T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

POLİMER KAPLI KUARTZ VE KAOLİNİT MİKROPARTİKÜL ESASLI HİDROLİK ÇATLATMA PROPPANTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İhsan Nuri AKKUŞ
I. DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Yüksel AKINAY
II. DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI

VAN-2021

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

POLİMER KAPLI KUARTZ VE KAOLİNİT MİKROPARTİKÜL ESASLI HİDROLİK ÇATLATMA PROPPANTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İhsan Nuri AKKUŞ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2021-9406 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Yüksel AKINAY danışmanlığında, İhsan Nuri AKKUŞ tarafından sunulan "POLİMER KAPLI KUARTZ VE KAOLİNİT MİKROPARTİKÜL ESASLI HİDROLİK ÇATLATMA PROPPANTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 14/10/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç.Dr. Adem ZENGİN İmza:

Üye: Dr. Öğr.Üyesi Yüksel AKINAY İmza:

Üye: Dr. Öğr.Üyesi Tayfun ÇETİN İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …../…../…… tarih ve …….. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

…….

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

İhsan Nuri AKKUŞ

ÖZET

POLİMER KAPLI KUARTZ VE KAOLİNİT MİKROPARTİKÜL ESASLI HİDROLİK ÇATLATMA PROPPANTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

AKKUŞ, İhsan Nuri
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
I. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yüksel AKINAY
II. Danışman: Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI
Kasım 2021, 75 Sayfa

Bu tez çalışmasında farklı destek materyallerinin kopolimerizasyon yöntemi kullanılarak polimer ile çekirdek kabuk şeklinde küresel mikropatiküller üretilerek proppant olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Üretilen destekçi (proppant) malzemelerin, basma mukavemeti için mekanik basma dayanımı, üretilen proppantların(destekçi) morfolojik yapısı alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Fonsiyonel grupların incelenmesi için fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ile analizi yapılmıştır.

Belirtilen yöntemle üretilen kuartz proppantlar ve kaolinit proppantlar SEM analizleri sonucunda morfolojik olarak küresel bir formda mikropartikül boyutlarında proppantlar elde edildi. Mekanik dayanım olarak kaolinit proppantlar ve kuartz proppantlar benzer özellikler gösterdiği tespit edildi. İki materyalin teorik olarak proppant olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Kaolinit proppantların kırılma düzeni olarak kuartz proppantlara göre daha plastik özellikler gösterdiği belirlendi.

Anahtar kelimeler: Hidrolik çatlatma, mikropartikül, polimer, proppant

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYMER COATED QUARTZ AND KAOLINITE MICROPARTICULAR BASED HYDRAULIC FRACTURING PROPPANTS

AKKUŞ, Ihsan Nuri
M. Sc., Thesis, Chemistry Engineering Department
I. Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yüksel AKINAY
II. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI
November 2021, 75 Pages

In this thesis, the usability of different support materials as proppant was investigated by producing spherical microparticles in the form of core shell with polymer using the copolymerization method. The mechanical compressive strength of the produced proppant materials for compressive strength, and the morphological structure of the produced proppants were carried out by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) analysis. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy was used to examine the functional groups.

Quartz proppants and kaolinite proppants produced by the specified method as a result of SEM analysis, proppants in microparticle size were obtained in a morphologically spherical form. It was determined that kaolinit proppants and quartz proppants showed similar properties in terms of mechanical strength. The theoretical usability of the two materials as proppant was investigated. It was determined that kaolinit proppants showed more plastic properties than quartz proppants in terms of fracture pattern.

Keywords: Hydraulic fracturing, microparticul, polymer, proppant.

ÖN SÖZ

Gerek Yüksek Lisans gerekse laboratuvar ve tez çalışmam süresi boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ayrıca tecrübelerinden yararlanırken bana göstermiş olduğu hoşgörü, sabır ve maddi-manevi her türlü desteğinden dolayı Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yüksel AKINAY hocama sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarımda desteğini eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarımın aksamadan yürümesinde emeği geçen ve laboratuvarındaki bütün imkânları bize sunan ayrıca tecrübelerinden yararlanırken bana göstemiş olduğu hoşgörü sabır ve maddi-manevi ger türlü desteğinden dolayı Sayın Doç. Dr. Adem ZENGİN hocama teşekkür ederim.

Laboratuvardaki tüm çalışmalarım ve birlikte görev aldığımız projelerde her tür desteklerini eksik etmeyen Sensör Laboratuvarındaki arkadaşım Fırat SALMAN' a teşekkür ederim. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini eksik etmeyen aileme ve tez çalışmam boyunca bana destek olan, sabrını esirgemeyen sevgili eşim Neslihan ÇİFTÇİ AKKUŞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışma; Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FYL-2021-9406) tarafından desteklenmiştir.

İhsan Nuri AKKUŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖN SÖZ v
İÇİNDEKİLER vii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
SİMGELER VE KISALTMALAR xiii
1.GİRİŞ 1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ 9
2.1. Hidrolik Çatlatma Nedir? 9
2.2. Hidrolik Çatlatma Akışkan Sistemleri 17
2.2.1 Su bazlı akışkanlar 19
2.2.2 Köpük bazlı akışkanlar 20
2.1.3 Yağ bazlı akışkanlar 20
2.2.4. Asit bazlı akışkanlar 21
2.2.5 Alkol bazlı akışkanlar 22
2.2.6. Emülsiyon bazlı akışkanlar 22
2.3. Proppant (Destekçi) Türleri 23
2.3.1. Silika kumu proppantlar 24
2.3.2. Reçine kaplı proppantlar 24
2.3.3 Seramik proppantlar 25
2.4. Polimer Teknolojisinin Proppant Teknolojisine Etkisi 26
2.4.1. Proppant teknolojinde kullanılan polimerler ve özellikleri 27
2.5 Proppant Polimer Kaplama Methodları 29
2.5.1. Geleneksel method 29
2.5.2. Soğuk kaplama metotları 30
2.5.3 Sıcak kaplama yöntemi 30
3.MATERYAL VE YÖNTEM 31

3.1. Materyal 31
3.2. Yöntem 32
3.2.1 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) 33
3.2.2. Fourier Transform İnfrared Spekroskopi (FT-IR) 35
3.2.3. Basma dayanımı 36
4. BULGULAR 39
4.1. Kuartz Proppant Üretimi 39
4.1.1. Kuartz proppant SEM analizleri 39
4.1.2. Kuartz proppantların boyut analizi 44
4.1.3. Kuartz proppantların fourier transform infrared spektroskopy (FT-IR) 46
4.2. Kaolinit Sonuçları 47
4.2.1. Saf kaolinit SEM analizi 47
4.2.2. Kaolinit proppant üretimi SEM analizi 48
4.2.3. Kaolinit proppant boyut analizi 50
4.2.3. Kaolinit FT-IR analizi 52
4.2.3. Basma dayanım analizi 54
4.2.4 Kırılma oranı analiz sonuçları 58
4.2.4. Proppant kırılmalarının morfolojik incelemesi 58
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 63
KAYNAKLAR 65
ÖZGEÇMİŞ 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Hidrolik çatlatmanın yıllara göre teknolojik olarak olan gelişmeler (Smith ve Hannah, 1996). 14
Çizelge 2.2. Hidrolik çatlatmada kullanılan farklı akışkanlar (Spellman, 2013; Uddameri ve ark., 2016). 17
Çizelge 2.3. Hidrolik çatlatma akışkanlarına eklenen katkı maddeleri. 18
Çizelge 2.4. Proppant kaplama da kullanılan polimerler ve Özellikleri (Goldschmidt ve Streitberger'de, 2003). 28
Çizelge 2.5. Proppant teknolojisinde kullanılan sertleştirme ajanları ve özellikleri. 29
Çizelge 3.1. Üretilecek olan proppantlar ve kaplama polimerleri. 33
Çizelge 4.1. Boyut analizi sonuçları. 45
Çizelge 4.2. Kaolinit proppant boyut analizi. 51
Çizelge 4.3. Basma dayanım testi uygulanan malzemeler. 54
Çizelge 4.4. Basma dayanımı analiz sonuçları. 57
Çizelge 4.5. Bulk yoğunluğu ve kırılma oranı sonuçları. 58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Hidrolik çatlatma operasyonu şekilsel olarak gösterimi (Wikimedia,2014).. 11
Şekil 2.2**.** Hidrolik çatlatma operasyonunda hedef kayaca uygulan kuvvetler..... 12
Şekil 2.3**.** Polimer kaplamanın proppant teknolojisine etkisi (Stevens, 2014). 26
Şekil 3.1. Zeiss Sigma 300 Alan Taramalı Elektron Mikroskobu. 34
Şekil 3.2. Thermo Nicolet İS-10 FT-IR cihazı. 35
Şekil 3.3. Basma dayanım test cihazı ve test hücresi. 37
Şekil 4.1. Saf kuartz FE-SEM görüntüleri. 39
Şekil 4.2. Saf kuartz EDX spektrumu. 40
Şekil 4.3. 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate ile modiye edilmiş kuartz. 41
Şekil 4.4. Mek EDX spektrumu. 41
Şekil 4.5 Proppantların genel görüntüsü. 42
Şekil 4.6 HDBSD ile alınmış görüntü. 43
Şekil 4.7. Proppant EDX spektrumu. 44
Şekil 4.8. Boyut analizi görüntüsü. 45
Şekil 4.9. FT-IR sonuçları. 46
Şekil 4.10. Saf kaolinit sem görüntüleri. 47
Şekil 4.11. Saf kaolinit EDX spektrumu. 48
Şekil 4.12. Kaolinit proppant SEM görüntüsü. 49
Şekil 4.13. Kaolinit proppant EDX spektrumu. 49
Şekil 4.14. Kaolinit proppant boyut analizi. 51
Şekil 4.15. Saf kaolinit FT-IR sonuçları. 52
Şekil 4.16. Kaolinit proppant FT-IR analiz sonuçları. 53
Şekil 4.17. Kuartz basma dayanım analiz sonuçları. 55
Şekil 4.18. Kaolinit basma dayanım analiz sonuçları. 56
Şekil 4.19. Kaolinit ve kuartzın basma dayanımı karşılaştırması 57
Şekil 4.20. Basma dayanım testi sonrası kırılmış kuartz proppantlar. 59
Şekil 4.21. Basma dayanım testi sonrası kırılmış kaolinit proppantlar. 60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur

Simgeler	**Açıklama**
Si	silisyum
Al	Alüminyum
O	Oksijen
C	Karbon
Fe	Demir
K	Kalsiyum
Mg	Magnezyum
Cu	Bakır
Na	Sodyum
µm	Mikron
η	Kırılma Oranı

Kısaltmalar	**Açıklama**
Q	kuartz
MQ	Modifiye Kuartz
Prp	Proppant
SK	Saf Kaolinit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spekroskopi
SEM	Elektron Mikroskopu
HDBSD	Yüksek Çözünürlüklü Back Scater Dedektör
Edx	Enerji Dağılımlı X Işını Dedektörü
ST	Stiren

1.GİRİŞ

Petrol ve Doğalgaz kaynakları enerji ihtiyaçlarının karşılanması için son derece önemlidir. Toplumların petrol ve doğalgaz kaynaklarına olan ihtiyacı sanayi devriminin gerçekleşmesinden sonra zamanla giderek artmıştır. Bu kaynaklar toplum hayatına; evde ısıtma için, yiyeceklerimizi pişirme için, elektrik enerjisi üretimi, plastiklerin üretimi ve buna benzer birçok alanda etki etmektedir (Karslı, 2015). Artan küresel enerji ihtiyaçlarını karşılamak için jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, biyo yakıt ve buna benzer enerji kaynakları fosil yakıtlarını desteklemek amaçlı kullanılmaya başlanmıştır (Duman ve Ryan, 2012). Petrol ve doğalgaz kaynakları hidrokarbonlardan oluşan bir karışımdır. Hidrokarbon rezervlerinde ham petrol ve doğal gaz hidrokarbon karışımı olarak bulunur. Bu karışımın içeriğinde ki materyaller birçok endüstrinin ham maddesini oluşturur.

Petrol ve doğalgaz kaynakları yer altında geçirimsiz kayaçların içerinde veya geçirimsiz bir şapka tabakanın altında toparlanmış halde bulunur (Zendehboudi ve Bahadori, 2017). Bu kaynakların tespiti sismik yöntemler ve jeolojik yöntemler kullanılarak tespit edilir. Petrol ve doğal gaz kaynaklarının tespit edilip, var olan kaynağa ulaşmak ve üretmek petrol ve doğalgaz endüstrisinin temel çalışma alanı olmuştur. Petrol ve doğalgaz kaynakları yer altı kayaçlarından üretilmesinden dolayı üretim prosesinin koşulları oldukça zordur. Hidrokarbon rezervleri birçok farklı yolla sınıflandırılabilir. Temel sınıflandırma yöntemleri olarak; içerdiği sıvı sistemine göre, rezervuar teknolojine göre, üretildiği kayaca göre, kayaç karaketerine göre jeolojik yapısına göre, bulunduğu lokasyona göre, rezervuar basınç sistemine göre olmak üzere birçok farklı rezervuar sınıflandırma sistemleri vardır. Hidrokarbon kaynakları konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan rezervuarlar olarak iki sınıfa ayrılabilir. İki sınıflandırma arasındaki farklılaşma rezervuarın kimyasal özelliği, konumu ve üretilme teknolojileri ile belirlenir. Daha az kaynak, düşük derinlik, daha az sıvı yer değiştirme teknikleri ve az maliyetli üretim prosesleri konvansiyonel rezervuarların temel özelliğidir (Satter ve Iqbal, 2015). Ancak zamanla artan küresel enerji ihtiyacı ve konvansiyonel rezervlerin az olması petrol ve doğalgaz endüstrisini alternatif hidrokarbon rezervlerini araştırma yöneltmiştir (EIA, 2012). Bununla paralel olarak gelişen sondaj teknolojileri ile konvansiyonel olmayan

kaynaklar önem kazanmıştır. Sondaj teknolojisinde yatay sondaj yönteminin gelişmesi ile konvansiyonel olmayan kaynaklardan hidrokarbon üretimine yönelimi sağlamıştır. İlk yatay sondaj Amerika Birleşik Devletleri'nin Texas eyaletinde Texon firması tarafında gerçekleştirildi. Ancak o dönem yatay sondaj dikey sondaja oranla daha maliyetliydi. Konvansiyonel olmayan kaynaklar konvansiyonel kaynaklara göre daha maliyetli üretim prosesleri gerektirmektedir. Bunun temel nedenleri daha fazla derinlik, düşük geçirgen kayaç yapıları, kayaç içerisinde kapanlanmış hidrokarbon kaynaklarının fazla olması, daha fazla sıvı yer değiştirme teknolojilerinin kullanılması ve yüksek viskoziteli petrolün olması gibi konvansiyonel olmayan kaynakların temel özellikleri sayılabilmektedir. Bu rezervuarlara örnek olarak: düşük geçirgenliğe sahip tabakalı petrol, kompakt kum gazı, kömür yatağı metan, petrol şisti, aşırı derinliklerde bulunan rezervuarlar (5 km derinliğin altında), kaya gazı gibi rezervuarlar gösterilebilir (Satter ve Iqbal, 2015). Ancak hidrokarbon rezervlerinden kaynaklanan çevre kirlilikleri ve artan enerji talepleri doğrultusunda küresel enerji sektörü daha temiz olan doğalgaz kaynaklarını araştırmaya yol açmıştır. Bu yönelim Amerika Birleşik Devletler'inde (ABD) Marcellus Shale gaz havzasının keşfi ile sonuçlanmıştır. Shale gaz tabakalarındaki var olan gazın geleneksel petrol ve doğalgaz üretim yöntemleri ile üretimi maliyetli ve zor olması ve açılan kuyuların üretkenliği artırmak için petrol ve doğalgaz endüstrisi yeni yöntemler geliştirmeye yöneltti (Arora ve Cai, 2014). Zaman ilerledikçe, teknolojik gelişmeler ve yatay bir kuyu açma maliyetindeki azalma, onu uygun bir seçenek haline getirdi. Ancak yatay sondaj uygulamaları ile üretim miktarında beklendiği kadar bir değişim göstermemiştir. Konvansiyonel rezervuarlarda üretim kuyu tamamlama ve üretim aşamalarında uygulanan kuyu perforasyonu, kuyu asitleme, konvansiyonel sıvı yer değiştirme operasyonları gibi uygulamalar konvansiyonel olmayan rezervuarlarda üretim de beklenen artışı etkilememiştir. Bunun temel nedenleri olarak konvansiyonel olmayan rezervuarlardaki üretim basıncının düşük olması, kayaç içerisinde kapanlanmış olan petrolün ve doğalgazın akışa serbest olan petrol ve doğalgazdan az olması, kayaç geçirimliliğinin düşük olması gibi etkenler etkilemektedir. Son yıllarda teknolojide olan gelişmeler doğalgaz kullanımını artırmış bu da doğalgaz arzında artışa neden olmuştur (Nome ve Johnston, 2008).

Petrol ve doğalgaz konvansiyonel olmayan rezervuar kayacı olarak şeyl, dolomit, kum taşı gibi kayaçların içinde bulunabilir (Belyadi ve Fathi, 2019). Rezervuar

kayacından hidrokarbon üretimini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler; rezervuar kayacının çeşidi, kayacın geçirgenliği, kayacın porozitesi, formasyonun basıncı, ana kayanın bulunduğu derinlik, yeraltı suyunun durumu ve kayacın ıslatılımlığı (su ıslatımlı veya petrol ıslatımlı) gibi faktörler etkilemektedir (Cheremisinoff ve Davletshin, 2015). Endüstri, kayaçlardan hidrokarbon üretimini ekonomik olarak gerçekleştirmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. ABD Enerji Bakanlığı'na göre, hidrokarbon üretimi artırma yöntemleri için üç ana teknik var: termal enjeksion, gaz enjeksiyonu ve kimyasal enjeksiyon (Walsh ve Lake, 2003). Termal enjeksiyonda; formasyonda ki ham petrolün viskozitesini azaltmak veya ham petrolün bir kısmını buharlaştırmak ve böylece hareketlilik oranın azaltmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Artan ısı ham petrolün yüzey gerilimi azaltır ve geçirgenliğini artırır. Kullanılan metotlar, döngülü buhar enjeksiyonu, buhar seli ve yanmayı içerir. Bu yöntemler süpürme verimini ve yer değiştirme verimini arttırır. Buhar seli, su enjeksiyonuna benzer bir method ile kuyuya buhar pompalayarak hazneye ısı kazandırmanın bir yoludur. Ateş seli formasyonun yüksek gözenekli ve petrol doygunluğunun iyi durumlarda çalışır. Yanma, rezervuar içinde ısı oluşturur, oksijen içeriği yüksek gaz ile desteklenerek yanmanın sürmesi sağlanır. Bu yöntemlerde amaç ham petrolün viskozitesini düşürmektir (Muskat, 1981). Gaz enjeksiyonu veya karışabilir taşkın, günümüzde gelişmiş petrol geri kazanımında en yaygın kullanılan yaklaşımdır. Karışabilir taşkın, karışabilir gazları rezervuara sokan enjeksiyon işlemleri için kullanılan genel bir terimdir. Karışabilen bir yer değiştirme işlemi, rezervuar basıncını korur ve petrolün yer değiştirmesini geliştirir, çünkü petrol ve su arasındaki ara yüzey gerilimi azaltır (Saidi, 1996). Ancak sanayiinin gelişmesi ve enerji talebinin zaman geçtikçe artması petrol ve doğalgaz endüstrisini, hidrokarbon üretimini artıracak veya alternatif olabilecek hidrokarbon kaynaklarının araştırılmasına yol açmıştır. Konvansiyonel rezervuarlarının keşfi ve üretim işlemlerinin uzun ve maliyetli olmasından dolayı petrol ve doğalgaz endüstrisi konvansiyonel olmayan rezervuarlardan hidrokarbon üretimine yönelmesine sebep olmuştur (Al-Muntasheri, 2014). Organik hidrokarbon içeriği olarak zengin, geçirgenliği düşük üretim maliyetleri yüksek olan şeyl tabakaları konvansiyonel rezervuarlara alternatif hidrokarbon kaynağıdır (Stevens, 2012). Konvansiyonel rezervuarlara uygulanan termal enjeksiyon, kimyasal enjeksiyon ve gaz enjeksiyonu gibi teknikler organik zengin şeyl rezervuarları için pratik değildir.

Bunun nedeni organik zengin şeyl rezervuar bileşimlerinde karmaşık gözenek yapısı, son derece düşük geçirgenlik ve heterojenliktir (Sheng, 2015).

1947 yılında ABD'de bulunan Marcellus şeyl sahasında geçirgenliği artırmak için uygulanan hidrolik çatlatma tekniği endüstriyi ve bilimsel araştırmaları organik zengin şeyl rezervuarlarının üretimi için farklı teknolojik araştırmalara yapılmasına yol açmıştır (Clark ve ark., 2012). Hidrolik çatlama temel olarak yeraltı jeolojik formasyonların statik olarak litostatik durumda bulunmasından yola çıkılarak yapılan ve sondaj kuyusu içine pompa yardımıyla yüksek hızda veya basınçta polimer karışımlı su, köpük, petrol bazlı akışkan vb. kimyasal akışkanlar basılması ile çatlak oluşumu sağlanır (Yew ve Wheng, 2014). Yer altındaki hedef kayacın farklı eksenlerde farklı basınç gerilmeleri altında bulunur. Hedef kayaca açılan yatay sondaj borusuna perforasyon deliklerindeki kaçak akışkan debisinden daha yüksek hızda ve debide akışkan ile kayaca basınç uygulanmasıyla kayaç zayıf basınç gerilmesi eksenine dik olarak kırılır (Cheremisinoff ve Davletshin, 2015). Çatlamış kayaca basınç uygulanmaya devam edilirse kırılan kayaç, kırılma ekseni yönünde genişler ve ilerlemeye devam eder. Bu yöntemin uygulanması ile kayaç geçirgenliği ve üretim için temas alanı artar (Khyade, 2016). Hidrolik çatlatma operasyonun da kullanılan kimyasal akışkanlar literatürde guar ve guar türevleri, polyakrilamid, polimer karakterli köpükler, petrol bazlı akışkanlar ve hibrit akışkanlar kullanılmıştır (Fink, 2013).

Çatlatma operasyonu ile oluşturulan çatlakların kapanma basıncı etkisi ile kapanmasını engellemek için çatlaklar içine kapanma basıncı etkisine dayanabilecek destekçi(proppant) malzemeler sıkıştırılır. Bu işlem kayacı çatlatmak için kullanılan akışkana destekçi(proppant) ekleyerek çatlaklar arasına yerleşim sağlanır. Destekçi malzemelerin çatlak içine yerleştirme yöntemi kullanılan akışkanın özelliğine göre değişmektedir. Her akışkan sistemi için farklı bir tasarım yapılmaktadır (Shokir ve Al-Quraishi, 2009). Su sistemlerini kullanarak yapılan çatlatma operasyonlarında destekçi materyallerin yoğunluğu sistemin başarısı için önemlidir. Destekçi materyal su içinde iyi süspansiyon oluşturmalıdır. Polimer jel sistemlerinde kullanılan destekçi materyallerin boyut dağılımı ve yoğunluğu jel akışkanın viskozitesine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Su ile çatlatma operasyonlarında destekçi malzemeler akışkan hızına bağlı olarak yerleşim sağlanırken polimer bazlı viskoz akışkan sistemlerimde yerleşim akışkan basıncına bağlı olarak gerçekleştirilir (Gadde ve ark., 2004). Literatür de farklı

boyutlarda ve farklı karakterlerde destekçi(proppant) materyalleri bulunmaktadır. Boyut dağılımı 100 mesh ile 20 mesh arasında değişkenlik göstermektedir (Holditch, 1979). Çatlatma operasyonunda destekçi materyaller tek boyut olarak kullanılabildiği gibi farklı boyutların birleşimi olarak da kullanılabilmektedir. Destekçi(proppant) olarak silika, bazalt, seramik malzemeler, reçine kaplı silika gibi malzemeler kullanılmaktadır (Pangilinan ve ark., 2016). Xiaobing Han ve ark. (2014) polisitren kaplı düşük yoğunluklu ısıya dayanıklı grafit mikro küreleri yerinde süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile üretmişlerdir. Çalışmalarında üretilen mikro kürelere küresellik morfolojisini incelemek için sem analizi yapılarak Krumbein ve Schloss'un çizelgesine göre küreselliği 0,9 olarak tespit etmişlerdir. Yoğunluk analizleri yaparak parçacık yoğunluğunu 1,025-1,185 g/cm^3 olarak tespit edilmiştir. Malzemenin basınca karşı dayanımını ölçmek için basma testi uygulanarak sonuç olarak kırılan parçacık miktarını %1,3 olarak kayıt edilmiştir. Sıcaklığa karşı kütle kaybı analizleri için termal gravimetrik (TGA-DSC) analizi yaparak 176,8 ℃ olarak tespit etmişler (Han ve ark., 2014). Mikron boyutundaki destekçi(proppant) malzemelerin yanında son yıllarda nano partikül parçacıkların destekçi malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Rui Ma ve ark., (2019) tek aşamalı süspansiyon polimerizasyon yöntemi kullanarak düşük yoğunluklu yüksek termal stabiliteli polisitren kaplı karbon black destekçi malzemeler geliştirerek küresellik analizi, yoğunluk testi, basma dayanım testi ve TGA-DSC analizleri yapmışlardır (Ma ve ark., 2019). Polimer materyal kaplı destekçi malzemeler olduğu saf halde materyallere çeşitli işlemler uygulanarak üretilen destekçiler de literatür de bulunmaktadır. Jinzhou Zhao ve ark. (2015) mullit esaslı materyalere dinamik sinterleme işlemi uygulayarak düşük yoğunluklu seramik proppantlar geliştirerek yoğunluk analizi ve basma testi uygulayarak destekçi malzeme olarak kullanılabilirliği araştırmışlardır (Zhao ve ark., 2015). M.Abd El-Kadera ve ark. (2020) frit, kaolin ve bentonit kullanarak $Fe_2O_3 – TiO_2 – MgO-CaO – SiO_2 – Al_2O_3$ sistemine dayanan düşük alümina içerikli cam seramik proppantlar geliştirerek basma testi, asit dayanıklılık testi, SEM, XRD, küresellik ve yuvarlaklık analizi ve yoğunluk analiz testleri uygulamışlardır (El-Kader ve ark., 2020). Matrisi mineral olan, dış kaplama kabuğu polimer materyal olan destekçi malzemelerin dışında sadece polimer malzemelerden üretilen destekçi malzemeler de üretilmektedir. Ma ve ark. (2014) 20-40 mesh boyutunda ultra düşük yoğunluklu polistiren grafit mikro küreleri fenolik epoksi ile kaplama yaparak yoğunluk

analizi, küresellik ve yuvarlaklık, asit çözünürlüğü, TGA ve basma testi analizi yapmışlardır (Han ve ark., 2014).

