

# Badania reologiczne mas ceramicznych służących do otrzymywania propantów

## Rheological studies of ceramic slurries used for the preparation of the proppants

DOROTA ZARZYCKA  
PAWEŁ WIŚNIEWSKI  
JAROSŁAW MIZERA \*

DOI: 10.17814/mechanik.2016.5-6.63  
Międzynarodowa Konferencja IMT 2016

Celem badań było opracowanie mas lejnych z surowców głównie pochodzenia krajowego do otrzymania propantów ceramicznych metodą suszenia rozpyłowego. Sporządzono masy lejne z kaolinu, gliny, boksytu oraz mieszanki tych surowców z 5 i 10% wag. dodatkiem popiołu pochodzącego ze spalania węgla brunatnego. Przygotowane masy lejne poddawano badaniom reologicznym. Zastosowano cztery deflokulanty, które wprowadzono w ilości 0,25% wag. w stosunku do fazy stałej.

**SŁOWA KLUCZOWE:** masy lejne, badania reologiczne, lepkość, deflokulant, propant

*The aim of the research was to develop mixtures from domestic raw materials which are used for ceramic proppants generation by the method of spray drying. The subject of the study were slurries prepared with kaolin, clay, bauxite and mixtures of these materials with 5 and 10% wt. addition of ash from the combustion of brown coal. Prepared slurries were tested for their rheology. Defloculants were four organic compounds in amount of 0.25% by weight relative to the solid phase.*

**KEYWORDS:** ceramic slurries, rheological properties, viscosity, defloculant, proppant

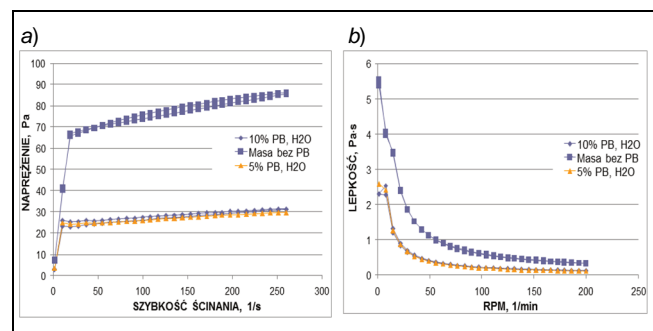
Propanty ceramiczne wytwarza się w granulatorach lub suszarniach rozpyłowych [1, 2]. W przypadku suszenia rozpyłowego granulatu powstaje w komorach suszarni, do których przez odpowiednie dysze rozpyła się zawiesinę surowców, a w przeciwprądzie wprowadza gorący, gazowy czynnik suszący. W wyniku szybkiego odparowania rozpuszczalnika z zawartej w zawieszynie fazy stałej formują się drobne, kuliste cząstki [3]. Własności produktu, jego wytrzymałość, odpowiedni kształt ziaren zależą zarówno od warunków panujących w suszarni, jak i od rodzaju zastosowanych surowców, składu sporządzonej z nich zawiesiny oraz dodatków – deflokulantów, wpływających na własności reologiczne wyjściowej masy lejnej [4]. W zależności od rodzaju deflokulanta i jego ilości może zmieniać się rozproszenie fazy stałej w zawieszynie, stabilność zawiesiny, jej skłonność do sedimentacji oraz jej lepkość [5, 6]. Dla uzyskania optymalnej deflokulacji konieczne jest poznanie reologii stosowanych składów zawiesin [7]. W niniejszej pracy sprawdzono możliwość zastąpienia części droższych surowców odpadowym materiałem, tj. popiołem ze spalania węgla brunatnego (PB). Oczekiwano, że jego niewielka ilość nie zmieni właściwości reologicznych sporządzonych mas lejnych, natomiast obniży koszty wytwarzania propantu.

### Materiały i metody

Do sporządzenia mas lejnych zastosowano, obok polskich surowców: kaolinu oraz gliny Lubsko, boksyt pochodzący z Sardynii (o średnicy cząstek odpowiednio 40, 40 i 20  $\mu\text{m}$ ). Część składu zastąpiono popiołem ze spalania węgla brunatnego (PB) z jednej z polskich elektrowni. Ziarna popiołu były znacznie większe od ziaren pozostałych surowców (średnia wielkość cząstek ok. 78  $\mu\text{m}$ ). Sporządzono masy lejne o jednakowej ilości fazy stałej – 50% wag. Wcześniejsze badania dotyczyły mieszanek kaolinu, gliny i boksytu z przewagą kaolinu, ponieważ ze stosowanych surowców wykazuje on najlepsze właściwości reologiczne w zawiesinach wodnych. W ramach niniejszych badań postanowiono zastąpić część kaolinu popiołem PB w ilości odpowiednio 5 i 10% wag. Zastosowano 4 rodzaje różnych komercyjnych deflokulantów: Dispex A40, MB-10, Polikol 1500 oraz THS w ilości 0,25% wag. w stosunku do fazy stałej. Ceramiczne masy lejne mieszano mechanicznie przez 2 godziny. Badania mas lejnych obejmowały pomiary lepkości dynamicznej przy użyciu reometru współosiowego Anton Paar MCR 102, wyznaczenie lepkości względnej metodą kubka wypływowego Zahna #4 oraz określenie gęstości mas i ich pH.

