

УДК 7215; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2024-4.14>

<https://orcid.org/0000-0002-9014-9487>

<https://orcid.org/0000-0003-0479-6707>

<https://orcid.org/0000-0002-4922-5310>

<https://orcid.org/0000-0003-0733-6458>

<https://orcid.org/0009-0000-0751-6585>

ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ИСХОДНОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ ПРОППАНТОВ



С.К. САХИЕВ¹,
доктор физико-математических
наук, академик КазНАЕН,
ssayabek@yandex.ru



А.К. ШОКАНОВ²,
кандидат физико-
математических наук,
профессор,
adilhan.shokanov@mail.ru



Г.А. БАЙМБЕТОВА²,
кандидат физико-
математических наук,
научный сотрудник,
bgulzada_74@mail.ru



Ж.А. ҚЫРЫҚБАЕВА²,
PhD, научный сотрудник,
asem40_79@mail.ru



Е.А. СМИХАН²,
научный сотрудник,
erkebulan1@mail.ru

¹ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ,
Республика Казахстан, 050032, Алматы, ул. Ибрагимов 1

²КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АБАЯ,
Республика Казахстан, 050010, Алматы, пр-т Достык 13

В данной статье рассматриваются результаты исследования внутрикристаллических электрических и магнитных полей в образцах на ядрах ⁵⁷Fe сверхтонким методом эффекта Мессбауэра. Источником гамма-излучения служил ⁵⁷Co в матрице хрома. Измерения спектров образцов проводились на ядрах ⁵⁷Fe на спектрометре MS1104Em в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре на поглощение.

Приведены результаты анализа химического состава образцов бокситов, полученных с помощью рентгенодифракционного анализа. Определен кремниевый модуль (μSi), который является соотношением Al_2O_3 к SiO_2 для характеристики качества бокситов. Основными компонентами бокситов были Al_2O_3 (оксид алюминия) и SiO_2 (диоксид кремния). Также было отмечено значительное содержание Fe_2O_3 (оксид железа), которое составляет 24–33 мас. % для бокситов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: летучая зола, Мессбауэровская спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, проппанты, ядерно-физические методы исследования.

ПРОППАНТАРДЫҢ БАСТАПҚЫ ОТАНДЫҚ ШИКІЗАТЫНЫҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН АСА ЖҰҚА ҚҰРЫЛЫМЫН ЗЕРТТЕУ

С.К. САХИЕВ¹, ф.-м.ғ.д., КазҰЖФА академигі, ssayabek@yandex.ru

А.К. ШОКАНОВ², ф.-м.ғ.к., профессор, adilhan.shokanov@mail.ru

Г.А. БАЙМЕТОВА², ф.-м.ғ.к., ғылыми қызметкер, bgulzada_74@mail.ru

Ә.А. ҚЫРЫҚБАЕВА², PhD, ғылыми қызметкер, asem40_79@mail.ru

Е.А. СМИХАН², докторант, ғылыми қызметкер, erkebulan1@mail.ru

¹ЯДРОЛЫҚ ФИЗИКА ИНСТИТУТЫ,
Қазақстан Республикасы, Алматы, 050032, Ибрагимов көшесі, 1

²АБАЙ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ПЕДАГОГИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,
Қазақстан Республикасы, Алматы, 050010, Достық даңғылы, 13

Мессбауэр эффектiсi әдiсiн қолдану арқылы ⁵⁷Fe ядролары негiзiнде үлгiлердегi кристаллдық электр және магнит өрiстерiн зерттеу нәтижелерi қарастырылады. Гамма-сәулеленудiң көзi хром матрицасында ⁵⁷Co болды. Үлгiлердiң спектрлерiн өлшеу MS1104Em спектрометрiнде ⁵⁷Fe ядроларында абсорбция үшiн бөлме температурасында тұрақты үдеу режимiнде жүргiзiлдi.

Проппанттардың жеке құрамдас бөлiктерiнiң кристалдық құрылымы, фазалық құрамы және электрондық күйлерi берiлген. Өлшемдер әмбебап d8 Advance кешенiнде (Брукер, Германия) жүргiзiлдi. Электрондық ауысулардың K, L, M, N және O деңгейлерiне сәйкес рентгендiк сәулеленудiң қайталама энергетикалық сипаттамаларының детекторларында жазылған параметрлердiң деректерi элементтiк құрамдарды және үлгiлердегi олардың арақатынастарын компьютерлiк өңдеудi қолдану арқылы талданды.

Ұшпа күлдiң құрамын рентгендiк зерттеулерден алынған деректер ұсынылған, олар оның өртүрлi салаларда, соның iшiнде проппанттар өндiрiсiнде әлеуеттi қолданылуын анықтайды.