Geleneksel proppantların kullanımı sırasında ortaya çıkan sorunlar araştırmacıları proppantların kalitesini artırmak için polimer kullanmaya odaklanmaya motive etmiştir. Bu nedenle, geleneksel proppantların yüksek kapanma streslerine dayanma kabiliyetini arttırmak için, geri akışın önlenmesi, formasyonun daha iyi temizlenmesi ve proppantın çökelmesinin önlenmesi amacıyla polimerler ilave edilir. Kaplanmış proppant, bir substrattan (yani proppant) ve bir veya iki polimer katmanından oluşur. Parçacığın polimerlerle kaplanan kısmı substrat olarak bilinir (Qin ve Hu, 2016). Proppantların ince bir tabaka polimer ile kaplama yapılması çatlatma prosesinin etkinliğini, parçacığın yüksek çalışma sıcaklıklarında ve yüksek basınçlardan koruyarak artırır (Zoveidavianpoor ve Gharibi, 2015). Bu gelişme kırılma iletkenliğinin artırılması, proppant çözünmesinin ve formasyon parçacıklarının üretiminin azaltılması, uzun süreli çatlak geçirgenliğinin artırılması ve sürdürülmesine yardımcı olur. Ayrıca Moore ve ark. (2017) sinterlenmiş boksit mineralinin yüksek termal ve kimyasal dengesi ve mekanik dayanımında dolayı geliştirilmiş jeotermal uygulamaları için mükemmel bir proppant olduğunu iddia etmişlerdir (Childers ve ark., 2017). Proppantın yer altına taşınımını artırmak için araştırmacılar viskozite ihtiyacını düşürücü daha hafif proppantlar geliştirmeye çalışıyorlar. Reçine ve hidrojel kaplamalarının kullanılması veya güçlü katı maddelerinin gözenekliliğinin artırılması yüksek yoğunluklu katıların proppant yoğunluğu başarılı bir şekilde azaltılmıştır. Substratların yüzey özelliklerinin modifikasyonu, yüzey topografyasının değiştirilmesi, ıslanabilirlik ve kimyasal reaktivite gibi olumlu etkiler elde etmek için polimer kaplama vasıtasıyla gerçekleştirilir (Jones ve Cutler, 1985). Polimer kaplanmamış proppantların kuyunun uzun süre üretim yapmasıyla zamanla aşıma uğramıştır. Aşıma uğrayan proppant parçacıkları açılan çatlakların kapanmasına sebep olmuş veya üretim malzemesi olarak kuyudan geri üretim yapılmıştır. Destekçi malzemelerin geri üretimini engellemek ve çatlakların kırılan parçacıklar ile kapanmasını engellemek için polimer kaplama teknolojisi geliştirilmiştir (Zoveidavianpoor ve Gharibi, 2015). Bu çalışmada kuartz ve kaolinit minerallerinin yüzey modifikasyonu yapılarak destekçi (proppant) malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılacaktır. Bu çalışmayı literatürden farklı kılan destek materyellerinin farklılıkları, kaplama polimerlerlerinin farklı olması ve çalışma amaçlarının farklılığı yönünden

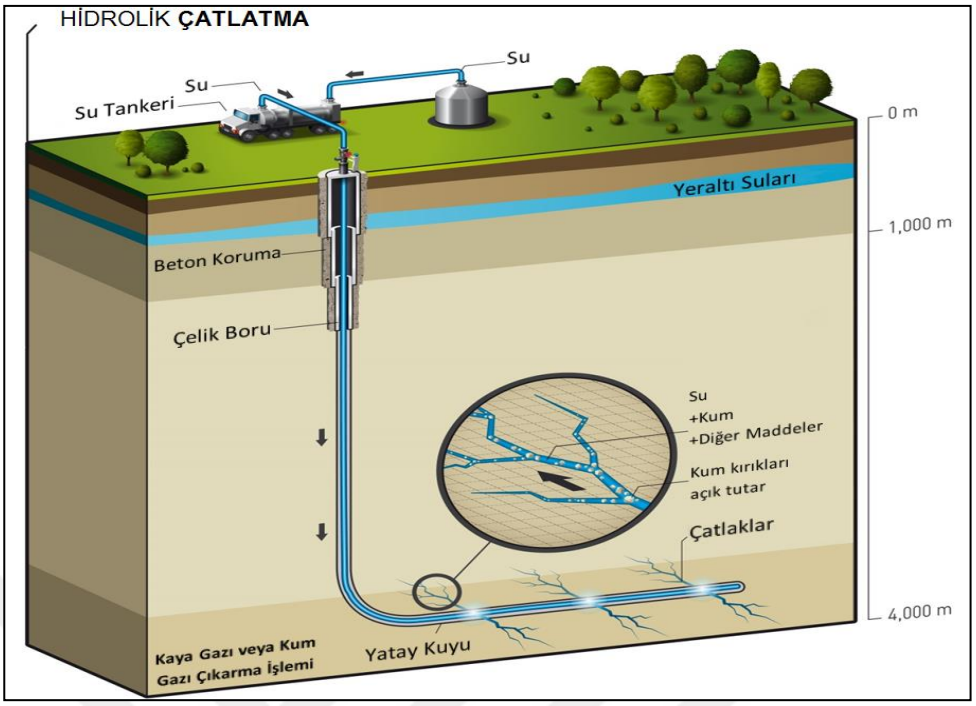
literatürden ayırlmaktadır. Kaplama yöntemi ve analizler literatür ile paraleldir. Bu çalışmanın Türkiye'de var olan şeyl rezervuarlarının değerlendirilmesi için önem teşkil etmektedir. Üretilen destekçi (proppant) malzemelerin; yoğunluk analizleri, basma dayanımı ve basma dayanıma bağlı olarak malzemenin hasar analizleri ve üretilen destekçilerin morfolojik özellikleri araştırılacaktır. Bu çalışma da üretilen proppantlara SEM, FT-IR ve basma dayanımı testleri yapılmıştır.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Hidrolik Çatlatma Nedir?

Geleneksel petrol ve gaz çıkarımı, yoğun yeraltı petrol ve doğal gaz rezervlerini hapseden geçirimsiz kayaların delinmesini içerir ve hatta ağır petrol ve katran kumu bitüm için bir madencilik operasyonu içerebilir. Geleneksel petrol çıkarma işlemi, sondajın neden olduğu basınç değişikliği nedeniyle gerçekleşir. Bununla birlikte, petrol ve doğal gazın tamamı geleneksel ve erişilebilir rezervuarlarda elverişli bir şekilde yer almamaktadır. Birçok petrol ve gaz kaynağı, geçirimsiz tortul kaya oluşumları içindeki gözenek boşluklarında ve çatlaklarda tutulmuştur. Şeyl ve sıkı kumtaşı oluşumları bu tür rezervuarlara örnektir. Bu rezervuarların kalınlıkları değişiklik gösterebilir, şeyl oluşumları nispeten ince tabakalardır (yerin altında da olsa), ancak geniş yatay alanları kapsar ve dikey olarak açılan bir kuyu çıkarım gereği rezervuarın geçirimsiz doğasından dolayı oluşumu, kaynağın minimal bir parçası rezervuarın yalnızca küçük bir alanına erişebilir (Ely, 1985; Gidley ve ark., 1990). Bununla birlikte, sondaj işlemi geleneksel dikey düzlemden sapabildiğinde ve yatay düzlemde hareket ettiğinde, rezervuar kaynağının çok daha fazlası erişilebilir hale gelir. Bu nedenle, geleneksel petrol rezervuarları, petrolü yüzeye çıkarmak (yani gaz tahriki) için gaz kapaklarının ve ham petrol içerisinde çözünmüş gazın basıncına bağlıdır. Petrolü aşağıdan tutan su da yukarı doğru bir hidrolik basınç uygular (yani su tahriki). Doğal gaz ve su tahrikleri tarafından üretilen petrol rezervuarlarındaki birleşik basınç, geleneksel tahrik olarak bilinir. Bir rezervuarın üretimi azaldıkça, suyun kaldırılması gibi yüzeye daha fazla petrolün kaldırılması, pompalama veya yapay kaldırma gerektirir (Amadei ve Stephansson, 1997). 1940'ların sonlarında, sondaj şirketleri üretim formasyonunu kırmak için kuyularda hidrolik basınç oluşturmaya başladı. Bu, kuyunun formasyon ile temasını etkin bir şekilde artırarak daha fazla üretimi teşvik etti. Ayrıca, yönlü sondaj teknolojisindeki gelişmeler, kuyuların rezervuar oluşumuna yatay olarak uzanmak için dikeyden sapmasına izin vermiş, bu da bir kuyunun rezervuar ile temasını daha da arttırmıştır. Yönlü sondaj teknolojisi aynı zamanda tek bir kuyu pedinden çok sayıda kuyu delinmesini sağlarken, böylece çevresel rahatsızlığı azaltırken maliyetleri düşürmüştür. Hidrolik kırılmayı yönlü

sondajla birleştirmek, sıkı (daha az geçirgen) petrol ve doğal gaz rezervuarlarının, özellikle Marcellus Şeyl Formasyonu gibi geleneksel olmayan gaz şeylerinden gaz üretimi yapılmasına olanak sağladı. Son yıllarda sıkı ve ince rezervuarlarda kayaç içine hapsolmuş petrol ve doğalgazı üretmek için kullanılan hidrolik kırılma yöntemi ile üretilen petrol ve doğalgaz miktarının artmış, eski gaz sahalarının canlanmasını sağlamış ve yeni sahaların keşfine yol açmıştır (Fisher, 2012; Scanlon ve ark., 2014; US EIA, 2014). Hidrolik çatlatmanın yatay sondaj ile birlikte kullanılması ile geleneksel olmayan kaynaklardan petrol ve doğalgaz üretimini geliştirmiştir. Hidrolik çatlatmanın amacı, jeolojik formasyon boyunca üretim kuyusuna sıvı ve/veya gaz akışına izin verecek yüksek iletkenliğe sahip bir kırılma sistemi oluşturmaktır. Kısaca süreç, sismik görüntüler, kuyu logları küresel konumlandırma sistemleri ve diğer göstergeler kullanılarak hedef formasyonda tam olarak hizalanan, gaz ve petrolün sıkı olduğu noktaları hedeflemek için yeni açılan bir kuyuya indirilen bir delme tabancasının kullanımını içerir. Ateşlendiğinde, tabanca kuyu gövdesinde, çimentoda ve kayada küçük delikler açar, ardından kırılma sıvısı yüksek basınç altında deliklerden dışarı itilir ve oluşumda gaz ve petrolün kayadan akmasına izin veren küçük çatlaklar oluşturur. Uygulamada, kuyu kademeli olarak kırılır ve her kademenin arasına bir tapa (proppant) yerleştirilir. Tüm aşamalar tamamlandığında ve tıkandığında, gazın veya yağın kuyudan akarak üretime başlamasını sağlayan tapalar çıkarılır (delinir). Bu çatlatma sıvısı, basınç işlemi tarafından oluşturulan birçok çatlağı (kırıkları) açık konumda tutmak ve böylece basınç işlemi uygulandığında kapanmayı önlemek için kaba öğütülmüş ceviz kabukları ve diğer benzer boyuttaki malzemeler gibi proppantlar içerir. Hidrolik kırma için kullanılan sıvı (kaygan su) ağırlıklı olarak su olmasına rağmen, çevresel risk oluşturabilecek kimyasallar (proppantın yanı sıra) içerir. Hidrolik kırılma, düşük geçirgenliğe sahip kaya formasyonlarında tutulan petrol ve doğal gazın üretilmesi için gereklidir. Petrol ve doğal gazın hareketini kayaç geçirgenlini ve yüzey alanını artırarak rezervuardan petrol ve doğalgaz üretimini önemli ölçüde iyileştirir. Hidrolik çatlatma operasyonunun şematik gösterimi şekil 2.1’de verilmiştir.

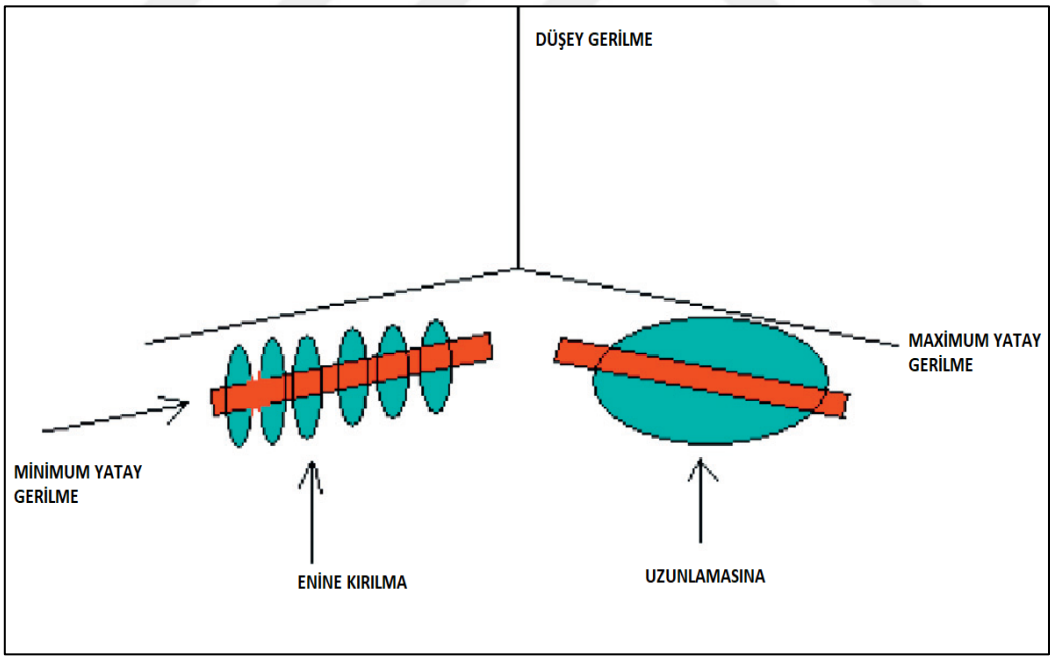


Şekil 2.1. Hidrolik çatlatma operasyonu şekilsel olarak gösterimi (Wikimedia,2014).

Bu nedenle hidrolik kırılma, özellikle düşük geçirgenlikli (şeyl) oluşumlarda tutulan petrol ve doğal gaz üretiminin önemli bir parçası haline gelmiştir (Agarwal ve ark., 1979). Prosedür, petrol ve doğal gazın hareketini uyararak rezervuardan geri kazanımı önemli ölçüde iyileştirir. 1940'ların sonlarından bu yana, Amerika Birleşik Devletleri'nde 1 milyondan fazla kuyu hidrolik olarak çatlatıldı ve dünya çapında 2 milyondan fazla kuyu kırıldı. Yatay delme ile birlikte kullanıldığında, gelişmiş bir delme teknolojisi olan hidrolik kırma, çok büyük alışılmadık kaynakların geliştirilmesini mümkün kılmıştır (King., 2012).

Çatlatma operasyonu jeolojik formasyona açılan sondaj kuyusuna yüksek basınçta su, kum ve kimyasaldan oluşan karışım yüksek basınç sağlayan pompa ile gönderilerek jeolojik formasyonda çatlak oluşumunu veya çatlatmayı başlatmayı sağlar. Hidrolik çatlatma operasyonlarında kayaç mekaniği ve sondaj alanındaki ekipmanlar çok önemli bir yer tutmaktadır. Doğal çatlakları olmayan rezervuarların hidrolik kırılma tasarımı, kayanın homojen, izotropik ve çoğunlukla elastik olduğu ve kırıkların minimum asal gerilmeye dik bir düzlemde simetrik olarak yayıldığı varsayımlarına dayanmaktadır. Jeolojik süreksizlikler, homojen ve izotropik ortamlarda mümkün olmayan bir şekilde hidrolik olarak oluşturulan çatlakların başlamasını, yayılmasını ve geometrisini

değiştirebilir. Çekme mukavemeti kriterine göre, kuyu duvarındaki hidrolik kırılmalar, kaya içindeki asıl çekme gerilmesi (kayadaki sıvı basıncından dolayı) minimum asal gerilme artı kayanın çekme mukavemetini aştığında başlar (Haimson, 1967; Hossain ve Rahman,1967, 2000; Hubbert ve Willis, 1957). Doğal çatlakların, hidrolik çatlatma ile başlayan çatlaklara etkisini incelemek için birçok laboratuar deneyi farklı rezervuar koşullarında yapılmıştır. Bazı deneysel araştırmalar, ilerleyen indüklenmiş hidrolik kırılmanın, yönünde önemli bir değişiklik olmaksızın doğal kırığı geçtiği, doğal kırığa dönüştüğü ve onu genişlettiği veya bazı durumlarda doğal kırılmaya dönüştüğü ve doğal kırılmanın doğal kırık boyunca bir kırık genişlemesinin yanında tekrar kırıldığını göstermiştir (Blanton, 1986; Daneshy, 1974; Lamont ve Jessen, 1963). Öncelikle, stres alanına göre doğal kırılmanın oryantasyonuna bağlıdır. Blanton (1986), Devonian Shale ve Hydrostone blokları üzerinde laboratuvar hidrolik kırılma testleri yaparak, bir hidrolik kırılmanın sadece yüksek diferansiyel gerilmeler ve yüksek yaklaşma açıları altında önceden var olan kırıkların üzerinden geçtiğini tespit etmiştir. Hidrolik çatlama operasyonunda kayaca uygulanan kuvvetleri Şekil 2.2'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.2. Hidrolik çatlatma operasyonunda hedef kayaca uygulan kuvvetler.

Tamamlamayı optimize etmek için gaz katmanlarının üstündeki, içindeki ve altındaki tüm katmanların mekanik özelliklerini anlamak gerekir. Bir çatlatma

iyileştirmesi tasarlamak için yerinde gerilme, young modülü ve poisson oranı gibi temel kaya özelliklerine ihtiyaç vardır. Her bir kaya tabakasının içsel gerilmesi, tabaka içinde bir çatlağı oluşturmak ve yaymak için ne kadar basınç gerektiğini etkiler. Young modülünün değerleri, kayanın sertliği ile ilgilidir ve hidrolik çatlağın genişliğini belirlemeye yardımcı olur. Poisson oranı değerleri, stres altında kayanın yanal deformasyonu ile ilgilidir. Poisson oranı, çeşitli kırılma tasarım formüllerinde gerekli olan bir parametredir (Dehghan ve ark., 2016).

Hidrolik kırılmanın amacı, formasyon boyunca üretim kuyusuna sıvı ve/veya gaz akışına izin verecek yüksek iletkenliğe sahip bir çatlak sistemi oluşturmaktır. Hidrolik çatlatma sıvıları, kırıkları başlatmak ve/veya genişletmek ve ayrıca formasyondaki kırıklara proppant taşımak için kullanılır. Proppantlar, hidrolik kırılma tarafından oluşturulan formasyon çatlakları tutmak veya açmak için formasyona enjekte edilen kum veya diğer granüler maddelerdir. Proppantın bir çatlağa verimli bir şekilde taşınmasını ve yerleştirilmesini sağlamak için formüle edildiklerinde, kırılma sıvılarının viskozitesi dikkate alınır. Formasyona enjekte edilen kırılma sıvılarının çoğu, su, ham petrol ve doğal gaz ile birlikte kuyudan geri pompalanır (Hibbeler ve Rae, 2005).

Ayrıca, hidrolik kırılma tasarlanırken rezervuar özellikleri her zaman göz önünde bulundurulmalıdır. Orta ila yüksek geçirgenliğe sahip rezervuarlarda, kırıklar kuyuya yakın oluşum hasarını atlayarak üretimi iyileştirmek için tasarlanmıştır (Veatch, 1983; Reinicke ve ark., 2010). Bu rezervuarlarda en önemli kırılma özelliği, kırılmanın genişliğinin, geçirgenliğinin ve uzunluğunun ve oluşum matrisi geçirgenliğinin bir fonksiyonu olan boyutsuz kırılma iletkenliğidir. Aslında, düşük geçirgenliğe sahip rezervuarlarda (sıklıkla sıkı şeyl oluşumları olarak anılır) ve kırılma uyarılmış en yaygın rezervuar tipinde, kırılma uzunluğu, artan üretkenlik ve iyileşme için en önemli faktördür. Ek olarak, rezervuar geliştirme açısından, kırılma geometrisini ve yönünü anlamak, kuyu aralığını belirlemek ve formasyondan daha fazla petrol veya doğal gaz çıkarmak için tasarlanmış saha geliştirme stratejileri oldukça önemlidir (Holditch ve ark., 1978).

Hidrolik kırılmalar, uygulanan stresin yönüne ve jeolojik stres rejimlerini yansıtan doğal kırıklar gibi en az direnç yönüne göre yayılma eğilimindedir. Hidrolik çatlatma teknolojisin de olan teknolojik gelişmelere kronolojik olarak Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrolik çatlatmanın yıllara göre teknolojik olarak olan gelişmeler (Smith ve Hannah, 1996).

TARİH	
1900 öncesi	Doğalgaz şeyl formasyonlarından dikey sondaj yapılarak köpükle çatlatma işlemi uygulandı.
1947	Klepper gaz sahası No:1 üretimi artırmak için çatlatma uygulanan ilk sondaj kuyusu
1949	Stephens County, Oklahoma: ilk ticari çatlatma iyileştirmesi
1950	Çimentolama pompasu ile ilk çatlatma operasyonu
1950-1960	Çatlatma geometrisinin geliştirilmesi, kuyu üretimin performansının artırılması
1960 lar	Çatlatma pompaları ve karıştırıcılar geliştirilmesi
1970 ler	Büyük hidrolik kırılma, Geri kazanılabilir rezervleri artışı Avrupa'da hidrolik kırılma
1983	Teksas'ta Barnett şeylinde ilk gaz kuyusu açıldı
1980 ler	Proppant taşımacılığının geliştirilmesi, Kırılma iletkenlik testi Dikey kuyularda kullanılan Çapraz bağlı jel çatlatma sıvıları geliştirildi
1990 sonrası	Barnett şeylinde açılan ilk yatay kuyu, Tespit edilen indüklenmiş kırıkların oryantasyonu, köpük çatlatma gelişi
1996	Slickwater kırılma sıvıları, Mikrosismik ile kırılma sonrası haritalama geliştirildi
1997	Barnett şeylinde hidrolik kırılma, Kaygan su çatlaması geliştirildi
1998	Orijinal olarak jel ile kırılmış kuyuların kaygan su kırılması
2002	Yatay kuyuların çok kademeli olarak kaygan su kırılması
2003	Marcellus sahasında ilk hidrolik çatlatma operasyonu
2004	Yatay sondaj etkinliğinin artması
2005	Kuyu İyileşme faktörüne artan vurgu
2007	Çok kuyulu pedlerin kullanımı ve küme delme

Hidrolik kırma, bir kuyu açma veya inşa etme yöntemi değildir. Doğal gerilmelerin üstesinden gelmek için bir kuyuya basınç altında bir sıvı enjekte ederek gözenekli bir ortamda bir kırılma veya kırılma sistemi oluşturma işlemidir. Bir formasyonu kırmak için, bir kuyudan aşağıya formasyona bir sıvı enjekte edilerek enerji üretilmelidir. Hidrolik olarak oluşturulan kırıkların etkinliği, hem kırılma sisteminin oryantasyonu ve alansal kapsamı hem de buhar veya sıvı geri kazanımının kırılma sonrası geliştirilmesi ile ölçülür (Smith ve Hannah, 1996).

Rezervuar sıvılarının kuyuya ve oradan da yüzeye hareketini kolaylaştırmak için kuyu tamamlandıktan sonra işlem uygulanır. Bu kırılma işlemi, daha fazla petrol ve doğal gaz kaynağına erişim sağlar, ancak yüksek hacimlerde ve basınçta yeraltına enjekte edilen büyük miktarlarda su ve kırılma sıvılarının kullanılmasını gerektirir (Orlandi ve ark., 2011). Petrol ve gaz endüstirisi, kırıklar oluşturmak ve kırıkları açmak için kum veya diğer granüler maddeleri taşımak için kırılma sıvıları tasarlar. Bu sıvıların bileşimi, oluşuma göre değişir basit bir su ve kum karışımından çok sayıda kimyasal katkı maddesi içeren ve daha karmaşık karışımlara kadar değişir (Hareland ve ark., 1993).

Belirli bir formasyonu kırma sırası tipik olarak (i) bir asit aşamasından, (ii) bir tampon aşamasından, (iii) bir destek(proppant) dizisi aşamasından ve (iv) bir yıkama aşamasından oluşur. Asit aşaması, hidroklorik veya muriatik asit gibi seyreltik bir asitle karıştırılmış birkaç bin galon sudan oluşur; bu, kuyudaki çimento kalıntılarını temizlemeye ve karbonat minerallerini çözerek ve kuyu yakınında kırıklar açarak diğer kırılma sıvıları için açık bir kanal sağlar. Ped aşaması, proppant malzemesi olmayan yaklaşık 100.000 galon kaygan sudan oluşur; kaygan su pedi aşaması, kuyu deliğini kaygan su çözeltisi ile doldurur, oluşumu açar ve proppant malzemesinin akışını ve yerleştirilmesini kolaylaştırmaya yardımcı olur (Hibbeler ve Rae, 2005). Destek(proppant) dizisi aşaması, basınç düşürüldükten sonra kırma işlemi sırasında oluşturulan veya gelişen kırıkları açık tutmak (prop) amaçlı, ince bir ağ kumu veya seramik malzemeden oluşan proppant malzemesiyle birleştirilmiş su birkaç alt aşamasından oluşabilir. Proppant malzemesi, bu dizi boyunca daha ince bir parçacık boyutundan daha kaba bir parçacık boyutuna kadar değişebilir. Yıkama aşaması, fazla proppantı kuyu deliğinden uzaklaştırmak için bir miktar sudan oluşur (Khristianovic ve Zheltov,1955).

