zawadzki, J., Bogacki, J. 2016. Wstępne wyniki wytwarzania proppantów o właściwościach magnetycznych, *Szkło i ceramika*, 2016, 6, pp. 6-10.
11. Ersoz, H.V., 2014. Use of Magnetic Liquids for Imaging and Mapping Porous Subterranean Formations. Patent US 2014/0041862 A1.

12. García-Arribas, A., Gutierrez, J., Kurlyandskaya, G.V., Barandiaran, J.M., Svalov, A., Fernandez, E., Lasheras, A., de Cos, D., Bravo-Imaz, I., 2014. Sensor applications of soft magnetic materials based on magneto-impedance, magneto-elastic resonance and magneto-electricity. *Sensors* 14, pp. 7602-7624.
13. Gonet, A., Nagy, S., Rybicki, C., Siemek, J., Stryczek, S., Wiśniowski, R., 2010. Technologia wydobywania metanu z pokładów węgla (CBM), *Górnictwo i geologia* 5 (3), pp. 5-25.
14. Javadpour, F., Fisher, D., Unsworth, M., 2007. Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments, *Journal Of Canadian Petroleum Technology*, 46, pp. 55-61.
15. Koniecznyńska, M., Woźnicka, M., Antolak, O., Janica, R., Lichtarski, G., Nidental, M., Otwinowski, J., Starzycka, A., Stec, B., Grzegorz, W., 2011. Badania aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Łebień LE-2H, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
16. Morrow, L., Potter, D.K., Barron, A.R., 2015. Detection of magnetic nanoparticles against proppant and shale reservoir rocks. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10 (13), pp. 1028-1041.
17. Morrow, L., Snow, B., Ali, A., Maguire-Boyle, S.J., Almutairi, Z., Potter, D.K., Barron, A.R., 2018. Temperature dependence on the mass susceptibility and mass magnetization of superparamagnetic Mn-Zn-ferrite nanoparticles as contrast agents for magnetic imaging of oil and gas reservoirs. *Journal of Experimental Nanoscience*, 13, (1), pp. 107-118.
18. Nawrat, S., Kuczera, Z., Łuczak, R., Życzkowski, P., Napieraj, S., Gantar, K., 2009. *Utylizacja metanu z pokładów węgla w polskich kopalniach podziemnych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
19. PiG, 2012, Ocena zasobów wydobywalnych gazów ziemnego i ropy naftowej w formacjach łupkowych dolnego paleozoiku w Polsce (basen bałtycko-podlasko-lubelski) raport pierwszy, Warszawa.
20. Potter, D.K., Barron, A.R., Maguire-Boyle, S.J., Orbaek, A.W., Ali, A., Harrison, L., 2011. Magnetic Particles for Determining Reservoir Parameters. Patent WO2011153339.
21. Raport roczny (2006) o stanie podstawowych zagrożeń naturalnych i technicznych w górnictwie węgla kamiennego, GiG, Katowice, 2006.
22. Zawadzki, J., Bogacki, J., 2016. Smart magnetic markers use in hydraulic fracturing. *Chemosphere*, 162, pp. 23-30.
23. Zawadzki, J., Bogacki, J., 2016. On the possibility of magnetic nano-markers use for hydraulic fracturing in shale gas mining, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 18, EGU2016-6749-1.
24. Zawadzki, J., Bogacki, J., 2016. Rozwój technologii magnetycznych w wydobywaniu gazu łupkowego, *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji*. Górnictwo – perspektywy i zagrożenia, 1 (13), pp. 25-37.
25. Zawadzki, J., Fabijańczyk, P., Badura, H., 2013. Estimation of methane content in coal mines using supplementary physical measurements and multivariable geostatistics, *International Journal of Coal Geology* 118, pp. 33-44.
26. http://www.ratonbasinwatershed.org/images/assets/hydraulic_fracturing/2011%20CBM%20Fracturing061611.pdf, dostęp 14.02.2018
27. <http://pgnig.pl/aktualnosci/-/news-list/id/pgnig-rozpozcelo-szczelinowanie-hydrauliczne-w-pokladach-węgla-w-gilowicach/newsGroupId/10184?changeYear=2016¤tPage=1>, dostęp 01.03.2018

Data przesłania artykułu do Redakcji: 02.2018

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 03.2018

CZY MARKERY MAGNETYCZNE MOGĄ BYĆ PRZYDATNE DO PRZEDEKSPLOATACYJNEGO ODMETANOWANIA ZŁÓŻ WĘGLA KAMIENNEGO – WYBRANE WNIOSKI Z BADAŃ NAD ŁUPKAMI GAZONOŚNYMI

Streszczenie: *W pracy przedyskutowano możliwości zastosowania markerów magnetycznych do przedeksploatacyjnego odmetanowania złóż węgla kamiennego. W dyskusji tej wykorzystano wcześniejsze doświadczenia autorów związane z wytwarzaniem markerów magnetycznych przeznaczonych do wydobycia gazu łupkowego metodą szczelinowania hydraulicznego. Materiały magnetyczne mogą być dodawane do płynu szczelinującego w celu lepszego oszacowania zasięgu i skuteczności szczelinowania hydraulicznego. Zastosowanie właściwego markera może spowodować znaczący wzrost skuteczności szczelinowania i wydobycia metanu związanego w pokładach węgla kamiennego. Skuteczniej przeprowadzone szczelinowanie powinno z kolei w istotny sposób zmniejszyć zagrożenie metanowe występujące podczas wydobycia węgla kamiennego. Potencjalne proppanty do szczelinowania złóż węgla kamiennego mogą charakteryzować się znacznie mniejszymi wymaganiami, w porównaniu do proppantów stosowanych przy eksploatacji gazu łupkowego, co w konsekwencji może spowodować znacznie większą opłacalność ich stosowania oraz mieć decydujący wpływ na wybór technologii ich wytwarzania. Zagadnienia te wymagają jednak dalszych szczegółowych badań.*

Słowa kluczowe: *metan z pokładów węgla kamiennego, odmetanowanie, proppanty magnetyczne, technologie górnicze, szczelinowanie hydrauliczne*

DOMAGNETIC MARKERS COULD BE USEFUL FOR PRE-OPERATION DEMETHANIZATION OF HARD COAL DEPOSITS – SELECTED CONCLUSIONS FROM STUDIES ON GAS-BEARING SHALES

Abstract: *The paper discusses the possibilities of using magnetic markers for pre-operation demethanization of hard coal deposits based on the knowledge and experience of the authors, related to fabrication of magnetic markers for shale gas exploitation by means of hydraulic fracturing and literature review. Magnetic materials may be added to the fracturing fluid, as the magnetic marker allowing to better determine the range and efficiency of hydraulic fracturing. The application of appropriate magnetic markers can significantly improve the efficiency of coal-bed methane gas extraction. Thus, effective coal-bed methane fracturing should also significantly reduce the methane hazard occurring during hard coal mining. Selected properties of potential magnetic materials for pre-operation demethanization of hard coal deposits were discussed in the work. Potential proppants for hard coal deposits fracturing can be characterized by much smaller requirements in comparison to proppants used for shale gas extraction which, as a consequence, may result in much higher cost-effectiveness of their use and have a decisive influence on the choice of their production technology. However, these issues require further detailed research.*

Key words: *coal-bed methane, demethanization, magnetic proppants, mining technologies, hydraulic fracturing*

Prof. dr. hab. inż. Jarosław Zawadzki
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

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: jan.bogacki@is.pw.edu.pl