Рентгендiк дифракциялық талдаудың көмегiмен алынған боксит үлгiлерiнiң химиялық құрамын талдау нәтижелерi берiлген. Кремний модули (μSi) анықталған, ол боксит

Al_2O_3 пен SiO_2 қатынасының сапасын сипаттайды. Бокситтің негізгі компоненттері Al_2O_3 (алюминий тотығы) және SiO_2 (кремний диоксиді) болды. Сондай-ақ Fe_2O_3 (темір тотығы) айтарлықтай мөлшері атап өтілді, ол боксит үшін 24-33 масса % құрайды.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: ұшпа күл, Мессбауэр спектроскопиясы, рентген-флуоресцентті талдау, проппанттар, ядролық-физикалық зерттеу әдістері.

STUDIES OF THE PHASE COMPOSITION AND ULTRAFINE STRUCTURE OF THE INITIAL DOMESTIC RAW MATERIALS OF PROPPANTS

S. SAKHIYEV¹, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, KazNANS academician, ssayabek@yandex.ru

A.K. SHOKANOV², Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, adilhan.Shokanov@mail.ru

G. BAIMBETOVA², Candidate of Physical and Mathematical Sciences, bgulzada_74@mail.ru

A.A. KYRYKBAYEVA², PhD, Researcher, asem40_79@mail.ru

Y.A. SMIKHAN², Researcher, erkebulan1@mail.ru

¹INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS,
Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032, str. Ibragimova, 1

²ABAI KAZAKH NATIONAL PEDAGOGICAL UNIVERSITY
Republic of Kazakhstan, Almaty, 050010, Dostyk Avenue, 13

The results of the study of intracrystalline electric and magnetic fields in samples on ^{57}Fe nuclei by the ultrafine method of the Mossbauer effect are considered. The source of gamma radiation was ^{57}Co in the chromium matrix. The spectra of the samples were measured on ^{57}Fe nuclei using the MS1104Em spectrometer in the mode of constant accelerations at room temperature for absorption.

The crystal structure, phase composition, and electronic states of individual components of the proppants are given. The measurements were carried out on the d8 Advance universal complex (Bruker, Germany). The data of parameters recorded on detectors of secondary energy characteristics of X-rays corresponding to K, L, M, N and O levels of electronic transitions using computer processing of elemental compositions and their ratios in samples are analyzed.

The data of X-ray studies of the composition of fly ash are presented, determining its potential application in various industries, including the production of proppants.

The results of the analysis of the chemical composition of bauxite samples obtained by X-ray diffraction analysis are presented. The silicon modulus (μSi) has been determined, which is the ratio of Al_2O_3 to SiO_2 to characterize the quality of bauxite. The main components of bauxite were Al_2O_3 (aluminum oxide) and SiO_2 (silicon dioxide). A significant content of Fe_2O_3 (iron oxide) was also noted, which is 24-33 wt. % for bauxite.

KEY WORDS: fly ash, Mössbauer spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, proppants, nuclear physical research methods.

Введение. Нефтегазовая отрасль является основой экономического развития многих стран. В настоящее время до 70% нефти и газа относятся к трудно-извлекаемым запасам. Мировые лидеры по производству нефти и газа используют уникальные передовые технологии, новые подходы и решения для добычи этих запасов. Внедряются инновационные методы интенсификации добычи нефти и газа. В эксплуатации находятся крупные сланцевые бассейны, такие как Пермское месторождение в США и Западно-Сибирское месторождение в России [1-3].

Недавно в Казахстане также были разведаны большие запасы сланцевой нефти. Они находятся в Южно-Тургайском бассейне, где сырье залегают на относительно небольших глубинах. По прогнозам, геологические запасы там составляют 56,4 млн тонн [4].

Длительное время считалось, что добыча углеводородов из плотных и сланцевых коллекторов экономически невыгодна. Однако значительные усовершенствования технологий горизонтального бурения, закачивания и стимулирования пластов, а также освоение многостадийного гидроразрыва пласта (МГРП) изменили эту точку зрения.

Применение современных технологий, таких как горизонтальные скважины (ГС), проппанты для поддержания пропускной способности трещин, обратная закачка попутного газа и воды для поддержания пластового давления, а также многостадийный гидроразрыв пласта (МГРП), позволило интенсифицировать добычу трудноизвлекаемой и нетрадиционной сланцевой нефти и газа.

Согласно прогнозам, в ближайшие пять лет доминирующие позиции в росте предложения углеводородного сырья будет занимать сланцевая нефть [4].

Коэффициент извлечения нефти (КИН) в мире неуклонно снижается. В последние годы для увеличения нефтеотдачи разработаны новые эффективные методы, включая ГС, МГРП и проппанты [5].

Например, в настоящее время извлекается лишь 30-35% разведанных запасов, остальные 65-70% безвозвратно теряются.