Hidrolik kırmada kullanılan sıvının çoğu sudur, kimyasallar sürtünmeyi azaltarak boruları serin tutmak ve kireç oluşumunu ve bakteri üremesini önlemek tipik olarak kırılma sıvılarına hacimce %1'i kadar eklenir. Parçalayıcı sıvılar için formüller, kısmen gaz alanının bileşimine ve kısmen de operatörün veya sıvı tedarikçisinin en iyi neyin işe yaradığına ilişkin uzman görüşüne bağlı olarak değişir.

Çatlak oluşturmak için, kuyu deliğindeki basıncı artırmak için kuyu deliğine yüksek bir hızda bir sıvı pompalanır. Basınç, formasyon çatlaklarının kırılma basıncından daha büyük bir değere ulaştığında çatlak oluşmaya başlar, çatlama basıncı, yerinde

gerilme ve kayanın çekme dayanımının toplamıdır. Çatlak, (i) iç basınç (ii) net basınç düşüşü ve (iii) kuyu deliğine yakın basınç düşüşünün toplamına eşit olan basınç (kırılma yayılma basıncı) kullanılarak genişletilebilir (Flewelling ve ark., 2013).

Kırılmalara, genellikle kıvrımlar ve faylar gibi tektonik kuvvetlerden kaynaklanan formasyondaki gerilmeler neden olur. Bunlar, indüklenmiş kırıkların aksine doğal kırıklar olarak adlandırılır. İndüklenen kırıklar, sondaj gerilimi veya yüzey donanımınlarından gelen hidrolik basınçla bir rezervuarı bilinçli olarak kırmak suretiyle oluşturulur. Her iki kırık türü de ekonomik açıdan önemlidir (Perkins ve Kern, 1961). Doğal çatlaklar, karbonat kayalarında kumtaşlarından daha yaygındır. En iyi çatlaklı rezervuarlardan bazıları, genellikle geleneksel olmayan rezervuarlar olarak adlandırılan granittir. Çatlaklar, bölgesel gerilme yönü tarafından belirlenen tercihli yönlerde meydana gelir (Secor, 1965; Phillips, 1972; Sone ve Zoback, 2013). Bu genellikle yakındaki fayların veya kıvrımların yönüne paraleldir, ancak bindirme faylarında faylara dik olabilir veya iki ortogonal yön olabilir. İndüklenmiş çatlak (hidrolik çatlatma ile oluşturulan), genellikle doğal kırıklara dik olan tercihli bir yöne sahiptir (Mohaghegh ve ark., 1999).

Kayma kırıklarının oluşumu veya yeniden etkinleştirilmesi, kayma gerilimine, normal gerilime, boşluk sıvısı basıncına ve spesifik kaya tipi için sürtünme katsayısına bağlıdır. Belirli bir derinlikte bir sondaj deliğine büyük hacimlerde su pompalamak için yapılan hidrolik kırılma sürecinin, oluşturulan veya yeniden etkinleştirilen kırıkların türünü kontrol edemediğini bilmek önemlidir (Arthur, J.D ve ark., 2009). Yaratılan ve/veya yeniden etkinleştirilen veya yeniden açılan çatlak dizisi, yerinde gerilmenin karmaşık etkileşimine, yerel kaya hacminin fiziksel özelliklerine ve önceden var olan herhangi bir kırık ve boşluk sıvısı basıncına bağlıdır (Phillips, 1972).

Konvansiyonel olmayan şeyl formasyonlarında (sıkı gaz) doğal gazın üretilmesi için bir yöntem olan hidrolik çatlatma, son yıllarda kullanılmaktadır. Türkiye'de 2019 yıllında ilk olarak Diyarbakır'dak petrol sahalarında uygulanmaya başlanmıştır. Son zamanlarda, geleneksel olmayan şeyl ve sıkı formasyonlardan ham petrolün geri kazanımı da araştırılmış ve geliştirilmiştir.

2.2. Hidrolik Çatlatma Akışkan Sistemleri

Hidrolik çatlatma operasyonu temelde hidrolik çatlatma sıvı sistemlerinden ve proppantlardan(destek) oluşmaktadır. Hidrolik çatlatma sıvı sistemleri Çizelge 2.2' de verilmiştir. Hidrolik çatlatma akışkanları sadece baz akışkandan oluşmamakta olup bunun dışında katkı maddeleri de bulunmaktadır (Waxman ve ark., 2011). Katkı maddeleri, kırılma sıvısının genel özelliklerini etkilemek için kullanılan çok çeşitli kimyasallardır. Hidrolik çatlatma akışkanlarına eklenen kimyasallar Çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrolik çatlatmada kullanılan farklı akışkanlar (Spellman, 2013; Uddameri ve ark., 2016)

AKIŞKAN	AKIŞKAN TİPİ	AKIŞKAN İÇERİĞİ
Su Bazlı Akışkanlar	Kaygan Su	Su + kum (+kimyasal katkı maddeleri)
Liner Akışkan		
Çapraz Bağlı Akışkan		Jelleşmiş su
Viskoelastik sıvılar		Çapraz bağlayıcı madde
Yüzey aktif jel sıvıları		Elektrolit + yüzey aktif madde
Köpük Bazlı Akışkan	Su bazlı köpük	Su ve köpürtücü+N_2, CO_2
Asit bazlı köpük		Asit ve köpürtücü + N_2
Alkol bazlı köpük		Metanol ve köpürtücü + N_2
Yağ bazlı	Liner akışkan	Yağ veya jelleşmiş yağ
Çapraz bağlı sıvı		Fosfat ester jeli
Su emülsiyonu		Su + yağ + emulsifiers
Asit Bazlı	Doğrusal çapraz bağlı Yağ emülsiyonu	
Alkol bazlı	Methanol/ su karışımı Veya %100 methanol	Methanol+su
Emülsiyon bazlı	Su+ yağ emülsiyonu	Su+ yağ
CO_2+methanol		CO_2+su+methanol
Farklı akışkanlar	Sıvı CO_2	CO_2
Sıvı nitrojen		N_2
Sıvı helyum,		He
Sıvı doğalgaz		LPG (bütan veya propan)

Çizelge 2.3. Hidrolik çatlatma akışkanlarına eklenen katkı maddeleri

TİP	İÇERİĞİ	AMACI
Asit	HİDROKLORİK ASİT	Şeyl oluşumlarının kırılması için, çimentoyu gövde deliklerinden ve sondaj çamurunun tıkanmasından doğal olarak temizlemek için asitler kullanılır.
Biyosit	Gluteraldehit	Kırılma sıvıları tipik olarak organik olan ve bu nedenle bakteriyel büyüme için bir ortam sağlayabilen jeller içerir. Bakteriler jelleştirici ajanı parçalayarak viskozitesini ve proppant taşıma kabiliyetini azaltabilir
Kırıcı	Sodyum klorid	
Korozyon engelleyici	N,N-Dimethyl formamide	Koruma borusunda ve sondaj dizinde korozyonu engellemek
Çapraz bağlayıcı ajan	Borat tuzu	Çapraz bağlanabilir jeller viskoziteyi hızlı artırması
Sürtünme düşürücü	Mineral yağ	Kuyu cidarı ile akışkan arasındaki sürtünmeyi azaltmak
Jel	Guar gum	Akışkanın viskozitesini artırmak

Bir kırılma sıvısının sahip olması gereken genel özellikler, düşük sızıntı oranı, bir destek maddesi taşıma kapasitesi ve düşük pompalama sürtünme kaybıdır. Düşük sızıntı oranı, sıvının kırılmayı oluşturmasına izin verir ve kırılma alanının kapsamını etkiler (Howard ve Fast, 1970). Düşük sızıntı oranı elde etmek için sıvı kaybı katkı maddeleri kullanılır. Proppant taşıma kapasitesi, sıvı akışının yoğunluğu, viskozitesi ve hızından etkilenir. Viskozite, proppant naklinde en kritik parametredir. Viskoziteyi arttırmak için viskozlaştırıcılar olarak adlandırılan katkı maddeleri kullanılır (Thomas ve Elbel, 1979). Bir kırılma sıvısının seçimi, formasyon jeolojisi, saha üretim özellikleri ve ekonomi dahil olmak üzere sahaya özgü özelliklere dayanmaktadır (Ribeiro ve Sharma, 2013). Hidrolik çatlatma operasyonları, kullanılan çatlatma sıvılarının tiplerine, gereken sıvı hacimlerine ve enjekte edildikleri pompa hızlarına göre büyük farklılıklar gösterir. İdeal performans için, bir kırılma sıvısının sahip olması gereken özellikler şunlardır:

(i) yeterli genişlikte bir kırık oluşturma,

(ii) yarık uzunluğunu uzatmak için sıvı hareket mesafesini maksimuma çıkarma,

(iii) büyük miktarlarda taşıma kabiliyetine sahip olma ve

(iv) daha kolay bozunmaya veya kırılmaya izin vermek için minimum jelleştirici madde gerektirir.

Hidrolik kırma işleminin etkinliği birkaç değişken tarafından kontrol edilir, ancak sadece birkaçı kolayca kontrol edilebilir ve bunlar, kırılma sıvısı özellikleri, enjeksiyon

hızı ve destek maddelerinin kalitesidir (Pye ve Smith, 1973). Kırılma sıvıları, sıvı bazlarına göre dört ana bölüme ayrılabilir:

(i) su bazlı sıvılar,

(ii) köpük bazlı sıvılar,

(iii) asit bazlı sıvılar,

(iv) alkol bazlı sıvılar ve

(v) emülsiyon bazlı sıvılar (Xiong ve ark., 1996; Holloway ve Rudd, 2013; Spellman, 2013; Uddameri ve ark., 2016).

2.2.1 Su bazlı akışkanlar

Gaz şeyl formasyonlarında şu anda kırık tedavileri için kullanılan baskın sıvılar sürtünmeyi azaltan katkı maddeleriyle karıştırılmış su bazlı kırılma sıvılarıdır (kaygan su olarak adlandırılır). Diğer birçok su bazlı akışkan, genel olarak, liner akışkanlar, çapraz bağlı akışkanlar ve viskoelastik yüzey aktif madde akışkanlar kullanılır (Harris, 1993). Kaygan su çatlatması, geleneksel olmayan gazda kuyu uyarmanın en temel ve en yaygın şeklidir (Gandossi, 2013). Kırılma sıvısı esas olarak su ve kumdan oluşur (>%98). Sürtünmeyi, korozyonu ve bakteri üremesini azaltmak ve çatlatma işlemi sırasında başka faydalar sağlamak için ek kimyasallar eklenir (Brannon ve Pulsinelli, 1990). Düşük viskoziteli kaygan su sıvıları, daha az genişlikte ve dolayısıyla daha büyük kırılma uzunluğunda kırıklar oluşturarak, daha iyi rezervuar-kuyu bağlantısı için oluşturulan kırık ağının karmaşıklığını teorik olarak arttırır. Kaygan su kırılması uygulaması için en kritik kimyasal katkı maddesi sürtünme azaltıcıdır. Sürtünmeyi azaltmak için kullanılan yaygın kimyasallar, düşük konsantrasyonlarda suya eklenen poliakrilamid türevlerini ve kopolimerleri içerir (Veil, 2010). Kaygan su sıvıları için ek katkı maddeleri, biyosit, yüzey aktif madde (ıslanabilirlik modifikasyonu), kireç önleyici ve diğerlerini içerebilir. Kaygan su sıvılarının beklenen proppant süspansiyon kapasitesi oldukça düşük olduğundan, tamamlayıcı bir çözüm lineer (çapraz bağlı olmayan) jellerin kullanılmasıdır (Brannon ve ark., 2003).

Kaygan su sıvısı, doğası gereği zayıf bir proppant taşıyıcıdır ve proppantın çökme eğiliminin üstesinden gelmek için yeterince yüksek bir akış hızı elde etmek için yüksek pompa hızları gerektirir. Bu neden dolayı yüzey ekipman maliyetleri oldukça yüksektir.

2.2.2 Köpük bazlı akışkanlar

Suya duyarlı oluşumlar ve suyun kıt olduğu ortamlar için köpük bazlı sıvılar uzun zamandır en iyi kırılma sıvılarından biri olarak kabul edilmektedir (Gupta, 2009; Gandossi, 2013). Özellikle, köpük bazlı sıvıların, şeyl gazı rezervuarlarını kırmak için uygun bir araç olduğuna inanılmaktadır. Bu sıvılar daha düşük (veya hiç) su tüketimi gerektirmez ve suya duyarlı oluşumlarda daha az hasara neden olur ve kırılma işleminden sonra geri kazanılması ve işlenmesi gereken daha az sıvı vardır (Mueller ve Amro, 2012). Arıtma sonrası gaz fazının genleşmesi de formasyona giren sıvı fazın köpüklü sıvı ile geri kazanılmasına yardımcı olur (Edrisi ve Kam, 2012). Köpükler, düşük yoğunluklu ve yüksek viskoziteli özellikleri nedeniyle çok benzersiz ve çok yönlüdür. Köpük viskozitesi, büyük ölçüde köpük kalitesine (toplam gaz ve sıvı karışımındaki gaz oranı) ve köpük dokusuna (birim karışım hacmindeki kabarcıkların sayısı) bağlıdır (Rowan, 2009; Edrisi ve Kam, 2012).

Bu nedenle, köpüklerin yüksek viskozite ve düşük sıvı içeriğinden yararlanan petrol endüstrisi birçok uygulamasında kullanılması şaşırtıcı değildir (Gandossi, 2013). Sıvı karbon dioksit bazlı akışkan, sıvı veya süper kritik karbon dioksit içinde çözünen özel bir köpürtücü ajan tarafından stabilize edilmiş harici faz olarak sıvı karbon dioksit içindeki nitrojen gazı köpüğünden oluşur (Gupta, 2003). Bu sıvının ana avantajı, köpüğün sıvı karbon dioksite göre kazandığı ek viskozitedir.

2.1.3 Yağ bazlı akışkanlar

Yağ bazlı çatlatma akışkanları, hidrolik çatlatma işlemlerinde kullanılan ilk yüksek viskoziteli sıvılardır. Bu akışkanın bir avantajı, hemen hemen her formasyon tipiyle uyumlu olmasıdır. Dezavantajları (çoğu su bazlı sıvının kullanımına kıyasla) personel güvenliği ve çevresel etki ile ilgili endişelerle ilişkilidir. LPG 50 yıldır çatlatma akışkanı olarak kullanılmaktadır ve geleneksel olmayan rezervuarlara adapte edilmeden

önce geleneksel rezervuarlar için geliştirilmiştir. Örneğin, petrol kuyularını yeniden canlandırmak için kullanılmış ve ayrıca faz sıkışmasını ortadan kaldırarak yüksek kılcal basınç sergileyen rezervuarlardaki iyileştirmeleri nedeniyle sıkı kumları çatlatmaları için de kullanılmıştır (Gandossi, 2013). LPG, doğal gaz endüstrisinin bol miktarda bir yan ürünüdür ve ortam sıcaklığında depolanır ve LPG kullanımı ayrıca geleneksel kırılma sıvılarını temizlemek için alev üretimi ihtiyacını azaltır ve karbondioksit emisyonlarını azaltır.

Birçok şeyl oluşumu suya duyarlıdır ve LPG kullanmak bu sorunu önleyebilir. Jel özellikleri, (i) düşük yüzey gerilimi, (ii) düşük viskozite, (iii) düşük yoğunluk ve (iv) doğal olarak oluşan rezervuar hidrokarbonları içinde çözünürlüğü içerir. Bu özelliklerin, oluşturulan daha etkili kırılma uzunluklarını desteklediğine ve böylece kuyudan daha fazla gaz üretilmesini sağladığına inanılmaktadır. Bildirilen diğer bir avantaj, proppantı eşit olarak dağıtma yeteneğidir. Kırılma sıvıları, uyarımdan sonraki günler içinde tamamen geri kazanılır ve temizleme, atık bertarafı ve proje sonrası kamyon trafiğini azaltarak ekonomik ve çevresel avantajlar yaratır (Gandossi, 2013).

2.2.4. Asit bazlı akışkanlar

Asit çatlatma ile proppant çatlatması arasındaki temel fark, çatlatma iletkenliğinin oluşturulma şeklidir. Proppant ile çatlatmada işlem tamamlandıktan sonra çatlağı açmak için bir destek maddesi kullanılır, ancak asit kırma işleminde, rezervuar kayada çatlağın duvarlarını oluşturan kanallar oluşturmak için asit kullanılır. Ancak rezervuar kayacında asit ile çözünebilen karbonat oluşumlarının olması gerekiyor. Şeyl formasyonlarında karbonat oluşumlarının sürekliliği az olduğu için asit ile çatlatma operasyonun etkinliği düşüktür. Bu nedenle asit kırma uygulamasının karbonat rezervuarlarıyla sınırlı olması ve sıkı kumtaşı oluşumlarını, şeyl oluşumunu veya kömür damarı rezervlerini uyarmak için uygulanmaması uygundur.

2.2.5 Alkol bazlı akışkanlar

Alkol bazlı akışkanların kullanılmasının avantajları; (i) düşük donma noktası, (ii) düşük yüzey gerilimi, (iii) suda yüksek çözünürlük, (iv) yüksek buhar basıncı ve (v) formasyon ile uyumluluk olarak belirlenmiştir. Metanol, indirgenemez su ve/veya hidrokarbon doygunluğu olan oluşumlar için tercih edilen sıvı haline gelmiştir (Howard ve Fast, 1970; Bennion ve Thomas, 1996, 2000).

Alkol bazlı sıvılar, metanolün yanıcılığı nedeniyle özel güvenlik hususları ile seçici olarak kullanılmalıdır. Metanolün parlama noktası (yani, havada tutuşabilir bir karışım oluşturmak üzere buharlaşabileceği en düşük sıcaklık) 53 °F (11,6 °C)'dir ve yoğunluğu havanınkinden daha fazladır, bu da saha personeli için güvenlik tehlikesi arz eder.

Su bazlı bir çatlatma sıvısında yaygın olarak kullanılan başka bir katkı grubu, yüzey aktif maddeler olarak bilinir. Bunlar, (i) arayüzey geriliminin ve dolayısıyla kılcal basıncın azaltılmasını, (ii) bir köpük stabilize edici etkinin sağlanmasını ve (iii) kırılma sıvıları ve rezervuar sıvıları arasındaki uyumluluk problemlerinin azaltılmasını içerir. Kapiler basıncın düşürülmesi, düşük geçirgenliğe sahip oluşumlarda, rezervuarın gözenek boşluklarında daha az sıvı tutulacağından, çatlatma sıvısının geri akışına gereken basıncı azaltmak için yararlıdır. Parçalama sıvısının geri kazanılmasında, nitrojen ve karbon dioksit gibi gazların eklenmesinin de faydalı olduğu iddia edilmektedir (Harris, 1988).

2.2.6. Emülsiyon bazlı akışkanlar

Çatlatma sıvıları olarak geliştirilmiş ve kullanılan birçok farklı emülsiyon bazlı sıvı vardır. Bu tür sıvıların çoğu, genel olarak su kullanımını azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak için yağ ve su emülsiyonları kullanır ve bu nedenle yağ bazlı sıvılar altında sınıflandırılabilir. Emülsiyon bazlı akışkanların kullanımı, kuyuya verilen su miktarını en aza indirme avantajıyla birlikte, geleneksel yüksek kaliteli karbondioksit bazlı köpüklerin kullanımıyla aynı avantajlara sahiptir (Gupta ve Hlidek, 2007).

2.3. Proppant (Destekçi) Türleri

Bir proppant, kırılmanın çökmemesi ve kapanmaması için bir kırılma işlemi sırasında ve sonrasında indüklenmiş bir hidrolik kırılmayı önlemek ve açık tutmak için tasarlanmış, tipik olarak kum, işlenmiş kum veya üretilmiş bir seramik malzeme gibi katı bir malzemedir (Veatch ve Moschovidis, 1986; Mader, 1989). Proppantlar tipik olarak kum veya boksitten üretilmiş seramikleri içerir. Proppantlar, paketlemeyi daha iyi yapmak için reçineyle kaplanabilir, bu da proppantın yerinde kalmasına ve kuyuya geri akmamasına yardımcı olur. Reçine kaplamalar ayrıca proppant paketi üzerinde daha iyi gerilme dağılımı sağlamaya yardımcı olur. Proppantlar, 1/16 inçten küçük tane çapı boyutlarında belirtilir. Bazı yaygın boyutları 16/20, 20/40, 30/50, 40/70 ve 100 meshtir. Çatlatma operasyonlarında pompalama sırasında bir boyut veya çok sayıda boyut kullanabilir. Daha küçük boyutlardaki proppant kullanımında ki amaç kırılma ucuna daha yakın olmasıdır. Proppant kullanılarak yapılan bir hidrolik çatlatma, düşük geçirgenliğe sahip kaya matrisinden önemli ölçüde daha fazla sıvı iletkenliğine sahiptir.

Çatlatma operasyonlarında zorluklar, proppantın uygun şekilde yerleştirilmesini, ezilmenin veya gömülmenin önlenmesi, çatlaklarda tıkanmayı ve proppantın kuyu deliğine geri akışını içerir. Proseste proppant, kullanılan çatlatma tipine bağlı olarak bileşimde değişebilen su bazlı, köpük bazlı, jel bazlı, kaygan su bazlı veya bir dizi alternatif sıvıdan herhangi biri olabilen bir çatlatma sıvısına eklenir.

Destek maddeleri üzerindeki artan stres, proppant mukavemetini etkileyen stres korozyonu, proppantın ezilmesi, proppantın formasyona gömülmesi ve jel kalıntısı veya sıvı kaybı katkı maddelerinden kaynaklanan hasar nedeniyle kuyunun ömrü boyunca kırılmanın iletkenliği azalacaktır. Kum, seramik (cam boncuklar), reçine kaplı seramik, alüminyum alaşımları, fındık kabukları ve plastikler dahil olmak üzere ticari olarak temin edilebilen çeşitli proppant türleri vardır. Bu proppantlar, esas olarak özgül ağırlıkları ve güçleri ile ayırt edilirler (Jones ve Britt, 2009).

Bu nedenle, proppant özellikleri ve seçimi, kuyu verimliliğini optimize etmek için çok önemlidir. Titiz laboratuvar test protokollerine rağmen, birçok proppant gerçek dünyadaki basınç, sıcaklık ve kuyu içi koşullarına maruz kaldığında genellikle beklendiği gibi performans göstermez (API RP 19C, 2015; API RP 19D, 2015). Boyut, mukavemet

ve yoğunluk gibi geleneksel proppant seçim faktörlerine ek olarak, dikkate alınması gereken birçok önemli faktör vardır.

Kullanılan proppantlar yüksek basınç altında gaz geçirgen olmalıdır. Proppant partikülleri arasındaki ara boşluk yeterince büyük olmalı ve çatlatma basıncı geri çekildikten sonra çatlakları açık tutmak için kapanma gerilmesine karşı dayanacak mekanik mukavemete sahip olmalıdır. Proppantlar, pompalar kapatıldıktan ve çatlak kapanmaya başladığında, çatlağı açık tutmak için gerekli olduğundan, ideal destek maddesi güçlü, ezilmeye dayanıklı, korozyona dayanıklı, düşük yoğunluğa sahip olmalı ve kolay ulaşılabilir düşük maliyetlerde olmalıdır. Bu özellikleri taşıyan en ideal materyaller silika kumu, reçine kaplı proppantlar ve seramik proppantlardır. 1947'de silis kumu proppantı ile ilk kırma işlemi yapıldığından beri, proppant olarak ceviz kabuğu, doğal kum, cam, reçine kaplı kum, sinterlenmiş boksit ve kaolin ve erimiş zirkonya gibi birçok malzeme kullanılmıştır (J.R. Hellmann, ve arkadaşları, 2014).

2.3.1. Silika kumu proppantlar

Kum', 'çatlak kumu' veya 'silika kumu', işlenmiş ve derecelendirilmiş yüksek silika içerikli kuvars kumundan oluşur. İşlemler, silika kum birikintilerinden malzeme çıkarma, kırma, yıkama/temizleme, kum tanelerinin kurutulması ve boyutlandırılmasını içerir. Beyaz kum ve kahverengi kum olmak üzere iki ana tip çatlatma kumu vardır (Stephenson ve ark., 2003). Proppant olarak kullanılan kum türü, proppantın en yaygın olarak kullanılan türü olan ve üretilen bir üründen daha doğal bir kaynak olan silis kumudur. Silis kumu (endüstriyel kum), doğal süreçlerle biriktirilmiş yüksek saflıkta kuvars (SiO_2) kumudur.

2.3.2. Reçine kaplı proppantlar

Silika kumu kolayca ufalanabilir olduğundan ve aşırı gerildiğinde ince tanecikler oluşturduğundan, kırılan parçacıklar formasyonda tıkanmalara neden olmasından dolayı silika kumunun iletkenliğini artırmak için reçine kaplı kum geliştirilmiştir. Aynı kaplama teknolojisi cam boncuklara ve seramik proppantlara da uygulanmıştır. Tüm bu proppantlar reçine kaplı proppant (RCP) kategorisi olarak adlandırılır. Proppantı reçine

kullanarak kaplamanın ana avantajı, proppantın kuyu deliğine geri akışını önleyerek, kaplama içinde kırık tane parçalarını tutabilmesidir. Ayrıca proppantın geri akışını önlemek için ayrı proppant tanelerini birbirine bağlayabilirler (Sinclair ve ark., 1993). İki ana reçine kaplı proppant türü vardır (i) önceden sertleştirilmiş reçine kaplı proppantlar ve (ii) kürlenebilir reçine kaplı proppantlar. Genel olarak, kürlenmemiş reçine sistemleri zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, üç boyutlu çapraz bağlı termoset yapılar oluşturmak için doğrusal reçineyi uygun sertleştiricilerle reaksiyona sokarak iyi özellikler elde edilir (Nguyen ve ark., 1998) Proppantın performansı, çapraz bağlıyıcı reçine malzemesinin özelliklerine bağlıdır. Reçine malzemelerin çapraz bağlanma sırasında oluşan kimyasal çapraz bağlar, çapraz bağlanan malzemenin yeniden ısıtıldığında erimesine veya akmasına izin vermez (Zoveidavianpoor ve Gharibi., 2015). Haque ve ark., (2019) gelişmiş kaplama mukavemeti ve kimyasal stabilite sağlamak için bir nanokompozit reçine geliştirilmiştir Haqueve ark., (2021) sitren ve divinibenzen kullarak sol-jel metodu ile tek aşamalı bir polimerizasyon ile silika kumunu kaplayıp küresel formlarda, ultra hafif ve dayanıklı proppant geliştirmişlerdir.