### Wyniki badań i omówienie

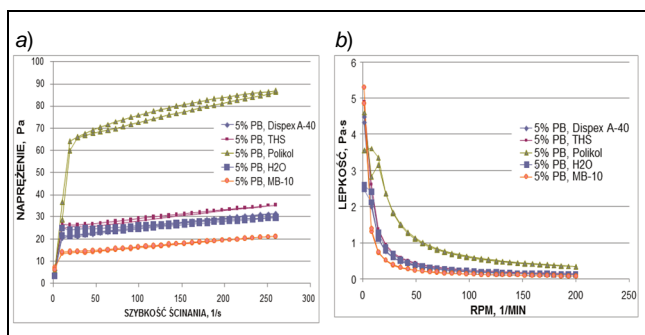
W badaniach reologicznych porównano podstawową, trójskładnikową zawiesinę wodną z zawieszinami, w których 5 lub 10% wag. kaolinu zastąpiono równoważną wagowo ilością popiołu PB. Wyniki przedstawiono na rys. 1÷3. Badania wykazały, że wprowadzenie do wodnych zawiesin popiołu PB (rys. 1) poprawiło właściwości reologiczne. Zarówno 5%, jak i 10% dodatek wagowy popiołu powoduje blisko 3-krotną redukcję naprężeń ścinających. Z porównania krzywych na rys. 1 widać, że różnica w wielkościach naprężeń ścinających, wynikająca z wprowadzenia do zawiesiny większej ilości popiołu (10% wag.), jest niewielka.



Rys. 1. Masy lejne z popiołem PB i bez jego udziału: a) krzywe płynięcia, b) krzywe lepkości

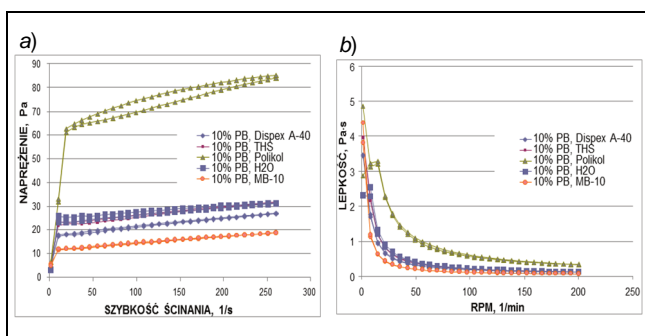
\* Mgr inż. Dorota Zarzycka (d.zarzycka@inmat.pw.edu.pl), dr inż. Paweł Wiśniewski, prof. nadzw. dr inż. Jarosław Mizera – Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

Kolejne krzywe na rys. 2 i 3 pokazują zmiany właściwości zawiesin z dodatkami 5 i 10% popiołu, wywołane wprowadzeniem deflokulantu w ilości 0,25% wag. w stosunku do stałych składników.



Rys. 2. Masy lejne z 5% wag. dodatkiem popiołu PB bez i w obecności deflokulantów: a) krzywe płynięcia, b) krzywe lepkości

Z krzywych płynięcia wodnych zawiesin mieszanek z 5% wag. dodatkiem popiołu PB (rys. 2) wynika, że tylko jeden z zastosowanych deflokulantów MB-10 spowodował zmniejszenie naprężeń ścinających. Pozostałe deflokulanty albo nie poprawiały właściwości reologicznych (Dispex A40 i THS), albo je pogarszały (Polikol 1500). Przebieg krzywych zmian lepkości wskazuje na nienewtonowski charakter badanych zawiesin, które są rozrzedzane ścinaniem.



Rys. 3. Masy lejne z 10% wag. dodatkiem popiołu PB bez i w obecności deflokulantów: a) krzywe płynięcia, b) krzywe lepkości

W przypadku zawiesin wodnych zawierających 10% wag. popiołu PB (rys. 3) wpływ obecności deflokulantów jest wyraźniejszy. Najskuteczniejszym, podobnie jak w przypadku mniejszego dodatku popiołu, okazał się upłynniacz MB-10. Deflokulant THS nie powoduje zmian właściwości reologicznych, natomiast kompletnie nieprzydatny okazał się Polikol 1500, który spowodował znaczne zwiększenie naprężenia ścinającego w stosunku do zawiesiny bez deflokulantu. Podobnie też jak dla zawartości popiołu 5% wag. (rys. 2) układają się krzywe płynięcia na rys. 3; ich przebieg świadczy o pseudoplastycznym charakterze zawiesiny rozrzedzanej ścinaniem. Wyniki pomiarów lepkości względnej metodą kubka wypływowego Zahna #4 oraz określenie gęstości mas i ich pH zawiera tablica.