В публикациях отмечается непрерывное увеличение КИН в США: 20-25% в 1940 году, 28% в 1960 году, 33,3% в 1978 году и 41% в настоящее время [6].

Большая часть мировых запасов нефти сосредоточена в странах Ближнего и Среднего Востока, таких как Саудовская Аравия, Ирак и Кувейт, где находится 66,5% мировых запасов. Далее следуют Северная и Латинская Америка, включая Венесуэлу, Мексику и США, с почти 15% мировых запасов. В Африке, в частности в Ливии, Нигерии и Алжире, сосредоточено 7,3% мировых запасов нефти. В Восточной Европе и странах СНГ, таких как Россия, Казахстан и Румыния, находится 5,7% запасов. В Азии и Океании, большая часть которых сосредоточена в Китае, содержится 4,3% мировых запасов нефти. В Западной Европе, включая Норвегию и Великобританию, доля запасов составляет менее 2%. Средняя производительность скважин в таких странах, как Саудовская Аравия, Норвегия, Великобритания, Иран, Кувейт, ОАЭ, Ирак, Нигерия и Ливия, составляет от 80 до 100 тонн в сутки. В России, Канаде и Китае эта цифра достигает лишь 7-12 тонн в сутки. Особо следует отметить США, где средний дебит скважин составляет 1,6 тонн в сутки, несмотря на длительное лидерство в мировой нефтедобыче [7].

Для поддержания таких объемов добычи в России необходимо содержать 160 тыс. нефтяных скважин, из которых действующими являются более 130 тыс. В Китае работают около 80 тыс. скважин, в Канаде – свыше 40 тыс., а в США – астрономическое число: 525 тысяч. На нефтяных месторождениях практически не используются третичные методы воздействия на пласт, или методы увеличения нефтеотдачи (МУН), согласно принятой в мире классификации [5].

Одним из эффективных вариантов МУН является применение проппантов при многостадийном гидроразрыве пласта (МГРП).

Следовательно, для повышения нефтеотдачи потребность в проппантах будет расти с каждым годом в связи с освоением новых трудноизвлекаемых и нетрадиционных сланцевых месторождений нефти и газа.

Контроль за эффективностью добычи углеводородного сырья в настоящее время проводится с использованием трейсеров на основе уникальных современных индикаторов: флуоресцентных веществ, химических неорганических соединений, меченных атомов, нанопорошков и микрочастиц [8]. Эти разработки позволяют отслеживать эффективность применения проппантов и наблюдать за притоками трудноизвлекаемой и нетрадиционной сланцевой нефти по отдельным стадиям, а также между скважинами при проведении МГРП в горизонтальных скважинах.

Казахстан занимает 12-е место в мире по запасам нефти и 14-е место по запасам газа [9]. При проведении гидроразрыва пласта Казахстан закупает проппанты из зарубежных стран, несмотря на наличие большого запаса отечественного природного сырья, таких как бокситовая руда, специальная глина (каолин) и техногенные отходы (летучая зола), необходимые для производства проппантов. Однако фазовый и элементный составы, кристаллическая и сверхтонкая структуры, электронные состояния, а также физико-механические и химические свойства исходного отечественного сырья для проппантов недостаточно изучены.

В связи с острой потребностью в производстве проппантов на основе отечественного природного сырья, нами были исследованы исходные образцы минералов ядерно-физическими и атомно-спектроскопическими методами.

В качестве сырья использовались техногенные отходы - летучие золы тепловых электрических станций (ТЭС), высокожелезистые бокситы, белая (каолин) и красная глины, а также другие материалы.

На основе этих исследований были получены патенты на способы изготовления и состав проппантов [10,11,12].

Материалы и методы исследования. Для определения фазового и элементного составов, кристаллической структуры, а также электронного состояния отдельных компонентов проппантов на основе исходного природного отечественного сырья использовались тонкие и сверхтонкие атомно-спектроскопические и ядерно-физические методы.

Элементный состав определялся с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре РЛП-21 с полупроводниковым детектором. Спектрометр РЛП-21 обеспечивает количественный анализ ряда элементов от Al до U в концентрациях от 0,001% до 100% для среднего ряда элементов и от 0,1% для легких элементов. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии регистрировались на детекторах вторичные энергетические характеристические рентгеновские излучения, соответствующие K, L, M, N и O уровням электронных переходов. По данным этих параметров с помощью компьютерной обработки устанавливались элементные составы и их соотношения в образцах.

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр (ЭДФС) «Shimadzu EDX-7000P» позволил определять содержание элементов в образцах от Na до U. Высокопроизводительный SDD детектор в сочетании с оптимизированной рентгеновской оптикой позволили достичь высокого уровня чувствительности по сравнению с детектором Si(Li).