2.3.3 Seramik proppantlar

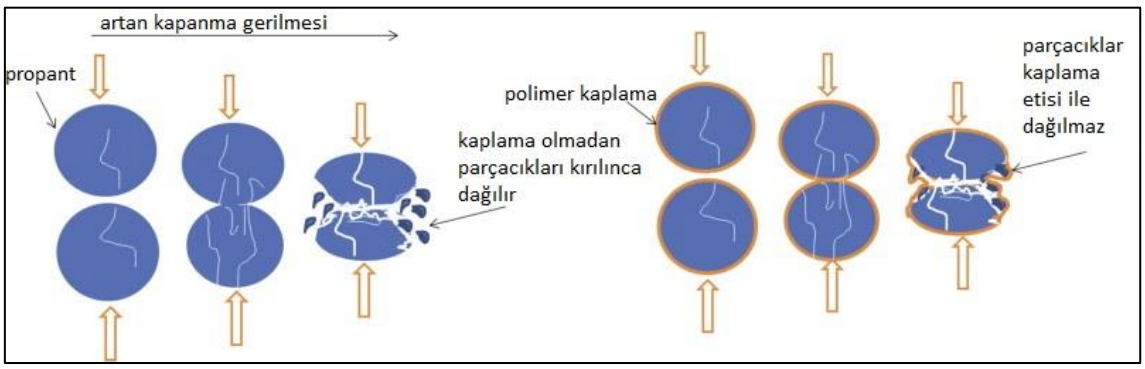
Yaygın olarak kullanılan üçüncü bir proppant türü, üretilmiş seramik malzemelerin (tipik olarak metalürjik olmayan boksit veya kaolin kili) kullanımını içerir. Üretim sürecinde, seramik proppant, boksitin diğer katkı maddeleri ile karıştırılmasıyla sinterlenerek hazırlanır ve seramik proppantın mineral bileşimi, bir miktar titanyum oksit ile alüminyum oksit, silikat ve demirdir. Proppant genellikle yuvarlak şekil ve karakterde üniformdur, bu da kuvars kumu ve RCS'den çok daha yüksek mukavemete sahip olmasını sağlar, böylece yüksek kapatma basıncı ile derin petrol ve gaz tabakasının kırılması için uygundur. Orta ve derin kuyu operasyonları için, diğer proppantlar yerleştirildikten sonra arka proppant olarak iletkenliği arttırmak için seramik proppantlar kullanılabilir. Diğer proppant ile karşılaştırıldığında, seramik proppantlar daha pürüzsüz yüzey, daha yüksek kırılma mukavemeti, aside dayanıklı, alkaliye dayanıklı ve daha yüksek iletkenlik üstünlüğüne sahiptir.

Seramik proppantlar, yüksek kaliteli boksit ve diğer hammaddeleri kullanır; seramik sinterleme, doğal kuvars kumu, cam bilyeler, metal bilyeler ve diğer düşük

mukavemetli proppantların alternatif bir ürünüdür ve petrol ve gaz üretimine olumlu etkisi vardır.

2.4. Polimer Teknolojisinin Proppant Teknolojisine Etkisi

Polimerler, petrol ve gaz kuyularında sondaj ve üretim operasyonunu sürdürmek, işlemek ve optimize etmek için petrol endüstrisi tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerler kuyularda katı birikimini en aza indirir, sıvı viskozitesini korur, suyu viskoz hale getirir, korozyon ve bakım çalışmalarından kaynaklanan arıza süresini azaltır ve kuyu ve yüzey donanımını temizlemek için de kullanılabilir. Petrol ve gaz endüstrisindeki en yaygın polimer uygulama biçimlerinden biri, hidrolik çatlatma işleminde proppantın kaplanmasında kullanılmasıdır. Proppantların kaplanması için polimerlerin uygulanması, son yıllarda yeni ortaya çıkmakta hem mukavemet hem de esneklik bağlamını dikkate alarak daha yüksek performans vaat etmektedir. Proppantın ince bir polimer tabakası ile kaplanması, daha yüksek çatlak iletkenliği ile sonuçlanacak, ince tane oluşumunu önemli ölçüde azaltacak ve böylece hidrolik çatlatma işleminin kalitesini artırmaktadır. Polimer teknolojisinin proppanta etkisi şekil olarak açıklaması şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Polimer kaplamanın proppant teknolojisine etkisi (Stevens, 2014).

İdeal proppant düşük yoğunluğa sahiptir, ezilmeye ve korozyona karşı dirençlidir, güçlüdür ve düşük maliyetle kolayca temin edilebilir olmalıdır (Holditch, 1979). İnce bir polimer tabakası ile kaplanmış proppantlar, gelişmiş propapntlar olarak bilinir. Yüksek kapanma gerilimlerine dayanma kabiliyetini geliştirmek için, (1) geri akışın önlenmesi,

(2) oluşumun daha iyi temizlenmesi ve (3) proppantın çökmesinin önlenmesi için polimerler ile kaplama işlemleri yapılır (Li ve ark., 2011). Kaplanmış proppant, bir substrat (yani proppant) ve bir veya iki polimer katmanından oluşur. Parçacığın polimerlerle kaplanmış kısmı substrat olarak bilinir. Kum, cam boncuklar, seramikler, karbon parçacıkları, boksit, doğal lifler, polimer kaplama substratı olarak uygulamak için iyi birer malzemedir (Shengyin ve Hu, 2016).

2.4.1. Proppant teknolojinde kullanılan polimerler ve özellikleri

Polimer, genel olarak bir dizi daha küçük birimden (monomer) oluşan her molekülün belli ağırlığı olan kimyasal bir malzemedir. Polimerler, diğer monomerlerle kovalent bağ içinde olan en az 3 monomerden oluşur (Huang, 2014). Polimer oluşum şekli polimerizasyon olarak bilinir; ekleme reaksiyonu veya kondenzasyon reaksiyonu yoluyla gerçekleştirilebilir (Betzold, 2001). Polimerler, organik ve inorganik polimerler olarak sınıflandırılır (Graham ve Sinclair, 1988). Polimerler ayrıca sıcaklık davranışı açısından termoset ve termoplastik olarak sınıflandırılır. Termoset polimerler, çapraz bağlı bileşimlerden oluşur ve kalıplama boyunca geri dönülmez şekilde birbirine bağlı bir moleküler yapıya bağlanır (Gaoxiang, 2012). Termoset polimerler, çapraz bağlı bileşimlerden oluşur ve kalıplama boyunca geri dönülmez bir şekilde birbirine bağlı bir moleküle bağlanır (Green ve ark., 2013). Yeniden kalıba dökülebilecek durumda değiller. Öte yandan, kimyasal yapısında hiçbir değişiklik olmaksızın sürekli olarak yumuşatılabilen polimerler, termoplastik polimerler olarak bilinir. Yapılarını kolayca koruyabildikleri ve kalıplamadan sonra ayrılabildikleri için sürekli yeniden kalıplama yeteneğine sahiptirler. Termoplastik polimerlerin başlıca avantajlarından bazıları şunlardır: (1) gelişmiş süneklik, üstün darbe direnci ve büyük kırılma tokluğu (2) büyük geri dönüştürülme ve yeniden kullanım potansiyeli (3) mükemmel korozyon direnci (4) büyük nem direnci olarak sıralanabilir. (Stevens, 2014).

Proppant kaplama için en yaygın organik polimer türleri, farklı reçine türleri, furan, polyesterler ve vinil esterler ve poliüretandır. Proppantların kaplanması için kullanılan polimerler Çizelge 2.4'de sunulmaktadır.

Çizelge 2.4 Proppant kaplama da kullanılan polimerler ve Özellikleri (Goldschmidt ve Streitberger'de, 2003)

Organik Polimer	Kuruma Sıcaklığı°F	Isıl Direnç	Asit Direnç	Suya Direnç	Mekanik Dayanım	Ömür	Kimyasala Direnç
Epoksi reçine	250-400	Mükemmel	İyi	İyi	İyi	Çok iyi	İyi
Furan	375	Orta	İyi	İyi	Zayıf	İyi	İyi
Poliester	212-300	Hassas	Hassas	İyi	Hassas	İyi	Orta
Ürea aldehit	250-400	Mükemmel	İyi	İyi	İyi	Çok iyi	İyi
Poliüretan	210-250	İyi	Hassas	Hassas	İyi	İyi	Orta
Phenol-aldehit	250-400	Mükemmel	İyi	İyi	İyi	Çok iyi	İyi
Vinil ester	212-300	Hassas	İyi	İyi	Hassas	İyi	Orta
Furfural alkol ve furfural	250-400	Mükemmel	İyi	İyi	İyi	Çok iyi	İyi

Proppantın kaplanması için kullanılan başlıca polimer türü reçinelerdir; bunun nedeni sunulan diğer polimer türlerine kıyasla reçinelerin üstün özellikleridir. Sertleştirici ajanlar reçine polimerik kaplamayı partiküle bağlamak için kullanılır (Goldschmidt ve ark., 2003). Proppantların kaplanması için kullanılan bazı sertleştirici ajanlar ve özellikleri Çizelge 2.5'de sunulmuştur.

Çizelge 2.5 Proppant teknolojisinde kullanılan sertleştirme ajanları ve özellikleri

Sertleştirici Ajan	**Sertleştirme Süresi**	**Isıya karşı Direnç**	**Aside Karşı Direnç**
Sikloalifatikaminler	Yavaş	Yüksek	Yüksek
Poliamin Katkı Maddeleri	Orta	Orta	Orta
Poliamidler/Amidoaminler	Yavaş	Düşük	Düşük
Aromatik aminler	Yavaş	Yüksek	Yüksek
Alifatik aminler	Hızlı	Orta	Orta
Ketiminler	Yavaş	Orta	Orta

2.5 Proppant Polimer Kaplama Methodları

Proppantın kaplanması için çeşitli teknikler kullanılır ve bu tekniklerin çoğu geleneksel, soğuk ve sıcak kaplama yöntemleri olarak sınıflandırılır. Kimyasal kaplama normal olarak bu tekniklerde proppantın hidrofobik materyalin sıvı bir solüsyonuna püskürtülmesi, daldırılması veya ıslatılması yoluyla gerçekleştirilir. Ek olarak, kimyasal kaplama, substratın yüzeyine kopolimerize poliviniliden klorür gibi ince bir film tabakasının uygulanması ve bunun uygun bir polimer kaplama ile kaplanması yoluyla gerçekleştirilebilir (Jones ve Cutler, 1985).

2.5.1. Geleneksel method

Geleneksel bir kaplama yöntemi, substratların sıvı ile sertleştirilebilir bir reçine ile kombinasyonunu içerir. Sıvı sertleştirilebilir reçine, sertleşebilir reçineden (organik reçineler), sertleşebilir reçinenin sertleşmesine neden olan bir sertleştirme maddesinden, polimer ve partikül arasındaki bağlanmayı destekleyen bir bağlama maddesinden (silan), partikül yüzeyinde polimer kaplamayı kolaylaştıran bir yüzey aktif madde ve bir sıvı taşıyıcı sıvı viskoz kırılma sıvısını kırmak için kullanılan hidrolize edilebilir bir esterden oluşur (Rediger, 2015).

2.5.2. Soğuk kaplama metotları

Soğuk kaplama methodları üç farklı methoddan oluşur. Bu methodlar; soğuk püskürtme methodu, püskürtme methodu ve kimyasal banyo yönteminden oluşur.

Püskürtme, altlıkların yüzeyinde ince film biriktirmek için fiziksel bir yöntemdir. Fiziksel bir süreç olarak sınıflandırılır, çünkü hedef materyalin iyon bombardımanı, fiziksel bir süreçten kaynaklanan bir buhar oluşumuna yol açar (Ngaruiya, 2004). Kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi, düşük sıcaklık, düşük maliyet ve geniş alan biriktirme kabiliyeti nedeniyle çekici bir teknik olarak kabul edilir (Turi vr Edith., 2012).

2.5.3 Sıcak kaplama yöntemi

Bu teknik, proppantı birkaç yüz Fahrenheit'e kadar önceden ısıtmayı, polimeri proppanta yavaş yavaş eklemeyi ve polimer eriyene ve proppantı kaplayana kadar kombinasyonu karıştırmayı içerir. Kaplandıktan sonra proppant soğutulur ve bu sırada polimer katılaşır (Goldschmidt ve Streitberger, 2003). Sıcak kaplama yönteminde, önceden ısıtılmış proppantın (örneğin kum) yüzeyi, kaplama için bir polimere tabi tutulur. Daha sonra karışım, sulu bir heksametilentetramin çözeltisi formunda bir sertleştirme maddesi ile ilave edilir. Kür solüsyonlarından su buharlaştırılarak sistem sıcaklığı 230 °F'ye düşürülür ve bu da polimerizasyon sürecinin kesintiye uğramasına neden olur. Ardından, RCP karıştırma ekipmanından ayrılır ve maksimum yüksek hızda 120 °F'den düşük sıcaklıklara kadar soğutulur (Zoveidavianpoor ve ark., 2015).

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında proppant üretimi için destek materyalleri olarak quartz ve kaolinit kullanıldı. Kuartz temel özelliklerinden bahsedilecek olursa; genel olarak silisyum ve oksijen atomlardında oluşan oldukça sert morfolojik yapı olarak kristal bir yapısı vardır. Kuartz, granit ve diğer felsik magmatik kayaçların belirleyici bir bileşenidir. Kumtaşı ve şeyl gibi tortul kayaçlarda çok yaygındır. Şist, gnays, kuvarsit ve diğer metamorfik kayaçların ortak bir bileşenidir. Kuartz, Goldich çözünme serilerinde ayrışma için en düşük potansiyele sahiptir ve sonuç olarak akarsu tortularında ve artık topraklarda artık mineral olarak çok yaygındır. Özgül ağırlığı 2,65 g/cm³, sertliği 7 olan kuvarsa doğada çok rastlanır. Heksagonal sistemde kristalleşen kuvars, doğada kristal ya da amorf (biçimsiz) halde bulunabilir. İçindeki yabancı maddelerin cins ve miktarına göre, saydam renkli ya da yarı saydam durumdadır. Kaolinit, asidik (SiO2 bakımından zengin) granitik kayaçların asitle süzülmesiyle feldispatlar ve mikalardan oluşur. Kimyasal olarak aleminyum silis ve oksijenden oluşur. Doğa da yaygın olarak bulunabilen ulaşılması kolay bir doğal mineral çeşididir. Genel olarak seramik üretiminde, diş macunu üretiminde ve kozmetik alanlarında kullanılmaktadır.

Proppant malzemesinin üretiminde kaplama polimerlerinde monomer olarak sitren monomeri kullanıldı. Çapraz bağlama ajanı olarak divinilbenzen kullanıldı. Polimerleşme reaksiyonunu başlatıcısı olarak benzoil peroksit kullanıldı.

Stren monomeri kimyasal olarak organik bir bileşik olup kapalı formülü olarak gösterimi $C_6H_5CH=CH_2$, oda koşularındaki yoğunluğu 0.909 g/cm^3, vinil grupların ortamda bulunması ile polimerleşeme sonucu reçine oluşmasını sağlar. Bu reaksiyon sonucu oluşan reçine; iyi mekanik özellikler ve kimyasala karşı iyi bir direnç sağlamaktadır (Hradil ve Králová, 1998). Bu çalışmada sitren (ST) monomerinin çapraz bağlanmasını sağlamak için divinilbenzen kullanıldı. Reaksiyon başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanıldı. Reakasiyonun gerçekleşeme ortamı olan sıvı fazı oluşturmak için polivinil alkol (PVA), sodyum hidroksit (NaOH) ve magneziyum klorürhexahidrat ($MgCI_2.6H_2O$) kullanıldı.

Ayrıca bu çalışma da quartz ve kaolinit polimelerleşme reaksiyonuna katılabilmesi ve polimer kabuğun matrisinde yer alması için yüzey aktifleştirme işleminde 3-metoksil propil metakrilat kullanıldı.

Üretilen proppant ürünlerinin yıkama işlemlerinde Toluen, methanol ve saf su kullanıldı.

3.2. Yöntem

Kuartz yüzeyinde çok sayıda hidroksil grubu olmasından dolayı güçlü bir yüzey gerilmesi kuvveti vardır. Bu nedenle, hidrofilik kuartzın ST monomerlerinde homojen olarak dağılması zor olmasından dolayı, kuartz maddesi ve ST monomer arasındaki hidrofobiklik sorununu çözmek için bir yöntem belirlendi. Modifiye edilmeden önce, kuartzın spesifik yüzey alanını arttırmak, karbonat safsızlıklarını gidermek ve aktivitesini arttırmak için asitle aktive gerçekleştirme işlemi 5 saat boyunca 45 °C'de 2.0 mol/’ lik HCI çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı.

Modifiye edilmiş kuartz elde etmek için asitle aktive edilmiş kuartz kütlece 1:1 oranında 3-metoksil propil metakrilat, 40 ml toluen içerinde deney balonuna eklenerek manyetik karıştırıcı ile 24 saat boyunca karıştırıldı. Deney sırasında ortamın inertlüğünü sağlamak için ortama nitrojen gazı akışı sağlandı. Elde edilen ürün bol miktarda saf su ile yıkama işlemine tabi tutuldu. İşlem sonrasında modifiye edilmiş quartz (MEK) 40℃ etüv de kurutuldu.

MEK-PS mikro kürecikler üretmek için sıvı faz ve organik faz olmak üzere iki faz oluşturuldu. Sıvı fazı, 250 ml’ lik üç boyunlu balon içerine 60 ml saf su eklendi. Ortamın organik-inorganik olmasını sağlamak için balon sıcaklığı 60℃ ye ulaşınca ortama 1.53 gr $MgCI_2.6H_2O$ eklenerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra 0,6 gr NaOH eklenerek çözüldü. Son olarak ortamın organik olmasını sağlamak için %2 lik 5ml PVA çözeltisi eklendi.

Organik fazda stiren monomerinden 3.27 gr alınarak behere eklendi. Daha sonra ST monomerine çapraz bağlayıcı olarak 0.5 gr divinilbenzen eklendi. Polimerleşme reaksiyon başlatıcı olarak 0,04 gr BPO eklendi. Son olarak 0,6 gr (MEK) eklenerek 2 dk. boyunca sonike edildi. Daha sonra oluşan organik faz sıvı faza eklendi. Ortamın inert olması için sıvı faz içerisinden balon tapalarından enjektör kullanılarak 15 dk boyunca nitrojen gazı geçişi sağlandı. 1 saat boyunca 60 ℃’de ısıtıcılı manyetik ile karıştırıldı.

Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 78 ℃'ye çıkarılarak 2 saat boyunca karıştırıldı. Son olarak reaksiyon sıcaklığı 85 ℃'ye ulaştırılarak 2 boyunca karışması sağlandı.

Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra yıkama işleminde ilk olarak yağ fazının uzaklaştırılması için Toluen ile yıkama yapıldı. Toluen ile yıkama işlemi birkaç defa uygulandı. Daha sonra 1:1 oranında methanol ve toluen ile yıkama yapıldı. Sonra saf methanol ile yıkama yapıldı. Daha sonra saf su ve arından bir daha methanol ile yıkama yapılarak 45 ℃'lik etüve de kurutma işlemi uygulandı. Üretilen ürün 24 saat boyunca vakumlu etüvde kuruduktan sonra öğütme işlemi uygulanıp, öğütme ürünü methanol ile sürekli yıkama işlemi uygulandı.

Üretilen ürünlere morfolojik özellikleri incelemek için elektron mikroskobu (FE-SEM), fonksiyonel grupları tespit etmek için fourier transform infrared spektroskobi (FT-IR) ve basma dayanımı testi uygulandı. Bu tez çalışması sırasında üretilecek olan proppant çeşitleri ve kaplama polimerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Üretilecek olan proppantlar ve kaplama polimerleri

DESTEK MİNERALİ	ÜRÜN KODU	MONOMER	ÇAPRAZ BAĞLAMA AJANI
Kuartz	Qpp	Sitren	Divinilbenzen
Kaolinit	Kpp	Sitren	Divinilbenzen

3.2.1 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Üretilen proppantların yüzey karakterizasyonu ve elementel analizleri elektron mikroskobu ile yapıldı. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), neredeyse sınırsız alan derinliği ile 10x ila 300.000x büyütmelerde topografik ve temel bilgiler sağlar. Geleneksel taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karşılaştırıldığında, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), 1 1/2 nanometreye kadar uzaysal çözünürlüğe sahip daha net, daha az elektrostatik olarak bozuk görüntüler üretir. Elektron mikroskobunun temel özellikleri;

- Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (Edx) ile uyumlu elektron hızlandırıcı voltajlarda daha küçük alanlı kirlilik noktalarını inceleme yeteneği.

- Düşük kinetik enerjili elektron problarının azaltılmış penetrasyonu, hemen malzeme yüzeyine daha yakın.
- Numunelerin ihmal edilebilir elektrik şarjına sahip yüksek kaliteli, düşük voltajlı görüntüler (0,5 ila 30 kilovolt arasında değişen hızlanan voltajlar).

Elektron iletkenliği esasına göre çalışır. Hızlandırılmış elektron örnek yüzeyine gönderilir ve örnek yüzeyinden enerji kazanan elektron yapıdan uzaklaşır. Uzaklaşan elektron ikincil elektron (SE), inlens, Yüksek Çözünürlüklü Elektron geri saçılım kırınımı (HDBSD) ve STEM dedektörleri ile toplanıp görüntü olarak yansıtılır. Edx dedektörü de benzer prensip ile çalışır.

Bu çalışmada üretilen proppantların morfolojik özellikler ve elementel analizleri ZEİSS SİGMA 300 model FE-SEM ile incelendi FE-Sem analizi esnasında morfolojik özellikler hakkında daha geniş bilgiler sunan Sekondary Elektron (SE) dedektörü kullanılmıştır. FE-SEM cihazından bulunan AMETEK EDAX marka EDX dedektörü ile yapıldı. Bu çalışmada kullanılan SEM cihazı şekil 3.1’ de verildi.



Şekil 3.1. Zeiss Sigma 300 Alan Taramalı Elektron Mikroskobu.

3.2.2. Fourier Transform İnfrared Spekroskopi (FT-IR)

Bu yöntemin temeli, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanır. Ancak bu olay sadece dipol momente sahip polar moleküllerde gözlenir. FT-IR ile yapılabilecek analizler aşağıda verilmiştir.

- Molekül içi bağların tayini
- Molekül yapısının tayini
- Molekül içi fonksiyonel grupların incelenmesi
- Kütüphane taraması ile bilinmeyen molekül tayini
- Kantitatif program ile numune içerisindeki bileşenlerin miktar tayini

Bu tez çalışmasında molekül içi fonsiyonel grupların incelemesi yapıldı. FT-IR için Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Araştırma Uygulama Merkezinde bulunan Thermo Nicholet İs 10 model cihaz kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan FT-IR cihazı şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2. Thermo Nicolet İS-10 FT-IR cihazı.

3.2.3. Basma dayanımı

Basma daynanım bir numunenin üzerine kuvvet uygulayarak malzemenin yapısından meydana gelen birim şekil değiştirmeye bağlı çekme dayanımını, kırılma, kopma ve basma dayanımını ölçmeye yönelik kullanılan bir tekniktir. Proppant seçiminde basma dayanım testleri jeolojik formasyondan kaynaklanan yükleri taşıması açısından çok önemli bir parametre olarak belirtilmektedir. Test hücresinin her santimetre karesine 1.22 cm^3 proppant düşmelidir. Basma dayanım testlerinde kullanılacak olan proppantların kütle miktarı hassas terazi ile tartılarak eklendi. Test hücresindeki örnek yüksekliği kaliper yardımıyla ölçüldü.

Basma daynımı testleri tamamlandıktan uygulanan kuvvet altında kırılma oranını hesaplamak için aşağıdaki bağıntı kullanıldı

$$\boldsymbol{\eta = \frac{W_c}{W_o} * 100}(\%) \qquad 3.1$$

W_C: *basma testinden sonraki proppant kütlesi*

W_O: *basma testinden önceki proppant kütlesi*

Standart API 19C, hidrolik kırılma için kullanılmak üzere bir proppantın kırılma oranı η≤25% olmalıdır (Vakalova ve ark., 2019).

Bu tez çalışmasında basma dayanım testleri için Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Makine Mühendisliği Mekanik Labaratuarında bulunan Raagen Marka Çekme- Basma test cihazı kullanıldı. Üretilen küresel proppantlara basma dayanımı testi yapmak için silindirik test hücresi, mukavemmeti yüksek metalden tornacıda yapıldı. Test hücresi 10 mm çapında ve 10 mm yükseklik olarak yaptırıldı. Bu çalışma da kullanılan basma dayanımı cihazı ve test hücresi Şekil 3.3’ de verilmiştir.