Zamieszczone w tablicy wyniki pozostają w zgodzie z wynikami badań reologicznych. Biorąc pod uwagę zbliżoną gęstość zawiesin i podobne wartości pH – ok. 8 (tablica), z którym związane jest rozmieszczenie ładunków na powierzchni ziaren materiałów ilastych, kształt charakterystyk krzywych płynięcia wynika głównie ze stopnia zdyspergowania mieszanek surowców. Dodatek 10% wag. popiołu PB w obecności deflokulantów okazał się w niewielkim stopniu korzystniejszy od 5% dodatku. W związku z tym w dalszych pracach celowe wydaje się zastąpienie takiej ilości kaolinu odpadowym popiołem.

TABLICA. Masy z zawartością 50% wag. fazy stałej

Masa lejna	Lepkość względna, s	pH	d, g/cm <sup>3</sup>
K+G+B	n.o.	8,26	1,40
5%PB+K+G+B	n.o.	7,39	1,39
5%PB+K+G+B+Disp. A40	n.o.	8,25	1,32
5%PB +K+G+B+Polikol 1500	n.o.	8,24	1,32
5%PB +K+G+B+MB10	8,2	7,98	1,28
5%PB+ K+G+B+THS	n.o.	8,50	1,26
10%PB +K+G+B	n.o.	7,80	1,40
10%PB+K+G+B+Disp. A40	n.o.	8,64	1,27
10%PB +K+G+B+Polikol 1500	n.o.	8,53	1,29
10%PB+ K+G+B+MB10	9,0	8,20	1,35
10% PB +K+G+B+THS	n.o.	8,50	1,30

K – kaolin, G – glina, B – boksyt, PB – popiół z węgla brunatnego, n.o. – nie oznaczono

## Podsumowanie

Charakter deflokulantu ma znaczący wpływ na właściwości uzyskanych zawiesin, które mogą być użyteczne przy wytwarzaniu propantów ceramicznych. Wcześniejsze badania wykazały, że masa lejna złożona z 50% wag. kaolinu, 40% wag. gliny i 10% wag. boksytu, zawierająca deflokulant MB-10, korzystne właściwości reologiczne. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w obecności deflokulantu MB-10 możliwe jest zastąpienie 10% wag. kaolinu taką samą ilością popiołu z węgla brunatnego bez zmiany własności reologicznych masy lejnej. Niekorzystny okazał się deflokulant Polikol 1500. Właściwości reologiczne masy lejnej z tym glikolem były nawet gorsze od własności zawiesiny niezawierającej deflokulantu.

Badania realizowane w ramach projektu „BLUE GAS” „Optymalizacja technologii celem produkcji lekkich propantów ceramicznych o najwyższej wytrzymałości na zgniatanie i o najniższym ciężarze właściwym przy maksymalnym wykorzystaniu polskich surowców mineralnych i popiołów lotnych”, Nr BG1/BALTICPROPP/13, finansowane przez NCBR.

## LITERATURA

- Widaj J., Izak P., Myszką S., Myszką H., Knypl M. „Ceramiczna masa lejna, zwłaszcza do otrzymywania granulatu przy użyciu suszarni rozpyłowej”. *Opis patentowy 104826*, (1979) Polska.
- Eldred B.T., Wilson B.A., Gardinier C.F., Duenckel R.J. „Proppant Particles Formed from Slurry Droplets and Method of Use”. *US Patent 20120227968 A1* (2012).
- Dziubak C., Szamałek K., Bylina P. „Ocena możliwości wytwarzania propantu ceramicznego metodą «granulowanie-spiekanie». *Szkoła i Ceramika*. R. 63, nr 5 (2012): s. 2÷6.
- Pampuch R., Haberko K., Kordek M. *Nauka o procesach ceramicznych*. Warszawa: Wyd. PWN, 1992.
- Isak P. *Reologia mas ceramicznych*. Wyd. AGH, 2012.
- Szmidt-Szałowski K., Szafran M., Bobryk E., Sentek J. „Właściwości reologiczne mas ceramicznych”. *Technologia chemiczna, Przemysł nieorganiczny*. Wyd. PWN, rozdz.19.3.
- Matek M., Wiśniewski P., Matysiak H., Kurzydowski K.J. „Technological properties of ceramic slurries based on aluminium III oxide for ceramic shell moulds fabrication”. *Mechanik*. R. 88, nr 2CD (2015): pp. 127/235÷242.