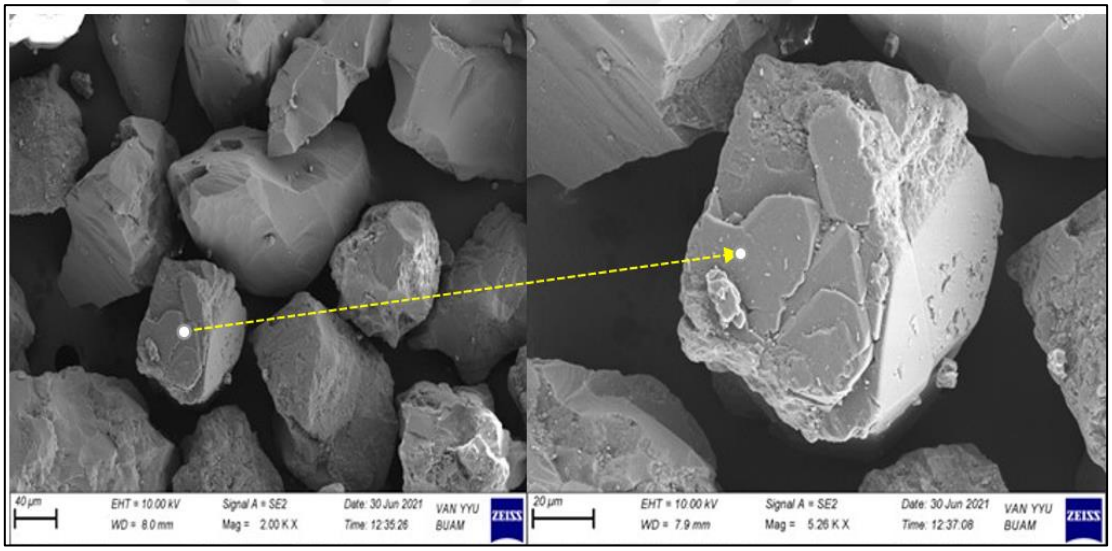
Şekil 3.3. Basma dayanım test cihazı ve test hücresi.

4. BULGULAR

4.1. Kuartz Proppant Üretimi

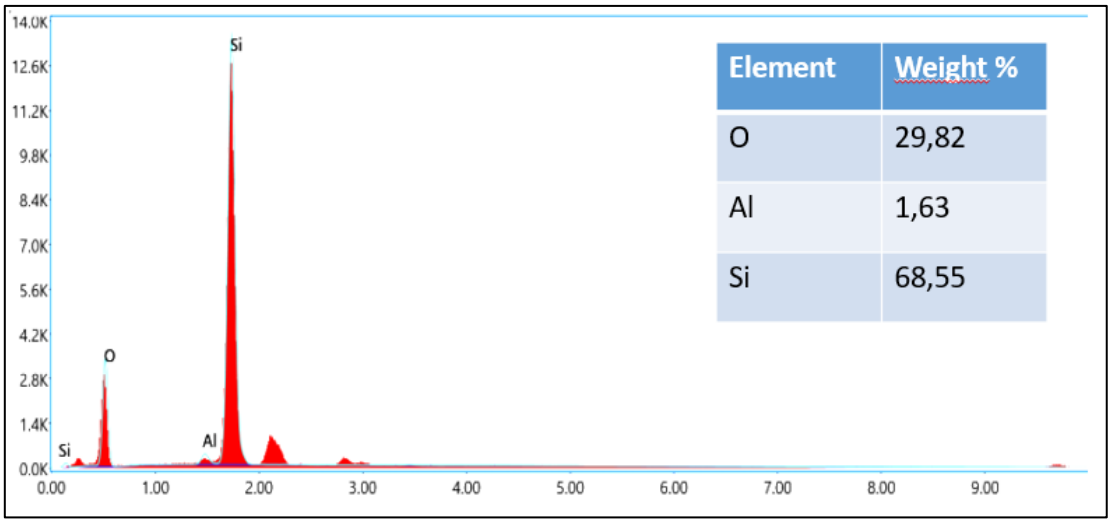
4.1.1. Kuartz proppant SEM analizleri

FE-SEM cihazı ile alınan saf kuartzın mineralinin morfolojik yapısı incelendiğinde belli bir morfolojik yapısı olmadığı gözlenmemiştir. Saf kuartz SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere belli bir şekli olmayan biçimce birbine benzemeyen bir yapı göstermektedir.



Şekil 4.1. Saf kuartz FE-SEM görüntüleri.

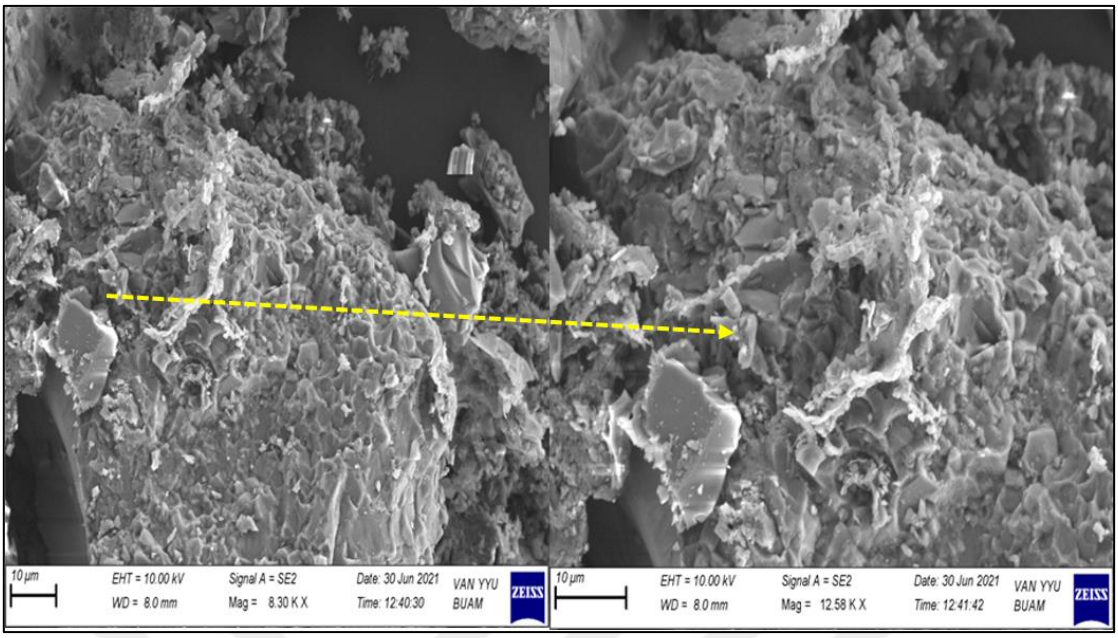
Şekil 4.1' de görüldüğü gibi saf kuartz morfolojik olarak biçimce birbirine benzemeyen yapıda olup ortalama tane boyutu 150- 200 μm arasında boyutları değişkenlik göstermektedir. Saf kuartzın elementel analizleri. Edx yapılan kuartz yüzeyi tarama alanı kırmızı ok ile şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Saf kuartz EDX spektrumu.

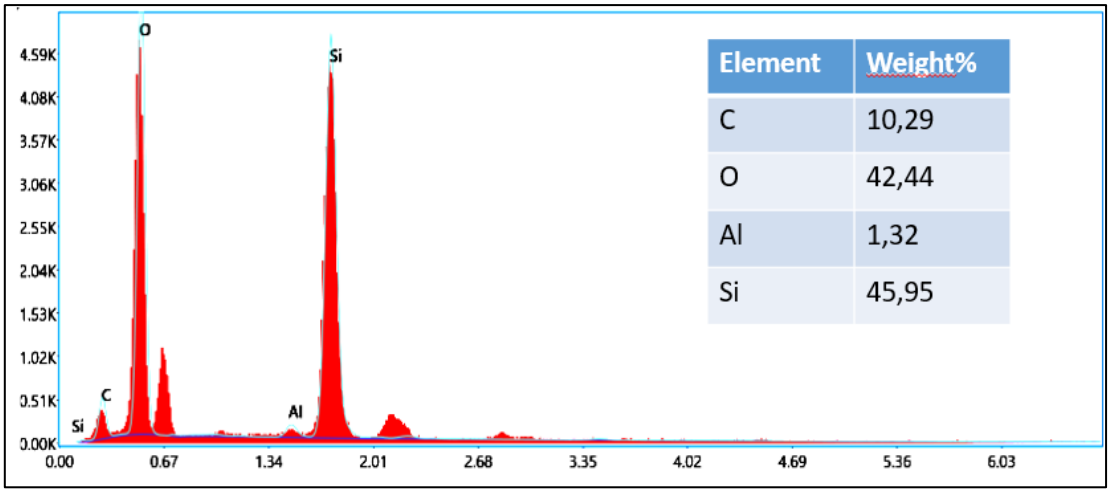
Saf kuartzın Edx raporları Şekil 4.2'de verilmiştir. Edx sonuçlarına göre; quartz minerali %68 oranında Silisyum mineralinden oluşmakta olup içerisinde eser miktarda aleminyum da bulunmaktadır.

Çekirdek-kabuk yapısında destekçi malzeme sentez için ilk olarak kuartz yüzey 3- metoksilpropilmetakrilat ile modifiye edilmiştir. Böylelikle polimerleşme direkt olarak kuartz yüzeyinde başlayacak olup kauartzın çekirdek-kabuk yapısında çekirdek olarak bulunmasına imkan verecektir. Üretilen modifiye edilmiş kuartz (MEK) fazlarına FE-SEM ile karakterizasyon işlemi yapıldı.



Şekil 4.3. 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate ile modiye edilmiş kuartz.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi saf kuartzın morfolojik yapısında herhangi değişiklik olmamış, 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate ile uygulan işlemden sonra şekil belli olamayan yapıların şekilsel olarak yapısında herhangi değişim gözlemlenmedi. Hidroklorik asit ile yapılan işlemden sonra yüzeyde porozlanmalar gözlemlendi. Bu değişimler desteklemek için Edx analizi yapılmıştır. Edx sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir.

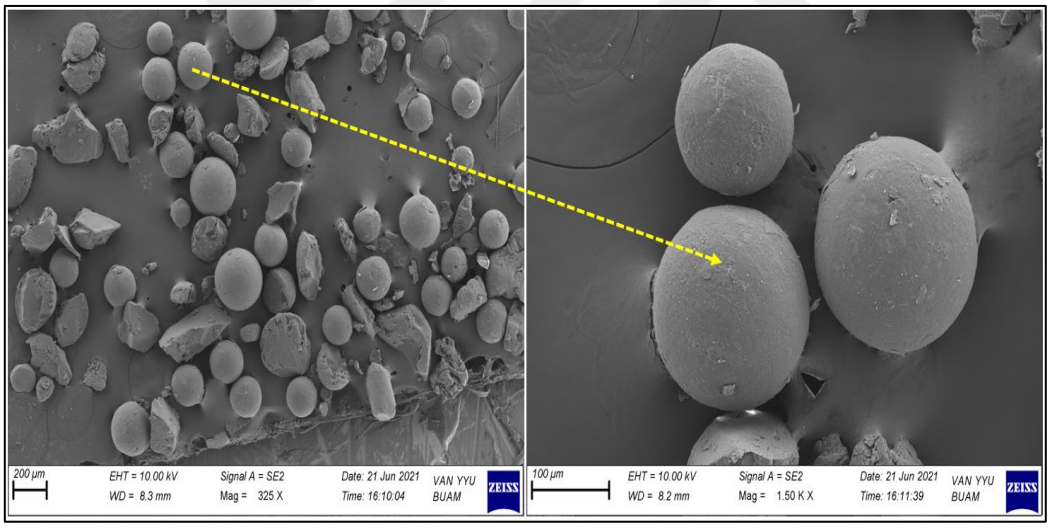


Element	Weight%
C	10,29
O	42,44
Al	1,32
Si	45,95

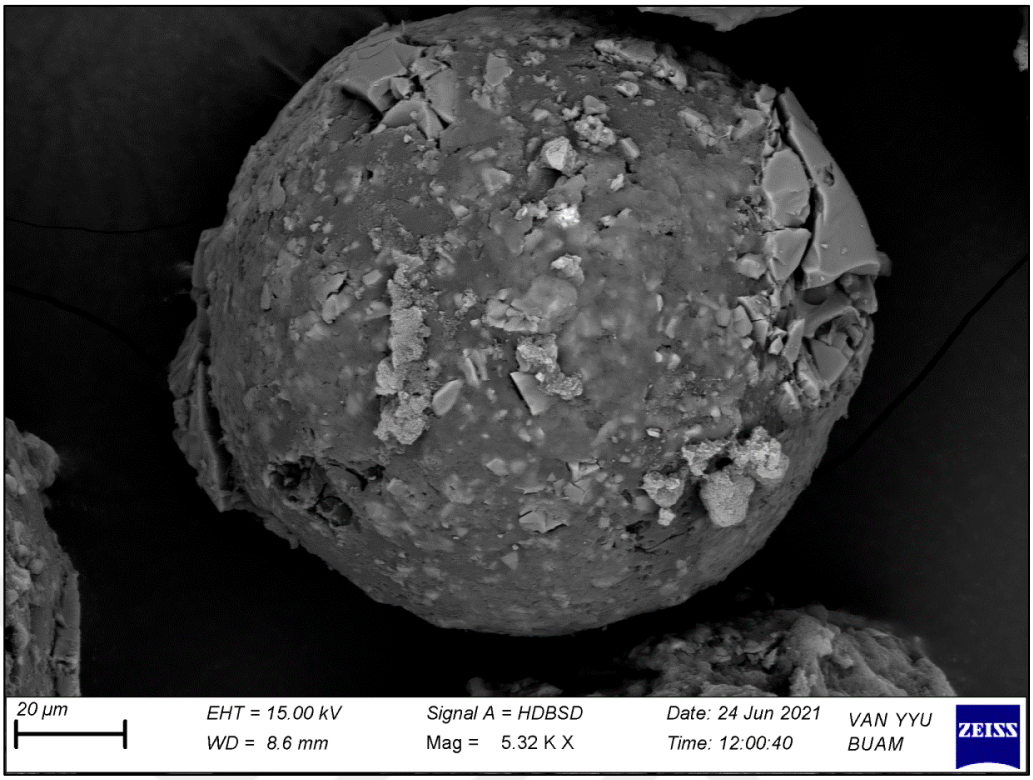
Şekil 4.4. Mek EDX spektrumu.

Şekil 4.4’ de görüldüğü gibi modifiye işlemi sırasında asit ortamında yapılan yüzey de safsızlıkları giderme işleminde silisyum miktarında bir azalma. Şekil 4.2’ de verilen saf kuartz Edx sonuçları ile karşılaştırıldığında saf kuartzın yapısında tespit edilmeyen karbon piki modifiye işleminden sonra Şekil 4.4’ de MEK’ lerin Edx raporlarında tespit edildi. MEK yapısındaki karbon 3- metoksilpropilmetakrilat yapısında bulunan karbonlardan gelmektedir. Edx sonuçlarının verilerine göre yapılan modifiye işleminde yüzey de değişimlerin olduğu tespit edildi. Saf kuartzın birbirine benzemeyen yapısında hernagi bir değişim gözlemlenmedi.

Modifiye işleminden sonra polimerleşme reaksiyonu için ST ve DVB kullanılarak polimerleşme reaksiyonu MEK yüzeyinin üstünde gerçekleştirilmiş olup, polimerler MEK yüzeyinde büyütüldü. Polimer reaksiyonu sonucunda üretilen proppant partiküllerinin morfolojik özellikleri ve elemetel (Edx) analizleri FE-SEM cihazı kullanılarak analizleri yapıldı. FE-SEM ile alınan görüntüler Şekil 4.5.’de verilmiştir.



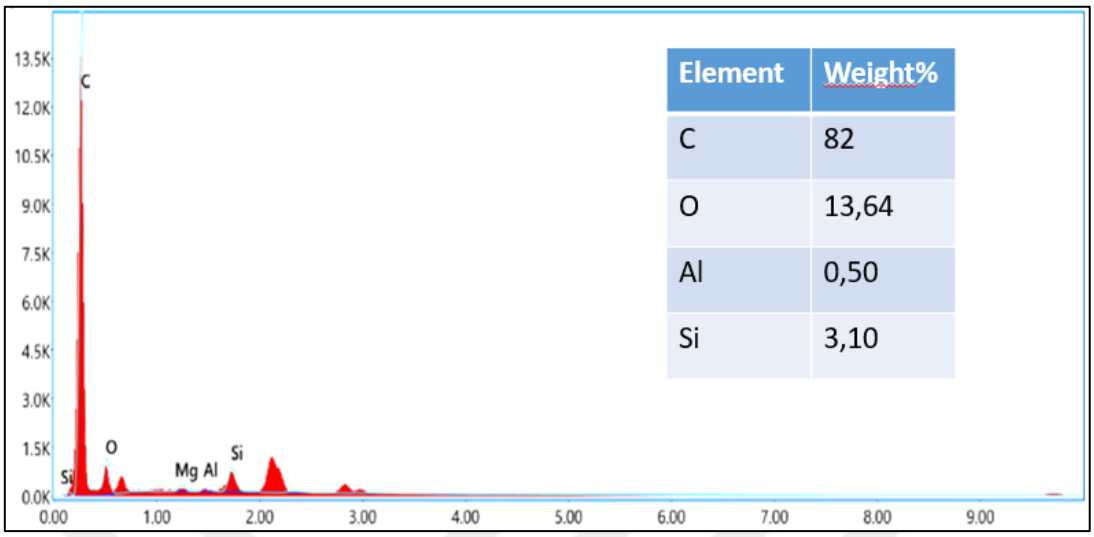
Şekil 4.5 Proppantların genel görüntüsü.



Şekil 4.6 HDBSD ile alınmış görüntü.

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi morfolojik olarak yapısı belli olayan saf kuartz ve modifiye edilmiş kuartz polimerleşme reaksiyonundan sonra morfolojisinde ciddi değişimler olmuştur. Morfolojik olarak yapısı birbirine benzemeyen saf kuartz polimerleşmeden sonra küresel bir form halini aldı. Bu yapının oluşması MEK fazından bulunan fonksinel gruplardan polimerleşme reaksiyonuna katılmış olması ve polimer kabuk içine yerleşmesini sağlamıştır. Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi farklı boyutlarda proppant yapıları oluşmuş olup boyut dağılımı olarak 250-400 μm arasında bir boyut dağılımı olmuştur. Hidrolik çatlatma operasyonunda kullanılan boyu dağılımı 150-800 μm arasındadır (Mittal ve diğerleri, 2018). Yapılan sem analizlerinde boyut dağılımı literatüre benzerlik göstermiştir. Şekil 4.6' da verilen HDBSD dedektör ile alınan görüntü de kırmızı ok ile gösterilen yapı proppant yüzeni yapışmış serbest MEK yapılarıdır. Sarı ok ile işaret edilen yapılar ise polimerleşme sonu polimer kabuğun içine gömülen MEK yapılarını göstermektedir.

Şekil 4.5'de proppant yapılarına yapılan Edx analizleri sonucu Şekil 4.7' de verilmiştir. Tarama yapılan alan Şekil 4.5 'de yeşil ok ile gösterilmiştir.

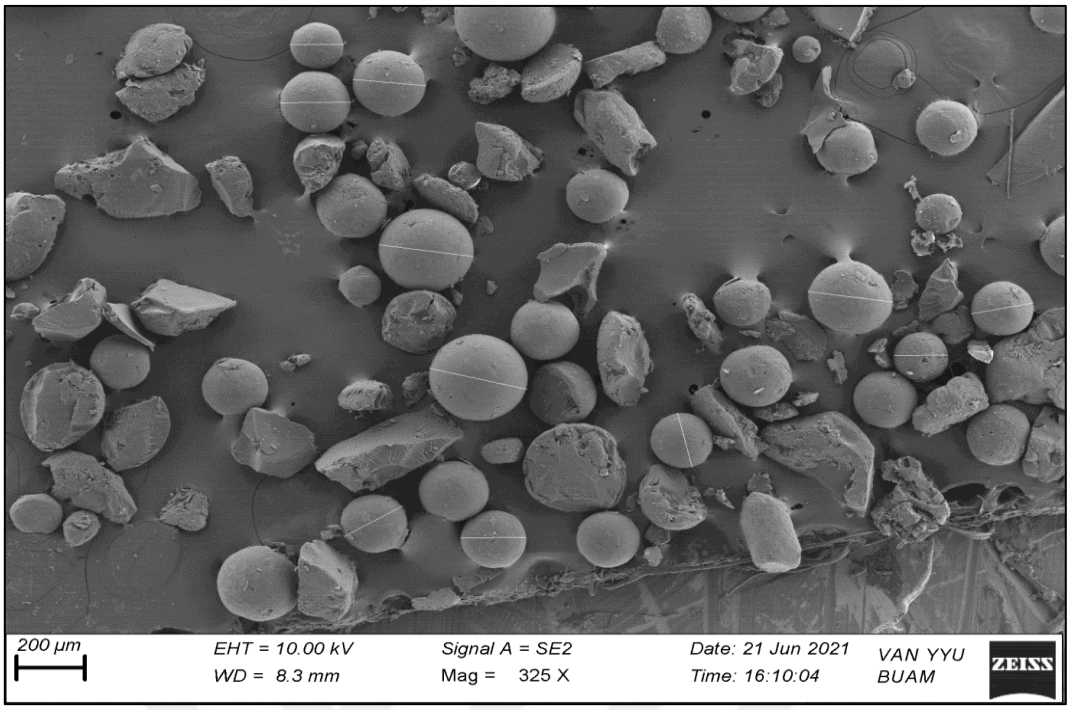


Şekil 4.7. Proppant EDX spektrumu.

Şekil 4.7 incelendiğinde karbon miktarında belirgin bir artış olmuştur. Bu artış polimerleşme reaksiyonunda kullanılan polimer yapısındaki karbonlardan kaynaklanmaktadır. Kuartz yapısında %65 miktarına olan silisyum elementi miktarında belirgin bir düşüş olmuştur. Bunun nedeni kuartz yapılarının polimer kabuk ile kaplanmasından dolayı silisyum elementinin spektrumunda bir düşüş olmuştur. Edx raporlarında magnezyum elementi (Mg) tespit edilmiştir. Mg elementi sıvı organik-inorganik faz hazırlanırken kullanılan $MgCI_2.6H_2O$ kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.2. Kuartz proppantların boyut analizi

Demo olarak kullanılan image J programı ile üretilen proppantların SEM'den alınan görüntüdeki tarama alanında bulunan proppantlara boyut analizi yapılmıştır. İmaje j programında SEM'den alınan görüntü programdan açılarak görüntü skalası program tanıtıldı ve proppantların boyut analizi yapıldı. Boyut analizi sonuçları içimn kullanılan görüntü Şekil 4.8'de verilmiştir. Boyut analiz sonuçları çizelge 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.8. Boyut analizi görüntüsü.

Çizelge 4.1. Boyut analizi sonuçları.

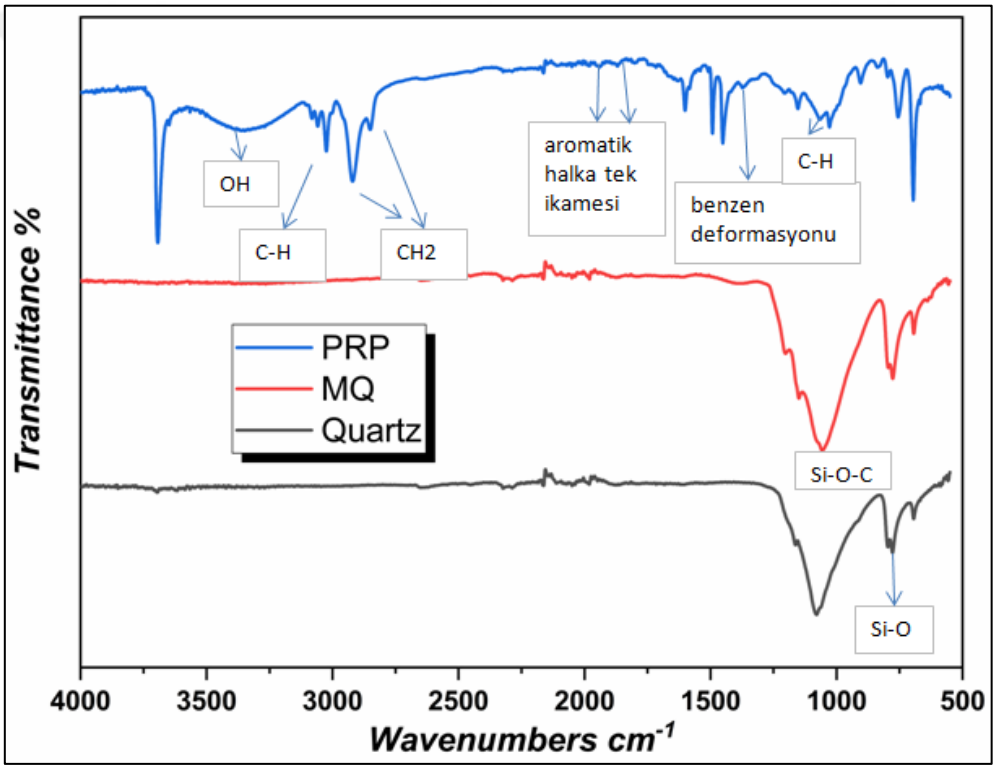
	LABEL	ALAN	ORTALAMA	MİN	MAX	BOYUT
1		476.133	116.297	82.000	138.765	294.942
2		499.296	117.547	44.750	141.560	309.531
3		326.859	114.800	82.464	148.222	202.676
4		270.237	117.771	74.000	152.000	166.844
5		365.464	119.339	84.500	135.403	226.516
6		355.169	116.139	63.000	153.103	219.020
7		429.806	128.869	88.000	175.431	265.675
8		270.237	113.791	60.000	155.462	166.852
9		316.564	116.882	66.861	146.308	195.359
10		337.153	108.322	45.250	134.580	209.101
11		316.564	123.546	48.972	181.266	195.277
12	Mean	360.317	117.573	67.254	151.100	222.890
13	SD	77.022	5.274	16.180	15.230	47.914
14	Min	270.237	108.322	44.750	134.580	166.844
15	Max	499.296	128.869	88.000	181.266	309.531

Taranan alanda bulunan proppantların ortalama tane boyutu 222,89 μm olurken en büyük tane boyutu 309,531 μm'dur. Saf kuartzın ortalama tane boyutu 150 μm dur.

Bu sonuçlara göre boyut artışının temel nedeni olarak polimer kabuğun saf kuartz tanelerini sarmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.3. Kuartz proppantların fourier transform infrared spektroskopy (FT-IR)

Bu tez çalışmasında FT-IR fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. FT-IR çalışmaları Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Araştırma Uygulama Merkezinde kullanılan Thermo Nicholet İs-10 modeli cihazı ile yapılmıştır. FT-IR sonuçları Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. FT-IR sonuçları.

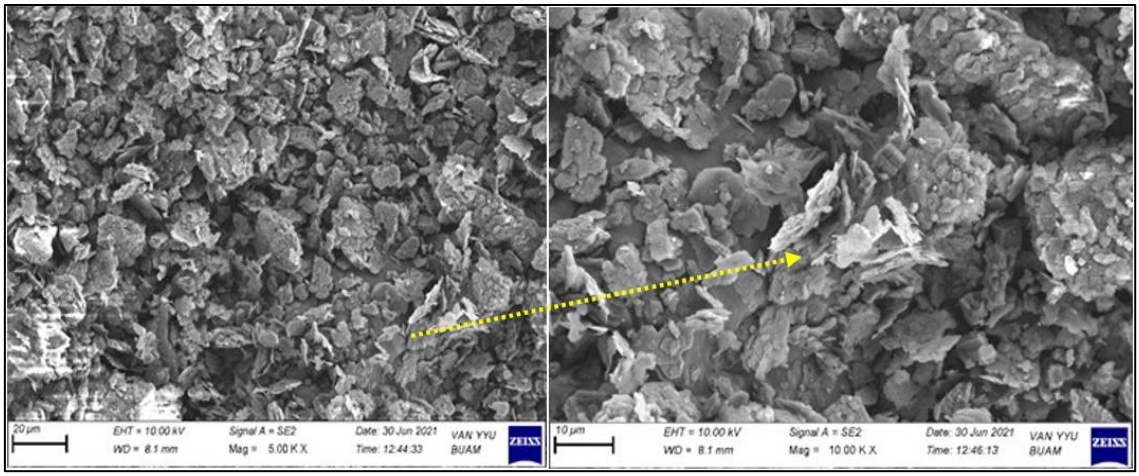
3500- 3000 cm^{-1} bantlar arasındaki pik yapıdaki OH fonsiyonel gruplarının varlığını göstermektir. OH grupların kaynağı yapının nem kapmasından kaynaklandığı öngürülmektedir. Kırmızı olarak işaret edilen Modifiye edilmiş kuartz yapısında OH gruplarının varlığı tespit edilememiştir. Buna bağlı olarak silanlama iyleştirmesinin yapıdaki OH gruplarının uzaklaştırmıştır (Prapainainar, C ve diğerleri, 2016). Proppant (PRP) 3250-3000 cm^{-1} bandındaki pik C-H aromatik geriliminden kaynaklanmaktadır.

Bu pik yapıda mevcut olan polimer içindeki C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. Prp'deki 3000-2900cm^{-1} arasındaki pik polimer yapısındanki CH_2 asimetrik ve simetrik gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 2000-1700 cm^{-1} arasındaki pik aromatik halka mono sübstitüsyonundan gelmektedir. 1500-1400 cm^{1} bandında polimer yapısında bulanan benzen halkasının (DVB) yapısının deformasyonunu göstermektedir. Polimerleşme reaksiyonunda çapraz bağlayıcı olarak Divinil benzen halkası kullanılmıştır. 1250-1000 cm^{-1} bandında düzlemde C-H fleksiyonunda kaynaklanmaktadır (León Bermúdez, ve ark., 2008). 1100-1000 cm^{-1}'deki tepe noktası, Modifiye Kuartzın PS matrisine başarılı bir şekilde dahil edildiğini gösteren Si–O–Si asimetrik titreşimini temsil ediyor (Liang ve ark., 2017). Saf kuartz, modifiye Kuartz ve Prp de görünen 1000-750cm^{-1} bantlar sırasıyla Si-O-Si ve Si-O-Al'in Si-O gerilme titreşimlerine atfedilir (Majouli ve ark., 2011).

4.2. Kaolinit Sonuçları

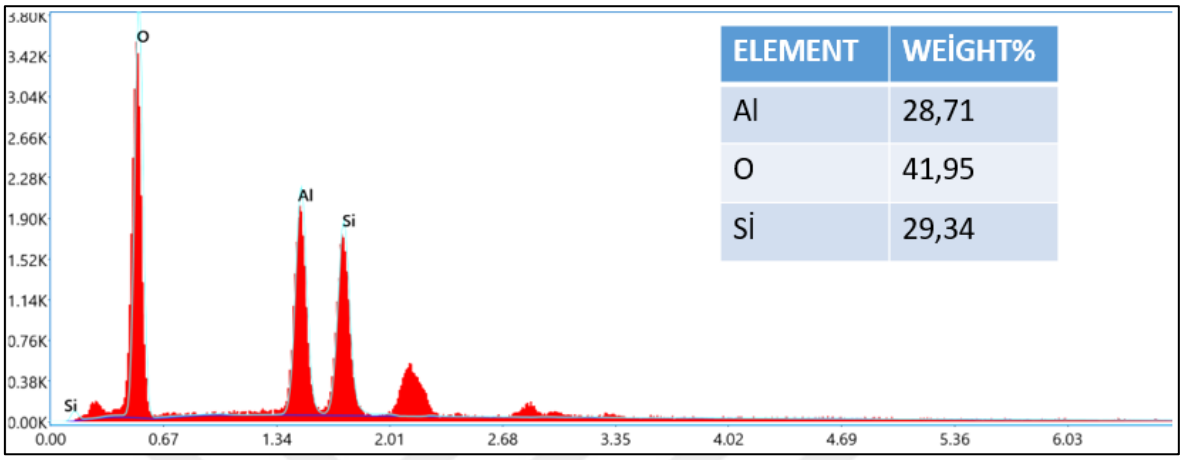
4.2.1. Saf kaolinit SEM analizi

FE-SEM cihazı ile alınan saf kaolinit minerali incelendiğinde morfolojik yapısı flek yapılardan oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 4.10. Saf kaolinit sem görüntüleri.

Boyut dağılımının homojen olmadığı gözlemlendi. SK'nın elementel analizleri incelemek için Edx dedektörü ile elementel analiz yapıldı. Edx sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. Edx tarama alanı Şekil 4.10'da sarı ok ile gösterilmiştir.



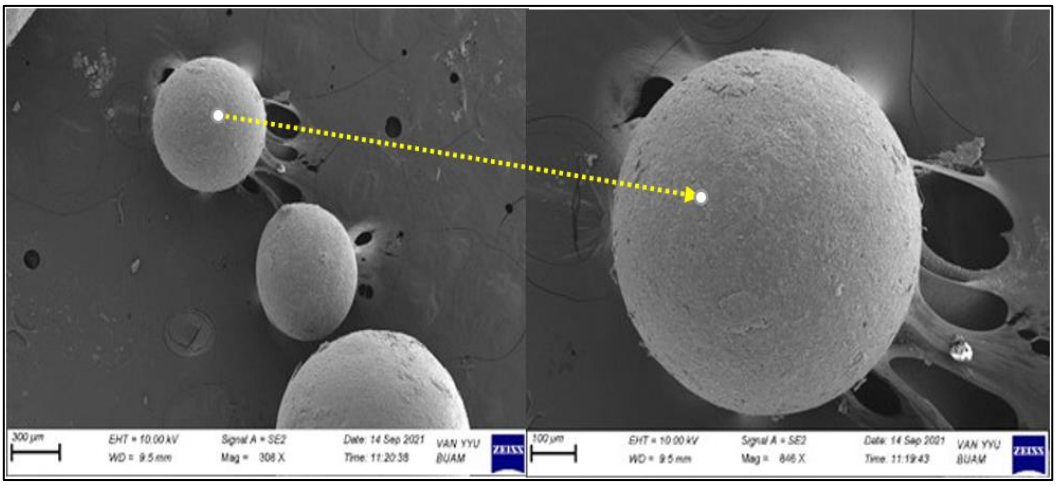
ELEMENT	WEİGHT%
Al	28,71
O	41,95
Si	29,34

Şekil 4.11. Saf kaolinit EDX spektrumu.

Şekil 4.11'deki Edx raporlarına göre kaolinit içerik olarak Alüminyum, oksijen ve siliyumdan oluşmaktadır. Aleminyumun kütlece yüzde ağırlık oranı silisyumun kütlece yüzde ağırlık oranlarına yakın değerler vermektedir.

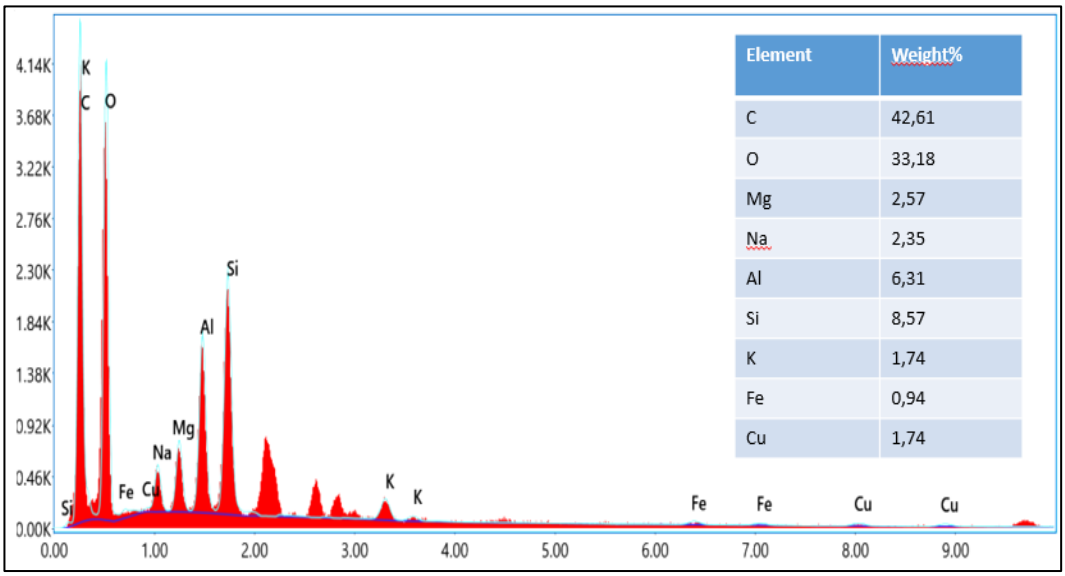
4.2.2. Kaolinit proppant üretimi SEM analizi

Kaolinit proppantlar daha önce kuartz proppant üretimi yapılırken kullanılan yöntemler kullanırak üretimi yapıldı. Şekil 4.10' de görüldüğü gibi flek yapıda olan saf kaolinit ve modifiye edilmiş kaolinit polimerleşme reaksiyonundan sonra morfolojisinde ciddi değişimler olmuştur. Flake yapıda olan kaolinit polimerleşmeden sonra küresel bir form halini almıştır. Bu yapının oluşması modifiye edilmiş kaolinit yapısında bulunan fonksinel gruplardan polimerleşme reaksiyonuna katılmış olması ve polimer kabuk içerisine yerleşmesini sağlamıştır.



Şekil 4.12. Kaolinit proppant SEM görüntüsü.

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi taranan alanda bulunan proppantlarda farklı boyutlarda proppant yapıları oluşmuş olup boyut dağılımı olarak 100-800 μm arasında bir boyut dağılımı olmuştur. Hidrolik çatlatma operasyonunda kullanılan boyu dağılımı 150-800 μm arasındadır (Mittal ve ark., 2018). Yapılan sem analizlerinde boyut dağılımı literatüre benzerlik göstermiştir. Kaolinit Edx sonuç raporu Şekil 4.13' de verilmiştir. Edx tarama alanı Şekil 4.12'de sarı ok ile gösterilmiştir.



Element	Weight%
C	42,61
O	33,18
Mg	2,57
Na	2,35
Al	6,31
Si	8,57
K	1,74
Fe	0,94
Cu	1,74

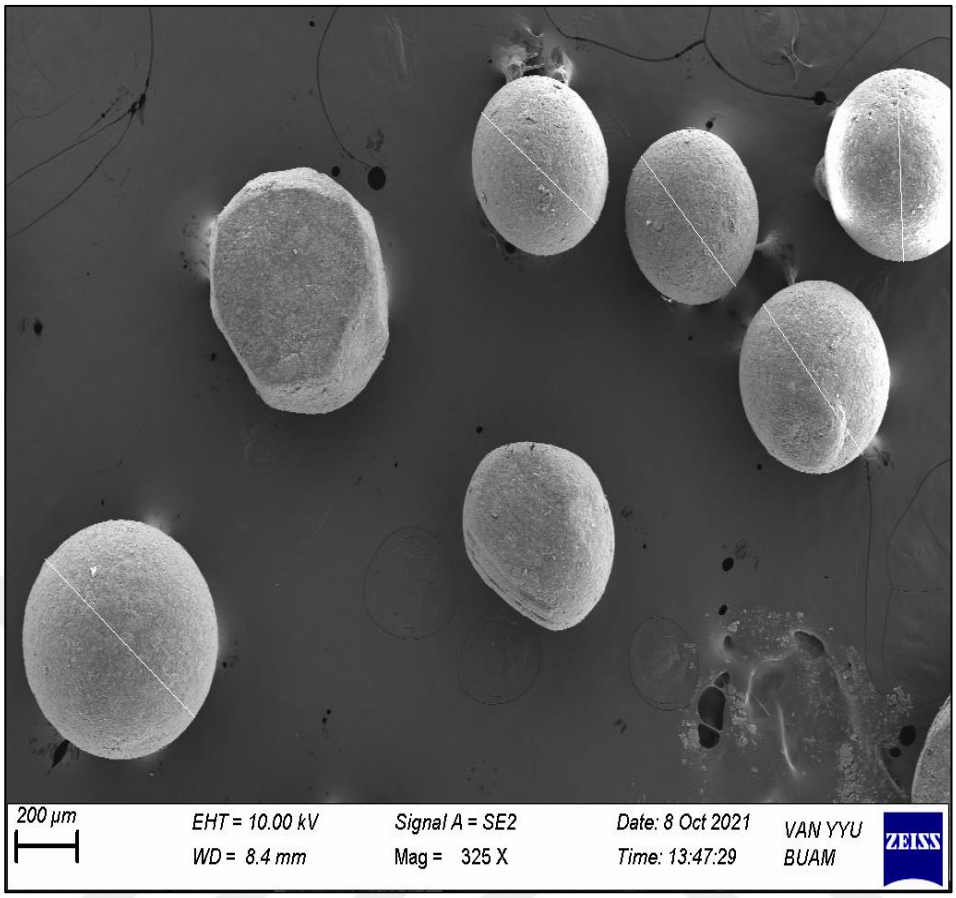
Şekil 4.13. Kaolinit proppant EDX spektrumu.

Şekil 4.13'deki Kaolinit Proppant Edx sonuçları incelendiğinde saf kaolinitin yapısında olan silisyum aleminyum kütlece yüzde oranında azalma olmuştur. Spektrum

değerlerindeki azalma polimer kabuğun kaolinitleri sarmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca saf kaolinit Edx raporunda tespit edilmeyen karbonunun spektrumunda ciddi oranda bir artış olmuştur. Bunun sebebi sitren monomeri ve divinil benzenin yapısında bulunan karbonlardan kaynaklanmaktadır. Magnezyum ve sodyum sıvı organik-inorganik faz hazırlanırken çözeltiye eklenen magnezyum klorür hexa hidrat ve sodyum hidroksitten kaynaklanmaktadırlar. Kaolinit proppantın üretiminden sonra ki metanol ile yıkama işlemi iyi yapılamadığından sıvı inorganik-organik fazdan kaynaklanan maznezyum ve sodyum pikleri görülmektedir.

4.2.3. Kaolinit proppant boyut analizi

Demo image J programı kullanılarak üretilen proppantların SEM' den taranan alanda bulunan proppantlara boyut analizi yapılmıştır. İmaje j programında SEM'den alınan görüntü programdan açılarak görüntü skalası program tanıtıldı ve proppantların boyut analizi yapıldı. Boyut analizi sonuçları için kullanılan görüntü Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Kaolinit proppant boyut analizi.

Kaolinit proppantların boyut analizi sonuçları çizelge 4.2' de verilmiştir.

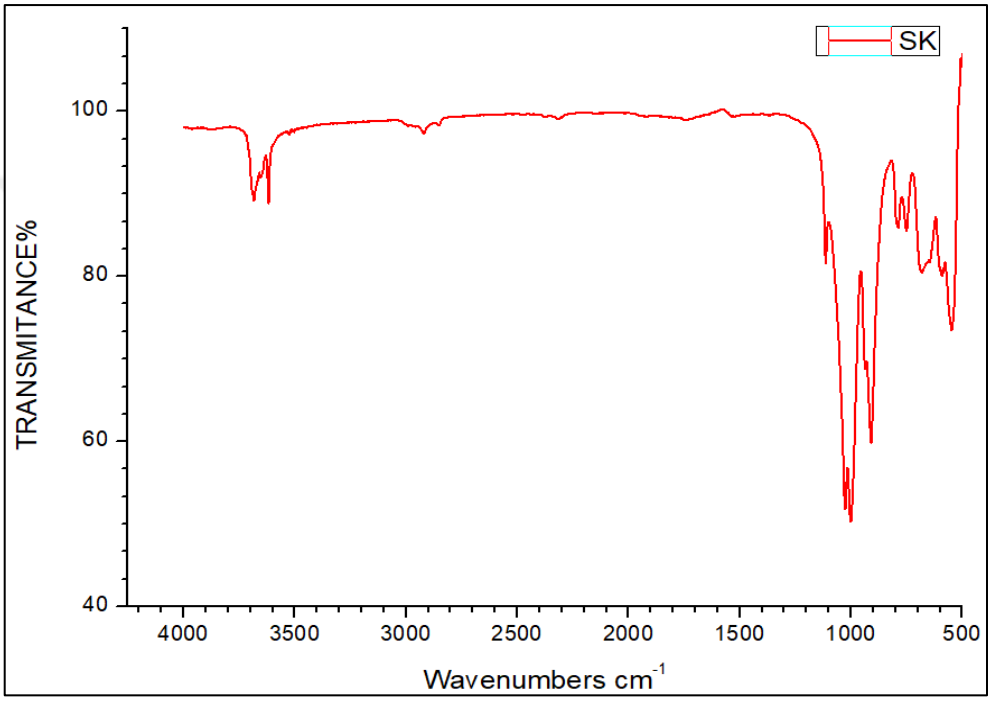
Çizelge 4.2. Kaolinit proppant boyut analizi

No	Alan	Ortalama	Min	Max	Açı	Uzunluk(μm)
1	1.747.045	140.668	57.722	202.463	-40.152	607.003
2	1.287.728	141.160	58.083	188.361	-37.972	446.856
3	1.246.718	121.233	69.340	169.379	-47.769	433.203
4	1.394.355	154.649	44.000	236.306	-50.520	484.220
5	1.377.951	163.657	105.633	250.403	-87.600	478.696

İmage J programı kullanılarak yapılan boyut analizinde oluşan proppantların tane boyutları literatürledeki boyut dağılımı ile benzerlik göstermektedir. Görsel olarak boyut dağılımı homojene yakın olup küresel proppantlar gözlemlendi.

4.2.3. Kaolinit FT-IR analizi

Bu tez çalışmasında FT-IR fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. FT-IR çalışmaları Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Araştırma Uygulama Merkezinde bulunan Thermo Nicholet İs-10 modeli cihazı ile yapılmıştır. FT-IR sonuçları Şekil 4.15' de verilmiştir.

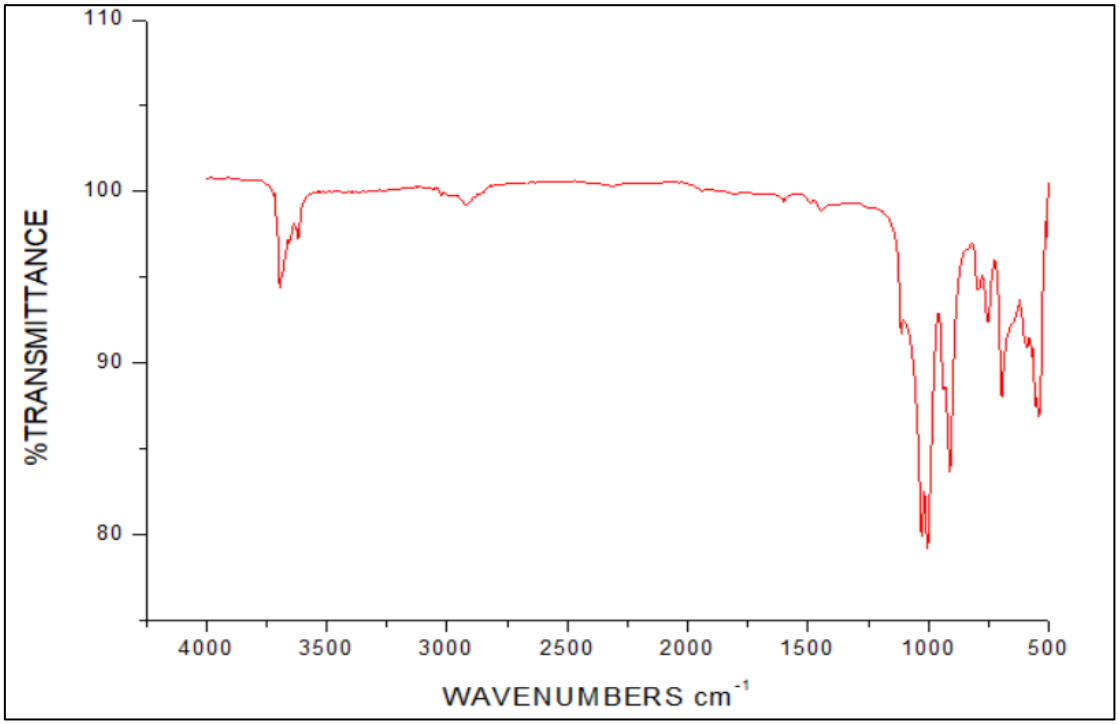


Şekil 4.15. Saf kaolinit FT-IR sonuçları.

3450 ve 3670 cm^{-1} arasındaki bantlar, OH^- germe moduna atfedilir. Demirli kaolinit 3650 ve 3400 cm^{-1}'deki hidroksil pikleri karakteristiktir. 2900 ve 3000 cm^{-1} kaolinitin çok atomlu C_n-HO nin iki veya üç hidrojene bağlı karbon, karbon-hidrojen germe bantları sergiler (Parthasarathy, 2006). Bu aralıkta ki en güçlü bant -CH_2 grubunun- CH modunun simetrik gerilmesinden kaynaklanır. 2000-1500 cm^{-1} bant suyun H-O-H bükülmesi olarak gözlendi (Farmer, 1976). 1200 -1000 cm^{-1} bantlar arasındaki pik kil mineralinde bulunan Si-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Farmer, 1974). 1000 cm^{-1} bölgesinde, ana fonksiyonel gruplar Si-O ve Al-OH dır. Kaolinitin Al-OH eğilme titreşimlerine karşılık gelen 900-1000 cm^{-1}'deki bant, 700-800 cm^{-1}'deki ikili, SiO2'deki Si-O-Si tetrahedral köprü bağlarından ve 1000'deki gibi tipik titreşim

modlarının OH^- deformasyon bandından kaynaklanmaktadır (Parthasarathy ve ark. 2001). 700-600 cm^{-1} bant aralığında ki pik Si-O-Si bağıdan kaynaklanmaktadır. (Saikia ve Parthasarathy, 2010).

Kaolinit proppantlara FT-IR analizi yapılarak şekil 4.16' da belirtilen sonuç elde edildi.



Şekil 4.16. Kaolinit proppant FT-IR analiz sonuçları.

Kaolinit proppantlar FT-IR sonuçları incelendiğinde oluşan bantlar saf kaolinit bantları ile benzerlik göstermektedir. Polimer ile kaplama etkisinden dolayı pik şiddetlerinde azalma olmuştur. Kuartz proppanlarda olduğu gibi 2000-1700 cm^{-1} arasındaki pik aromatik halka mono sübstitüsyonudan gelmektedir. 1500-1400 cm^1 bandında polimer yapısında bulanan benzen halkasının (DVB) yapısının deformasyonunu göstermektedir. Polimerleşme reasksiyonunda çapraz bağlayıcı olarak Divinil benzen halkası kullanılmıştır. 1250-1000 cm^{-1} bandında düzlemde C-H fleksiyonunda kaynaklanmaktadır (Bermúdez ve ark.,2008). 3600-3000 cm^{-1} sudan kaynaklanan OH^- bandı tespit edildi.

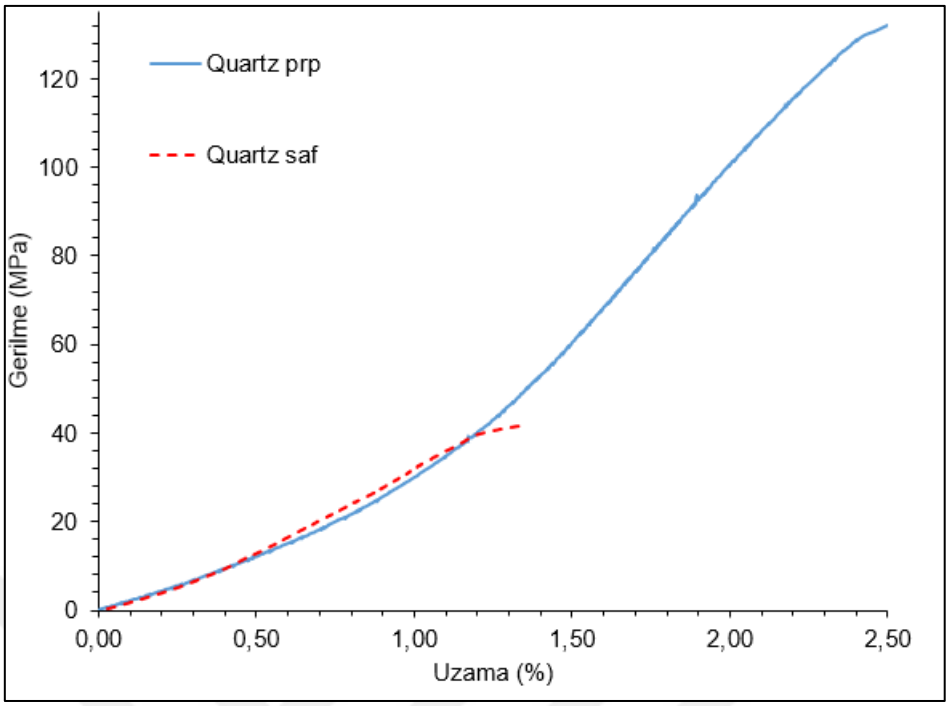
4.2.3. Basma dayanım analizi

Bu tez çalışmasında basma dayanımı testleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Makine Mühendisliği Mekanik Labaratuarında bulunan RAAGEN marka basma dayanımı analizi cihazı ile yapılmıştır. Basma dayanımı analizlerinin yapılabilmesi için 1cm çapında 1 cm derinlikte olan silindirik test hücresi torna makinesi ile tornada yaptırılmıştır. Basma dayanımı cihazı maksimum 11 KN yük çalışmaktadır. Test esnasında kullanılan materyaller eleme yapılarak homojen boyutlar kullanılarak test yapıldı. Test esnasında kullanılan materyaller aşağıdaki Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Basma dayanım testi uygulanan malzemeler

Materyal	**Kütle**	**Kullanılan boyut**
Kuartz Saf	0.5 gr	100 mesh
Kuartz Proppant	0.1 gr	150-800 mikron
Kaolinit	0.5 gr	-
Kaolinit Proppant	0.21 gr	220-800 mikron

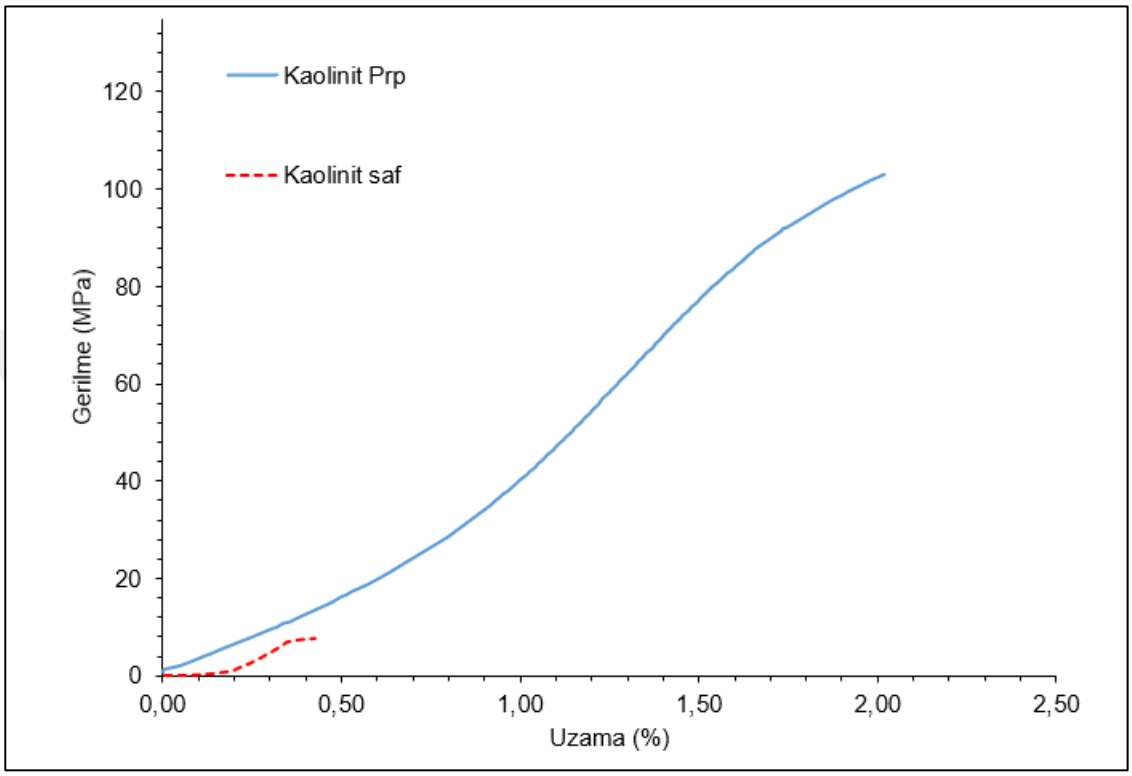
APİ RP 19C standartına göre basma dayanımı testinde kullanılan kütlenin hesaplanması ve test yapılmadan önce ve test yapıldaktan sonra ki kütleler kayıt altına alınmalıdır. Kütle kayıpları proppant seçiminde önemli bir parametredir (Vakalova ve ark., 2019). Saf kuartz ve kuartz proppant mekanik dayanım analizi sonuçları Şekil 4.18' de verilmiştir.



Şekil 4.17. Kuartz basma dayanım analiz sonuçları.

Şekil 4.18 incelendiğinde belli bir aralıkta kuvvette az bir artış gözlemlenirken deformasyonda kuvvete oranla daha fazla bir büyüme görülmektedir. Bunun temel nedeni malzemenin toz formunda olup belli bir zamanda kırılıp sıkışmasından kaynaklanmaktadır. Kuartz esaslı proppantların basma dayanımı sonuçları incelendiğinde kuartz proppantın maksimum basma dayanımı mukavemeti yaklaşık olarak 124 MPa olarak tespit edilmiştir. Saf kuartzın basma dayanımı yaklaşık olarak 40 MPa olarak tespit edilmiştir. Polimer ile kaplama sonucunda saf kuartzın basma dayanımı belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Bir malzemenin proppant olarak kullanılabilmesi için 52 MPa ile 149 MPa arasında dayanım göstermelidir (Vakalova ve ark., 2021). Bu test sonuçlarına petrol endüstrisinde kullanılan saf kuartz proppantın polimer ile kaplanarak küresel hale getirildiğinde mekanik dayanımı artmaktadır. Bunu temel nedeni polimer kabuğun şekilsel olarak yapısı belli olmayan kuartzın üzerine binen yükü tüm yüzeye dağıtmasından kaynaklanmaktadır (Zoveidavianpoor ve Gharibi, 2015). Saf kuartzın polimer kaplamadan sonra yüzde uzama miktarında iki kat olmasına rağmen basma dayanımınında yaklaşık olarak üç kat gelişme gözlemlendi.

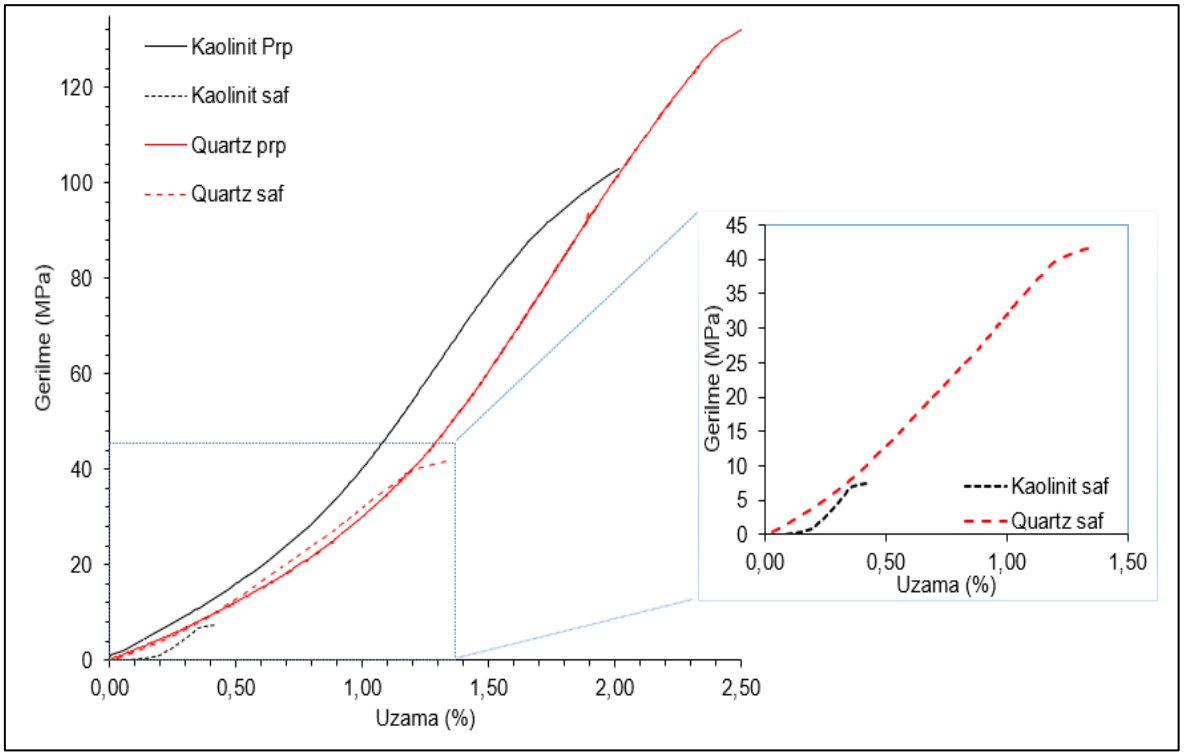
Kaolinit proppant ve saf kaolinit aynı test hücresi kullanılarak basma dayanım testi uygulandı. Saf kaolinit ve kaolinit proppantın basma dayanım sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.18. Kaolinit basma dayanım analiz sonuçları.

Saf kaolin ve kaolinit Şekil 4.19'daki basma dayanımı sonuçlarına göre saf kaolinitin 7 MPa olan basma dayanımı polimer kaplama yapıldıktan sonra basma dayanımı yaklaşık olarak 102 MPa kadar yükseldiği tespit edildi. Polimer kabuğun içerisine ve yüzeyine çok sayıda kaolinitin bir araya gelmesi ve polimer kabuğun proppant üzerine gelen yükü dağıtmasından dolayı basma dayanımında artış gözlemlenmiştir. Kaolinit proppantlar kuartz proppantlara basma dayanımı bakımdan yakın değerler göstermektedir. Kaolinit proppantların birim şekil değiştirme oranı kuartz proppanlara yakın özellikler göstermektedir. Polimer ile kaplamadan sonra yüzde uzama miktarında beş kata yakın uzama göstermesine karşın basma dayanımı yaklaşık olarak ondört kata yakın bir gelişme gözlemlendi.

Yapılan üretimlerin basma dayanım test sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre kaolinit proppant kuartz proppantlara yakın basma dayanım özellikleri göstermektedir. API RP 19C proppant standartlarına göre kaolinit proppantlar basma dayanım özelliklerine göre hidrolik çatlatma proppantı olarak kullanılabilir olduğu belirlendi.



Şekil 4.19. Kaolinit ve kuartzın basma dayanımı karşılaştırması.

Çizelge 4.4. Basma dayanımı analiz sonuçları

Materyal	Basma Dayanımı (MPa)	% Uzama
Saf kaolinit	7	0.4
Kaolinit proppant	102	1.9
Kuartz	40	1.2
Kuartz proppant	124	2.4

4.2.4 Kırılma oranı analiz sonuçları

Hidrolik çatlatma operasyonunda kırılma oranı proppant seçiminde önemli bir parametredir. Kırılma oranı yüzde yermibeşin altında olmalıdır. (Vakalova ve ark., 2019). Üretilen proppantların kırılma oranları literatürde belirtilen yöntemler kulllanılarak hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.5' de verilmiştir.

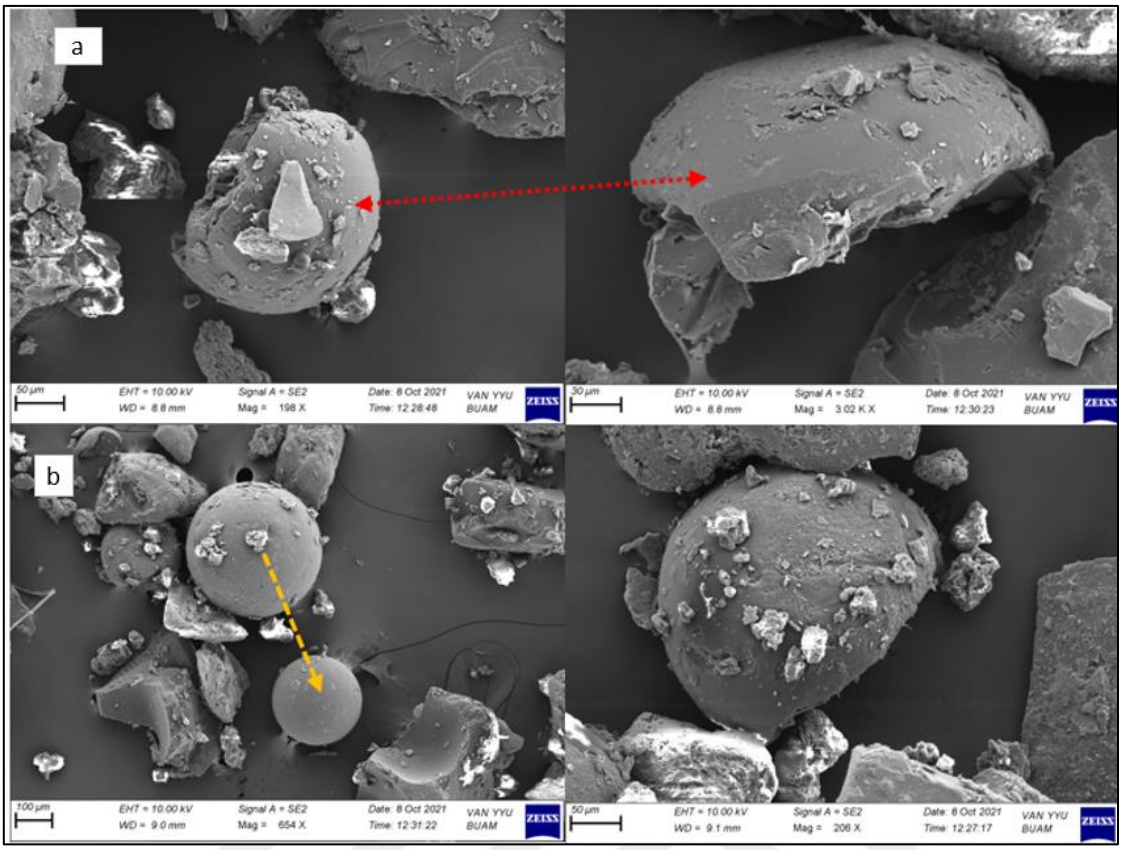
Çizelge 4.5. Bulk yoğunluğu ve kırılma oranı sonuçları

Materyal	**Kırılma Oranı (η)**
Kaolinit	-
Kaolinit proppant	%14,28
Kuartz	%19,61
Kuartz proppant	%14,05

Kırılma analizi sonuçlarına göre kaolinit proppant ve kuartz proppant yakın kırılma oranları göstermektedir. Test standardına göre kırılma oranı iki proppant türünde de %25'in altında bir değer göstermiştir.

4.2.4. Proppant kırılmalarının morfolojik incelemesi

Üretilen proppantların mekanik dayanımı incelendikten sonra basma dayanımı testi uygulanan proppantlar SEM kullanılarak kırılma morfolojisi incelendi. Destek materyali kuartz olan proppantların kırılma morfolojisi Şekil 4.21' de verilmiştir.

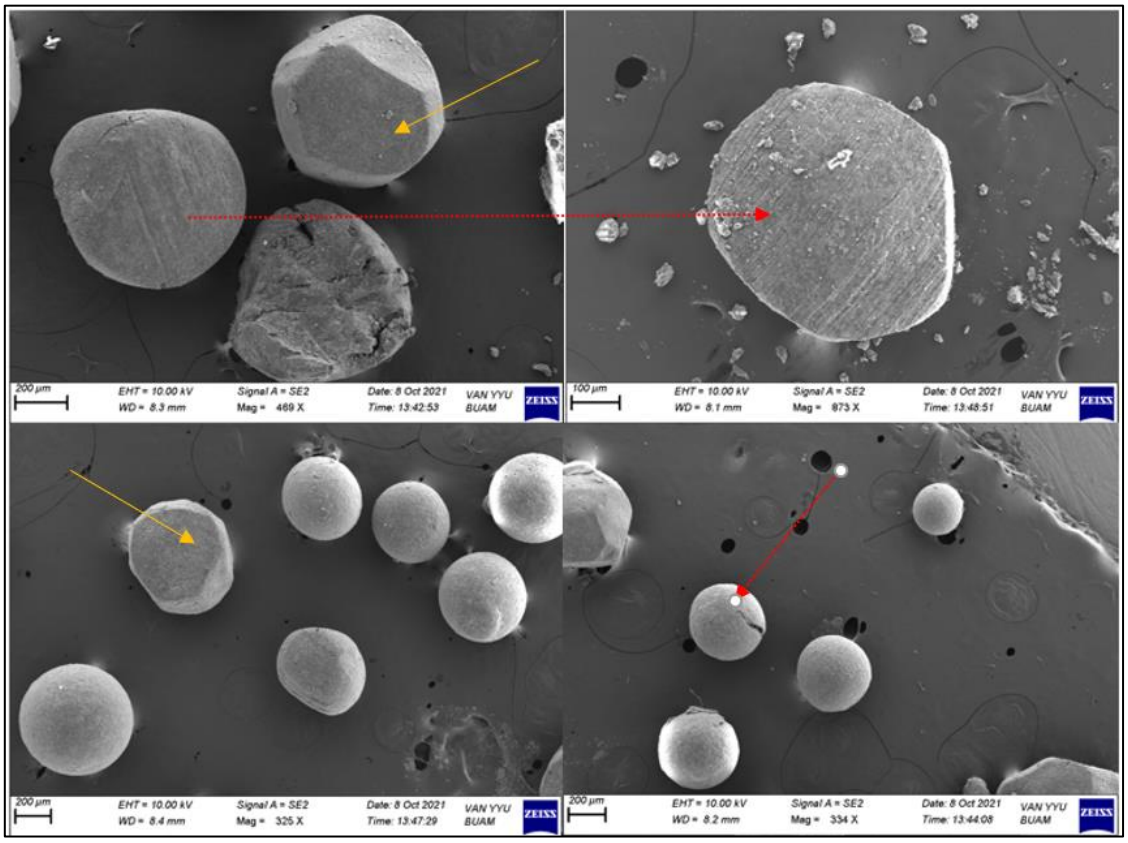


Şekil 4.20. Basma dayanım testi sonrası kırılmış kuartz proppantlar.

Uygulanan basma dayanım testi sonrasında alınan sem görüntülerinde küresel olan bir kuartz proppanttan parçacıklar halinde kopmalara olduğu gözlemlendi. Şekil 4.21' de kırmızı ok ile belirtilen kırılan proppantlardan serbest kuartz tanelerinin polimer kabuk dışında olduğu gözlemlendi. Şekil 4.21b'ye göre basma dayanımı esnasında tüm proppantların kırılmadığı bazı parçacıklardan kopmalar olduğu ve sağlam proppantlarında olduğu tespit edildi. Kuartz proppantların literatür de belirtilen ampirik olarak hesaplanan kırılma oranının bu görüntülere bakılarak yaklaşık bir değer olduğu tüm proppantların kırılmaya uğramadığı tespit edildi. Kuartz proppantlar da kırılma gevrek olarak gerçekleştiği tespit edildi. Bunun temel nedenin beton içindeki iri agregaların beton dayanımdan düşmelere sebep olduğu ve bu düşüşleri engellemek için ince agreganın da beton yapısına eklenmesi ile dayanımın daha iyi artmasına yol açmaktadır (Mardani ve ark, 2012). Kuartz tanelerinin iri olması ve yapı içerisinde zayıf kesitlerin çok olmasında kaynaklı olarak kırılmalar gevrek olarak gerçekleşmiştir. Kuartz proppantların gevrek kırılmasının nedeni olarak destek mineralinin tane boyutlarının

kaolinit tane boyutlarına göre daha büyük olması ve polimer kabuğun içerisine tam olarak yerleşmemesinden kaynaklanmaktadır.

Kaolinit proppantların basma dayanımı testi sonrası kırılma morfolojisi SEM kullanılarak incelendi. Kaolinit proppantların kırılma morfolojik incelenmesi SEM ile alına görüntüler Şekil 4.22’ de verilmiştir.



Şekil 4.21. Basma dayanım testi sonrası kırılmış kaolinit proppantlar.

Şekil 4.22’ de kaolinit proppantların kırılma morfolojisi incelendiğinde kırmızı okla gösterilen proppantlar gevrek kırılma gösterirken sarı ok ile gösterilmiş proppantlar plastik deformasyona uğramıştır. Hidrolik çatlatma opersayonunda kırılmış proppantlar sondaj kuyusu drenaj alanına sıkışarak hidrokarbon akışına engel teşkil etmektedir. Kullanılacak olan proppantın kırılmalarının gevrek olması ve sıkıştığı yerden hareket ederek sondaj kuyusu drenaj alanında tıkaması nedeniyle üretim debisinde azalmalara sebep olmaktadır. Bu hasara sondaj kuyusu yüzey hasarı (skin damage) denmektedir (Zoveidavianpoor ve Gharibi, 2015). Proppant kırılmalarının plastik olması kırılmanın tam olarak gerçekleşmemiş olması sondaj kuyusu drenaj alanında hasar

oluşturmayacağından dolayı kaolinit proppantlar kuartz proppantlara göre daha az hasar meydana getirebilir. Kaolinit proppantların plastik deformasyon göstermesinin nedeni destek mineralin boyutlarının küçük olmasın ve polimer kabuğun yapının dağılmasını engellemesinden kaynaklanmaktadır. Kaolinit proppantların kırılma morfolojisi incelendiğinde yükün çok arttığı durumlarda kaolinit proppantın plastik deformasyon bölgesini geçerek kesme etkisiyle ile gerçekleşen bir kırılma morfolojisi göstermiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Stiren monomerleri kullanılarak amorf kristal yapıda olan kuartz mineralleri ve flake yapıda olan kaolinit minerali morfolojik olarak küresel proppant üretimi gerçekleştirilmiştir.

1. Üretilen proppantların ortalama boyutları analiz sonuçlarına göre 222 μm olarak tespit edilmiştir. En büyüt proppant boyutu 309 μm olarak tespit edilmiş olup, proppant boyutları literatürde belirtilen 100-800 μm arasındadır.
2. Sem cihazı ile alınan görüntülerin analizinde görüldüğü gibi proppantlar morfolojik olarak küresel formdadır. Edx ile alınan elementel analiz raporlarında quartzın yapısında olan silisyum, oksijen ve aleminyum elementlerinin pikleri gözlemlendi. Polimer ile kaplamadan sonra silisyum pik şiddetinde azalma olup aleminyum pikleri polimer kabuktan sonra gözlemlenmedi.
3. FT-IR sonuçları da siliyum pikinde şiddete biz azalma olup polimer kabuğun varlığı tespit edilmiştir.
4. Kuartz minerali polimer ile kaplamadan sonra basma dayanımı 40 MPa' dan 124 MPa yükselmiştir.
5. Kuartz mineralini amorf morfolojik yapısı polimer ile kaplama işleminden sonra küresel bir yapıya dönüşmüştür.
6. Kuartz mineralinin basma dayanımı testi sonrasında yapılan kırılma analizleri sonucun da saf kuartzın %19,61 olan kırılma oranı %14,05' e düşmüştür. Polimer kabuk kuartz mineralin yük altında ki kırılma oranında bir azalma sağlamıştır.
7. Flake yapılardan oluşan kaolinit minerali polimer ile kaplama işleminden sonra bir araya gelerek küresel bir morfolojisi değişerek küresel olmuştur.
8. Yapılan basma dayanımı testleri sonucunda gösterdiği dayanım ve morfolojik özelliklerden dolayı kaolinit bir proppant destek minerali olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. Basma dayanımı test sonucunda 102 MPa dayanım göstermiştir.
9. Saf kaolinit polimer ile kaplama işleminden sonra 7 MPa olan basma dayanımı 102 MPa yükselmiştir. Polimer kaplama kaolinitin seramik mazlemeler ile benzerlik göstermesini sağlamıştır.

10. Kaolinit proppantlar boyut dağılımı olarak literatürde belirtilen boyutlar aralığında dağılım göstermektedir.
11. Basma dayanımı testi sonrasında yapılan kırılma analizi göre kırılma oranı %14,08 olarak tespit edilmiştir.
12. Kaolinit minerali kırılma oranı kuartz mineralin kırılma oranına yakın değerler vermektedir. Proppant olarak kullanılabilirlik kırılma oranı sınırı olan %25 altında değer göstermekdir.
13. Polimer kaplama saf minerallerin basma dayanımı testi davranışlarında değişim göstermesini sağlamıştır.
14. Kaolinit proppantlar kuartz proppantlara mekanik dayanım özelliği bakımdan daha az hasar meydana gelmektedir.
15. Kaolinit proppantların gevrek kırılma ve plastik deformasyon uğradığı gözlemlendi.
16. Kuartz proppantlar destek mineralinin yapısının farklılığından dolayı gevrek kırılma özelliği gösterdiği tespit edildi.

Bu tez çalışması doğrultusunda hidrolik çatlatmaya yönelik proppant araştırmalarında mekanik dayanımı daha yüksek kırılma oranı daha düşük proppantlar geliştirmeye yönelik çalışmalar yapmayı planlamaktayım. Hidrolik çatlama operasyonlarında kullanılan hidro jel geliştirerek katma değeri yüksek ürünler geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılacaktır.

KAYNAKLAR

Agarwal, R.G., Carter, R.D., and Pollock, C.B. 1979. Evaluation and Performance Prediction of Low-Permeability Gas Wells Stimulated by Massive Hydraulic Fracturing. ***Journal of Petroleum Technology***, **31**(3): 362–372. SPE-6838-PA.

Aggour, T. M., 1998. Economides. M. J.. ***Optimization of the performance of high-permeability fractured wells***. In SPE Formation Damage Control Conference. OnePetro. 1998 Februrary.

Dehghan, A. N., Goshtasbi, K., Ahangari, K., Jin, Y. 2016. Mechanism of fracture initiation and propagation using a tri-axial hydraulic fracturing test system in naturally fractured reservoirs. ***European Journal of Environmental and Civil Engineering***, **20**(5): 560-585.

Allcock, H. R.; Lampe, F. W.; Mark, J. E., 2003. **Contemporary Polymer Chemistry**; 3rd ed.; Pearson Education, Inc: Upper Saddle River, New Jersey.

Amadei, B., and Stephansson, O. 1997. **Rock Stress and Its Measurement**. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

API RP 19C. 2015. **Recommended Practice for Measurement of Properties of Proppants Used in Hydraulic Fracturing and Gravel-Packing Operations**. American Petroleum Institute, Washington, DC.

API RP 19D. 2015. **Recommended Practice for Measuring the Long-Term Conductivity of Proppants**. American Petroleum Institute, Washington, DC.

Arora, V., & Cai, Y. (2014). US natural gas exports and their global impacts. ***Applied Energy***, **120**, 95-103.

Arthur, J.D., Bohm, B., Coughlin, B.J., and Layne, M. 2009., ***Evaluating Implications of Hydraulic Fracturing in Shale Gas Reservoirs***. Paper No. SPE 121038. Proceedings. 2009 SPE Americas Environmental and Safety Conference, San Antonio, TX, March 23–25. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.2009

Belyadi, H., Fathi, E., & Belyadi, F. (2019). **Hydraulic fracturing in unconventional reservoirs: theories, operations, and economic analysis**. Gulf Professional Publishing.

Bennion, D.B., and Thomas, F.B., 1996. ***Low Permeability Gas Reservoirs: Problems, Opportunities and Solutions for Drilling, Completion, Stimulation and Production***. Proceedings. SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.1996

Bennion, D.B., and Thomas, F.B., 2000. ***Low Permeability Gas Reservoirs and Formation Damage—Tricks and Traps***. Proceedings. SPE/CERI Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.2000

Bentli, İ., 2001. ***Kütahya-Alayunt diatomit cevherinin zenginleştirilebilirliğinin araştırılması***. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 119-126.

Betzold, Donald E. "**Proppant containing bondable particles and removable particles**." U.S. Patent No. 6,328,105. 11 Dec. 2001.

Blanton T.L., 1986. ***Propagation of hydraulically and dynamically induced fractures in naturally fractured reservoirs***. SPE 15261, presented at the SPE/DOE unconventional gas technology symposium, Louisville, 18–21 May.

Brannon, H.D., and Pulsinelli, R.J., 1990. ***Breaker Concentrations Required to Improve the Permeability of Proppant-Packs Damaged by Concentrated Linear and Borate Cross- Linked Fracturing Fluids***. Proceedings. Annual Technical Meetings, Petroleum Society of Canada, Calgary, Alberta, Canada, June 1990 10–13.

Brannon, H.D., Tjon-Joe-Oun, T.J., Carman, P.S., and Wood, W.D., 2003. ***Enzyme Breaker Technologies: A Decade of Improved Well Stimulation***. Proceedings. SPE Annual Technical Conference, Denver, CO, October 5–8. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX. 2003. Paper No. SPE 84213.

Stephenson, C. J., Rickards, A. R., & Brannon, H. D., 2003. ***Is Ottawa Still Evolving?*** API Specifications and Conductivity in 2003. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. OnePetro. October 2003

Cheremisinoff, N. P., & Davletshin, A., 2015. ***Hydraulic fracturing operations: Handbook of environmental management practices***. John Wiley & Sons.

Childers, I. M., Endres, M., Burns, C., Garcia, B. J., Liu, J., Wietsma, T. W., Schaef, H. T., 2017. Novel highly dispersible, thermally stable core/shell proppants for geothermal applications. ***Geothermics***, **70**: 98-109.

Clark, C., Burnham, A., Harto, C., Horner, R., 2012. Hydraulic fracturing and shale gas production: technology, impacts, and policy. ***Argonne National Laboratory***, 1-16.

D.R. Underdown, J.C. Day, D.D. Sparlin, A., 1980. ***Plastic Pre-coated Gravel for Controlling Formation Sand***, 1980. SPE 8801.

Daneshy AA., 1974. Hydraulic fracture propagation in the presence of planes of weakness. **Presented at the SPE-European Spring Meeting**, Amsterdam, 29–30 May 1974. SPE 4852

Duman, Ryan J., 2012. ***Economic viability of shale gas production in the Marcellus shale; indicated by production rates, costs and current natural gas prices***. Michigan Technological University, 2012.

Edrisi, A.R., and Kam, S.I., 2012. A New Foam Rheology Model for Shale-Gas Foam Fracturing Applications. ***SPE Canadian Unconventional Resources Conference***, Calgary, Alberta, Canada. Society of Petroleum Engineers, Richardson, 2012, TX.

El-Kader, M. A., Abdou, M. I., Fadl, A. M., Rabou, A. A., Desouky, O. A., El-Shahat, M. F., 2020. Novel light-weight glass-ceramic proppants based on frits for hydraulic fracturing process. ***Ceramics International***, **46**(2): 1947-1953.

El-M. Shokir, E. M., Al-Quraishi, A. A., 2009. Experimental and numerical investigation of proppant placement in hydraulic fractures. ***Petroleum science and technology***, **27**(15): 1690-1703.

Ely, J.W., 1985. ***Handbook of Stimulation Engineering***. PennWell Publishing, Tulsa, OK.

Energy Information Administration (US) (Ed.)., 2012. ***Annual Energy Outlook 2012***: ***With Projections to 2035***. Government Printing Office.

Farmer, V.C., 1974. The infrared spectra of minerals. ***Mineralogical Society Monograph*** 4, London

Farmer, V. C., 1976. Gadsden. The infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. London (Butterworths), 1975. 277 pp. ***Mineralogical Magazine***, **40**(313): 540-540.

Fink, J., 2013. ***Hydraulic fracturing chemicals and fluids technology***. Gulf Professional Publishing.

Fisher, K., 2012. Trends Take Fracturing Back to the Future. ***American Oil and Gas Reporter***, **55**(8): 86−97.

Flewelling, S.A., Tymchak, M.P., Warpinski, N., 2013. Hydraulic Fracture Height Limits and Fault Interactions in Tight Oil and Gas Formations. ***Geophysical Research Letters***, **40**: 3602–3606.

Fragoulis, D., Stamatakis, M. G., Papageorgiou, D., Chaniotakis, E., 2005. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. ***Cement and Concrete Composites,*** **27**(2): 205-209.

Gadde, P. B., Liu, Y., Norman, J., Bonnecaze, R., Sharma, M. M., 2004.Modeling proppant settling in water-fracs. ***In SPE annual technical conference and exhibition***. Society of Petroleum Engineers. 2004, January.

Gandossi, L., & Von Estorff, U., 2013. An overview of hydraulic fracturing and other formation stimulation technologies for shale gas production. ***Eur. Commisison Jt. Res. Cent. Tech. Reports***, 26347.

Gaurav, A., Dao, E. K., Mohanty, K. K., 2012. Evaluation of ultra-light-weight proppants for shale fracturing***. Journal of Petroleum Science and Engineering***, **92**: 82-88.

Goldschmidt, A., Streitberger, H. J., 2003. ***BASF handbook on basics of coating technology***. William Andrew. Hannover, Germany.

Green, J. W., Terracina, J. M., Borges, J. F., 2019. **Proppant materials and methods of tailoring proppant material surface wettability**. *U.S. Patent No. 10,301,920*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Gupta, S., 2003. Field Application of Unconventional Foam Technology: Extension of Liquid CO2 Technology. Proceedings. ***SPE Annual Technical Conference and Exhibition.*** Denver, Colorado. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX. 2019

Gupta, S. 2009. Unconventional Fracturing Fluids for Tight Gas Reservoirs. Proceedings. ***SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference***, The Woodlands, TX. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX. 2019

Gupta, S., Hlidek, B.T., 2007. Fracturing Fluid for Low-Permeability Gas Reservoirs: Emulsion of Carbon Dioxide With Aqueous Methanol Base Fluid: Chemistry and Applications. Proceedings. ***SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference***, College Station, TX. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.2007.

Haimson, B., Fairhurst, C., 1967. Initiation and extension of hydraulic fractures in rocks. ***Society of Petroleum Engineers Journal,*** **7**(03): 310-318.

Han, X., Cheng, Q., Bao, F., Gao, J., Yang, Y., Chen, T., Chunjie, Y., Ma, R., 2014. Synthesis of low-density heat-resisting polystyrene/graphite composite microspheres used as water carrying fracturing proppants. ***Polymer-Plastics Technology and Engineering,*** **53**(16): 1647-1653.

Haque, Mohammad H, Saini, Rajesh K., and Mohammed A. S., 2019. Nano-Composite Resin Coated Proppant for Hydraulic Fracturing. ***Paper presented at the Offshore Technology Conference***, Houston, Texas, May 2019.

Hareland, G.I., Rampersad, P., Dharaphop, J., Sasnanand, S., 1993. Hydraulic Fracturing Design Optimization. Paper No. 26950. Proceedings. ***SPE Eastern Regional Conference and Exhibition***, Pittsburgh, PA. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX. Page 493–500.

Harris, P. C. (1988). Fracturing-fluid additives***. Journal of petroleum technology,*** **40**(10): 1277-1279.

Harris, P. C., 1993. Chemistry and rheology of borate-crosslinked fluids at temperatures to 300F. ***Journal of Petroleum Technology***, **45**(03): 264-269..

Hibbeler, J., Rae, P., 2005. Simplifying Hydraulic Fracturing: Theory and Practice. Paper No. SPE 97311. Proceedings. ***SPE Technical Conference and Exhibition,*** Dallas, TX. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX. October, 2005

Holditch, S. A., 1979. ***Criteria for propping agent selection.*** Norton Company.

Holditch, S.A., Jennings, J.W., Neuse, S.H., 1978. The Optimization of Well Spacing and Fracture Length in Low Permeability Gas Reservoirs. Paper No. SPE-7496. Proceedings. ***SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition***. Society of Petroleum Engineers, Richardson, Houston, TX, October 1–3,1978

Holloway, M.D., Rudd, O., 2013. ***Fracking: The Operations and Environmental Consequences of Hydraulic Fracturing***. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.

Hossain MM, Rahman MK, Rahman SS., 1967. A comprehensive monograph for hydraulic fracture initiation from deviated wellbores under arbitrary stress regimes. SPE 54360, ***presented at the SPE Asia Pacific oil and gas conference,*** Jakarta, 20–22 April.

Hossain, M. M., Rahman, M. K., Rahman, S. S., 2000. Hydraulic fracture initiation and propagation: roles of wellbore trajectory, perforation and stress regimes. ***Journal of petroleum science and engineering***, **27**(3-4): 129-149.

Howard, G.C., and Fast, C.R., 1970. ***Hydraulic Fracturing***. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. and Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Hradil, J., Králová, E., 1998. Styrene–divinylbenzene copolymers post-crosslinked with tetrachloromethane. ***Polymer,*** **39**(24): 6041-6048.

Hubbert, M. K., & Willis, D. G. (1957). Mechanics of hydraulic fracturing. ***Transactions of the AIME,*** **210**(01): 153-168.

Hellmann, J. R., Scheetz, B. E., Luscher, W. G., Hartwich, D. G., Koseski, R. P., 2014. Proppants for shale gas and oil recovery. ***Am. Ceram. Soc. Bull***., **93**(1): 28-35.

Murphey, J. R., Totty, K. D., 1989. Continuously Forming and Transporting Consolidatable Resin Coated Particulate Materials in Aqueous Gels***. U.S. Patent No. 4,829,100***. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Jones, A. H., and Cutler, R. A., 1985. Hollow proppants and a process for their manufacture. ***U.S. Patent No. 4,547,468***. 15 Oct. 1985.

Jones, J. R., Britt, L. K., 2009. Design and appraisal of hydraulic fractures (p. 44). Richardson, TX. ***Society of petroleum engineers***.

Karslı, S., 2015. Son Gelişmeler Işığında Türkiye'de Kaya Gazı. ***Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi***, **5**(3): 25-31.

Khristianovic, S.A., Zheltov, Y.P., 1955. Formation of Vertical Fractures by Means of Highly Viscous Liquid. Paper No. 6132. Proceedings. ***4th World Petroleum Congress,*** June 6–15, 1955, Rome, Italy. Section II. Page 579–586.

Khyade, V. B., 2016. Hydraulic Fracturing; Environmental Issue. ***World Scientific News***, **40:** 58-92.

King, G.E., 2012. What Every Representative, Environmentalist, Regulator, Reporter, Investor, University Researcher, Neighbor and Engineer Should Know About Estimating Frac Risk and Improving Frac Performance in Unconventional Gas and Oil Wells. Paper No. SPE 152596. Proceedings. S***PE Hydraulic Fracturing Technology Conference***, Woodlands, TX, February 6–8 2012. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Lamont, N., Jessen, F. W., 1963. The effects of existing fractures in rocks on the extension of hydraulic fractures. ***Journal of Petroleum Technology***, **15**(02): 203-209.

León-Bermúdez, A. Y., Salazar, R., 2008. Synthesis and characterization of the polystyrene-asphaltene graft copolymer by FT-IR spectroscopy. ***CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro***, **3**(4): 157-167.

Li, L., Liu, S., Liu, J., 2011. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. ***Journal of hazardous materials***, **192**(2): 683-690.

Li, Ying, et al., 2014. Composition and method for producing an ultra-lightweight ceramic proppant. ***U.S. Patent No. 8,727,003***. 20 May 2014.

Liang, T., Yan, C., Zhou, S., Zhang, Y., 2017. Silica fume reinforced polystyrene-based composite particles used as ultra-light weight proppants in hydraulic fracturing. ***Materials Research Express***, **4**(11): 115306.

Zoveidavianpoor, M., Gharibi, A., 2015. Application of polymers for coating of proppant in hydraulic fracturing of subterraneous formations: A comprehensive review. ***Journal of Natural Gas Science and Engineering***, **24**: 197-209.

Ma, R., Tang, W., Hu, P., Chen, T., 2019. Fabrication of Low-density Heat-Resistance Polystyrene/Carbon Black Composite Microspheres Used as Hydraulic Fracturing Proppant. ***Materials Express,*** **9**(2): 150-158.

Mader, D., 1989. ***Hydraulic Proppant Fracturing and Gravel Packing***. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Majouli, A., Younssi, S. A., Tahiri, S., Albizane, A., Loukili, H., Belhaj, M., 2011. Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. ***Desalination***, **277**(1-3): 61-66.

Mittal, A., Rai, C., Sondergeld, C. 2018. Experimental Proppant Conductivity Observations: Evaluating Impact of Proppant Size and Fluid Chemistry on Long Term Production in Shales. ***Paper SPE-191741-MS presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition***, 24-26 September 2018, Dallas, Texas, USA.

Mohaghegh, S., Balanb, B., Platon, V., and Ameri, S., 1999. Hydraulic Fracture Design and Optimization of Gas Storage Wells. ***Journal of Petroleum Science and Engineering***, **23**: 161–171.

Mueller, M., Amro, M., 2012. Stimulation of Tight Gas Reservoir Using Coupled Hydraulic and CO2 Cold-Frac Technology. Proceedings. ***SPE Asia Pacific Oil and Gas Conferenc and Exhibition***, Perth, Australia. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Muskat, M., 1981. ***Physical principles of oil production***.

Ngaruiya, J. M., & Wuttig, M., 2004. Fundamental processes in growth of reactive DC magnetron sputtered thin films (No. RWTH-CONV-121173). ***Fakultät für Mathematik,*** Informatik und Naturwissenschaften.

Nome, S., Johnston, P., 2008. From shale to shining shale: a primer on North American natural gas shale plays. New York, NY: Deutsche Bank.

Orlandi, M., Bartelucci, P., Chelini, V., 2011. Unconventional Reservoir Characterization Methods Using Core and Well Logging Data: Shale Gas and Tight Gas Sand Examples. Proceedings. ***10th Offshore Mediterranean Conference and Exhibition***, Ravenna, Italy, March 23–25. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Nguyen, P. D., Dusterhoft, R. G., Dewprashad, B. T., Weaver, J. D., 1998. February. New guidelines for applying curable resin-coated proppants**. In SPE Formation Damage Control Conference**. OnePetro. 1998, February.

Pangilinan, K. D., Al Christopher, C., Advincula, R. C., 2016. Polymers for proppants used in hydraulic fracturing. ***Journal of Petroleum Science and Engineering,*** **145**: 154-160.

Parthasarathy, G., 2006. Effect of high-pressures on the electrical resistivity of natural zeolites from Deccan Trap, Maharashtra, India. ***Journal of Applied Geophysics***, **58**(4): 321-329.

Parthasarathy, G., Kunwar, A. C., Srinivasan, R., 2001. Occurrence of moganite-rich chalcedony in Deccan flood basalts, Killari, Maharashtra, India. ***European Journal of Mineralogy,*** **13**(1): 127-134.

Perkins, T.K., Kern, L.R., 1961. Widths of Hydraulic Fractures. ***Journal of Petroleum Technology***, **13**(9): 937–949.

Phillips, W.J., 1972. Hydraulic Fracturing and Mineralization***. Journal of the Geological Society of London,*** **128**: 337–359.

Prapainainar, C., Kanjanapaisit, S., Kongkachuichay, P., Holmes, S. M., Prapainainar, P., 2016. Surface modification of mordenite in Nafion composite membrane for direct ethanol fuel cell and its characterizations: Effect of types of silane coupling agent. ***Journal of environmental chemical engineering,*** **4**(3): 2637-2646.

Pribytkov, E., Pliner, S., Rozhkov, E., Shmotev, S., Sychev, V., 2012. Method for making resin-coated proppants and a proppant." ***U.S. Patent Application*** No. 13/353,778.

Pye, D.S., and Smith, W.A., 1973. Fluid Loss Additive Seriously Reduces Fracture Proppant Conductivity and Formation Permeability. Paper No. SPE 4680. Proceedings***. 48th Annual Meeting, Society of Petroleum Engineers of AIME,*** Las Vegas, Nevada, September 30–October 3. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Qin, S., Baoling H., 2016.Hydrophobic proppant and preparation method thereof." ***U.S. Patent*** No. 9,434,874. 6.

Rediger, R., Aron, M. J., Fennell, B. W., Johnson, R. S. 2012. U.S. Patent No. 8,133,587. Washington, DC: ***U.S. Patent and Trademark Office***.

Rediger, Richard A., 2015. Proppants for use in hydraulic fracturing of subterranean formations. ***U.S. Patent No***. 9,045,678. 2 Jun. 2015.

Reinicke, A., Rybacki, E., Stanchits, S., Huenges, E., Dresen, G., 2010. Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanisms

Implications from laboratory testing of tight sandstone–proppant systems. ***Geochemistry***, **70**: 107-117.

Ribeiro, L., Sharma, M.M., 2013. Fluid Selection for Energized Fracture Treatments. Proceedings. ***2013 SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference***, The Woodlands, TX. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX. 2013.

Rowan, T., 2009. Spurring the Devonian: Methods of Fracturing the Lower Huron in Southern West Virginia and Eastern Kentucky. Proceedings. ***SPE Eastern Regional Meeting***, Charleston, WV. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Saidi, A. M., 1996. Twenty years of gas injection history into well-fractured Haft Kel Field (Iran). ***In International Petroleum Conference and Exhibition of Mexico***. Society of Petroleum Engineers. 1996, January.

Saikia, B. J., Parthasarathy, G., 2010. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinit from Assam and Meghalaya, ***Northeastern India. J. Mod. Phys***, **1**(4): 206-210.

Satter, A., Iqbal, G. M., 2015. ***Reservoir engineering: the fundamentals, simulation, and management of conventional and unconventional recoveries.*** Gulf Professional Publishing.

Scanlon, B.R., Reedy, R.C., Nicot, J.P., 2014. Comparison of Water Use for Hydraulic Fracturing for Oil and Gas versus Conventional Oil. ***Environmental Science Technology***, **48**: 12386–12393.

Secor, D.T., 1965. Role of Fluid Pressure in Jointing. ***American Journal of Science,*** **263**: 633–646.

Sheng, J. J., 2015. Enhanced oil recovery in shale reservoirs by gas injection. ***Journal of Natural Gas Science and Engineering,*** **22:** 252-259.

Shin, J. H., Go, B. N., Choi, H. J., Cho, J. Y., Lee, A. S. S., Hwang, S. S., Lee, H., 2014. Fabrication of functional nanosized patterns with UV-curable polysilsesquioxane on photovoltaic protective glass substrates using hybrid nano-imprint lithography. ***Journal of Materials Chemistry C***, **2**(29): 5864-5869.

Sinclair, A. R., Graham, J. W., Sinclair, C. P., 1983. February. Improved well stimulation with resin-coated proppants. ***In SPE Production Operations Symposium***. OnePetro. 1983, February.

Smith, M.B., Hannah, R.R., 1996. High-Permeability Fracturing: The Evolution of a Technology. ***SPE Journal of Petroleum Technology***, **48**(7): 628–633.

Sone, H., Zoback, M.D., 2013. Mechanical Properties of Shale-Gas Reservoir Rocks Part 1: Static and Dynamic Elastic Properties and Anisotropy. ***Geophysics,*** **78**(5): D381–D392.

Song, L., Yuan, H., Gong, Y., He, C., Zhou, H., Wan, X., Ren, X., 2021. High-strength and long-term durable hydrophobic polystyrene microsphere: a promising ultra-lightweight proppant for fracturing technology. ***Polymer Bulletin,*** 1-15.

Spellman, F.R. 2013. Environmental Impacts of Hydraulic Fracturing. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.

Stevens, B., 2014. Technical: Fracking What Makes it Tick Demystifying the Why's, Technology and Science behind Unconventional Oil and Shale Gas Extraction.

Stevens, P., 2012. The shale gas revolution: Developments and changes (pp. 2-3). London: Chatham House.

Thomas, T.L., Elbel, J.L. ,1979. The Use of Viscosity Stabilizers in High-Temperature Fracturing. Paper No. SPE 8344. Proceedings. ***SPE Annual Technical***

Conference and Exhibition, Las Vegas, NV.1979, September 23–26. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Turi, E. (Ed.)., 2012. Thermal characterization of polymeric materials. ***https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=F8UxsqyHtTMC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Turi,+Edith,+ed.+%22Thermal+characterization+of+polymeric+materials.%22+(2012).&ots=P25Wv9yBXO&sig=rNliMOEOduy0yGljUtu9jpWSBts&redir_esc=y#v=onepage&q=Turi%2C%20Edith%2C%20ed.%20%22Thermal%20characterization%20of%20polymeric%20materials.%22%20(2012).&f=false.***

Uddameri, V., Morse, A., Tindle, K.J., 2016. ***Hydraulic Fracturing Impacts and Technologies***. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. NW.

US EIA., 2014. United States Energy Information Administration, May 7, 2014, Annual Energy Outlook 2014. Energy Information Administration, US Department of Energy, Washington, DC. ***http://www.eia.gov/forecasts/aeo/index.cfm; accessed***, March 21, 2015.

Vakalova, T. V., Devyashina, L. P., Sharafeev, S. M., Sergeev, N. P., 2021. Phase formation, structure and properties of light-weight aluminosilicate proppants based on clay-diabase and clay-granite binary mixes. ***Ceramics International,*** **47**(11): 15282-15292.

Vakalova, T. V., Reshetova, A. A., Revva, I. B., Rusinov, P. G., Balamygin, D. I. 2019. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants. ***Applied Clay Science,*** **183:** 105335.

Veatch, R.W., Jr., 1983. Overview of Current Hydraulic Fracturing Design and Treatment Technology—Part 1. ***Journal of Petroleum Technology,*** **35**(4): 677–687. Paper SPE-10039-PA.

Veatch, R.W., Jr., Moschovidis, Z.A., 1986. An Overview of Recent Advances in Hydraulic Fracturing Technology. Paper No. SPE-14085-MS. ***Proceedings. International Meeting on Petroleum Engineering,*** 1986, March 17–20, Beijing, China. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Veil, J.A. 2010. Water Management Technologies Used by Marcellus Shale Gas Producers. Argonne National Laboratory, Argonne, IL. ***United States Department of Energy***, Washington, DC. July.

Walsh, M. P., Lake, L. W., & Walsh, M. (2003***). A generalized approach to primary hydrocarbon recovery*** **Vol. 4.** Amsterdam: Elsevier.652.

Waxman, H.A., Markey, E.J., Degette, D., 2011. ***Chemicals Used in Hydraulic Fracturing.*** Committee on Energy and Commerce, United States House of Representatives, Washington, DC.32.

Xiong, H., Davidson, B., Saunders, B., Holditch, S.A., 1996. A Comprehensive Approach to Select Fracturing Fluids and Additives for Fracture Treatments. Paper No. SPE 36603. Proceedings. ***1996 SPE Annual Technical Conference and Exhibition,*** 1996, October 6–9.Denver, CO,. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX.

Yew, C. H., Weng, X., 2014. ***Mechanics of hydraulic fracturing.*** Gulf Professional Publishing.227.

Zendehboudi, S., Bahadori, A., 2017. ***Shale Oil and Gas Handbook***. Gulf Professional Publishing, ABD. 426.

Zhao, J., Liu, Z., Li, Y., 2015. Preparation and characterization of low-density mullite-based ceramic proppant by a dynamic sintering method. ***Materials Letters***, **152**: 72-75.

Zoveidavianpoor, M., Gharibi, A., 2015. Application of polymers for coating of proppant in hydraulic fracturing of subterraneous formations: A comprehensive review**.** ***Journal of Natural Gas Science and Engineering***, **24**: 197-209.

Mardani-Aghabaglou, A., Tuyan, M., Çakır, Ö. A., Ramyar, K., 2012. Agreganın En Büyük Tane Boyutu ve Numune Boyutunun Betonun Karot Dayanımına Etkisi. ***İnşaat Mühendisliği'nde***, **100**: 22-24.

ÖZGEÇMİŞ

İlk öğrenim ve lise öğrenimlerimi Van’ da tamamladım. Lise eğitimini ilk olarak Van Milli Piyango Anadolu lisesinde, lisenin son yılını Van Atatürk lisesinde 2006 yılında tamamladım. Daha sonra lisans eğitimimi İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Petrol ve Doğalgaz mühendisliği Bölümünde 2013 yılında tamamladım. 2013-2019 yıllları arasında özel sektöre çalıştım. 2019 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans eğitimine başladım. Halen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesinde yüksek lisans öğrencisi olarak devam etmekteyim.