Кристаллическая структура и фазовый состав образцов определялись методом рентгенодифракционной спектроскопии. Измерения проводились на универсальном комплексе d8 Advance (Bruker, Германия) с использованием трубки с медным анодом (длина волны 1,5406 Å) при рабочих параметрах 40 кВ, 40 мА и 2θ в диапазоне 10-70°.

Для определения внутрикристаллических электрических и магнитных полей в образцах на ядрах ^{57}Fe использовался сверхтонкий метод исследования – эффект Мессбауэра, или так называемая ядерная гамма-резонансная спектроскопия (ЯГРС). Принцип работы ЯГРС основан на резонансном поглощении гамма-квантов атомными ядрами [5]. Источником гамма-излучения служил Co-57 в матрице хрома. Измерения спектров образцов проводились на ядрах Fe-57 на спектрометре MS1104Em в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре на поглощение.

В качестве исходных образцов использовались техногенные отходы ТЭС: летучая зола, высокожелезосодержащие бокситы, каолины и другие минералы. Летучая зола образуется в результате сжигания угля, используемого для выработки электроэнергии. После распыления уголь поступает в котел, температура пламени которого достигает 1500 градусов Цельсия. При охлаждении неорганическое вещество переходит из состояния пара в жидкое и твердое состояние. Во время этого процесса образуются отдельные сферические микрочастицы. В летучей золе содержится большое количество оксидов различных металлов и их соединений, которые можно непосредственно идентифицировать ядерно-физическими методами с высокой точностью.

Результаты и обсуждение. На *рисунке 1* представлены картинки летучих зол ТЭС, расположенных в различных регионах.



Рисунок 1 – Фотографии летучих зол: 1 – летучая зола Павлодарской ТЭС; 2 – летучая зола ТЭС-3 (Алматы); 3 – летучая зола ТЭС-2 (Алматы)

Кристаллическая структура и фазовый состав образцов определялись методом рентгено-дифракционной спектроскопии. Измерения проводились на универсальном комплексе d8 Advance (Bruker, Германия).

В *таблице 1* приведен химический состав основных оксидов летучих зол ТЭС и ГРЭС - ТЭС-3.

Эти данные демонстрируют разнообразие и концентрацию оксидов в летучей золе, что является важным для дальнейших исследований и разработки эффективных методов использования этого сырья для производства пропантов.

Как видно, фазовый состав летучих зол и содержание в них микрочастиц оксидов металлов определяется температурным режимом и технологическими процессами на ТЭС и ГРЭС. Элементный состав летучей золы определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Таблица 1 – Химический состав основных оксидов летучих зол ТЭЦ ГРЭС - ТЭЦ-3

Наименование месторождений и ТЭЦ	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Семипалатинская ТЭЦ кузнецкий уголь	55,3	17,3	3,2	3,03	1,86	1,4	0,29	1,86	0,72
Усть-Каменогорская ТЭЦ кузнецкий уголь	56,9	18,8	3,2	3,59	2,12	1,44	0,37	2,6	0,8
Экибастузская ГРЭС-1 экибастузский уголь	52,3	25,7	5,26	1,53	0,4	-	1,68	0,03	0,6
Экибастузская ГРЭС-2 экибастузский уголь	57	22,3	2,8	1,6	0,9	-	1,72	0,3	0,2
Павлодарская ТЭЦ экибастузский уголь	54,14	28,3	7,47	1,14	0,55	1,48	0,62	0,4	0,2
Карагандинская ТЭЦ карагандинский уголь	60,2	25,5	5,85	3,65	1,05	0,95	0,8	1,65	1,06

Летучая зола содержит большое количество элементов в различных формах и в определенных пропорциях, от 11Na до 92U в периодической системе элементов. Эти данные важны для понимания химических свойств и потенциала использования летучей золы в производстве пропантов.

В таблице 2 показаны результаты РФА исследований элементного состава летучей золы на установке EDX-7000 SHIMADZU». РФА спектры представлены на рисунке 2.

Таблица 2 – Результаты РФА исследований элементного состава летучей золы

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc. -Calc.	Line	Int.(cps/uA)
Si	35.658	%	[0.146] Quan-FP	SiKa	35.2757
Ca	27.546	%	[0.055] Quan-FP	CaKa	157.5444
Al	17.557	%	[0.168] Quan-FP	AlKa	6.2052
Fe	7.233	%	[0.019] Quan-FP	FeKa	519.2882
P	2.627	%	[0.022] Quan-FP	P Ka	4.5088
Mg	2.492	%	[0.260] Quan-FP	MgKa	0.1425
Ba	2.129	%	[0.019] Quan-FP	BaLa	14.4949
S	1.742	%	[0.013] Quan-FP	S Ka	7.1603
Ti	1.191	%	[0.011] Quan-FP	TiKa	25.5529
K	0.841	%	[0.009] Quan-FP	K Ka	3.6022
Sr	0.814	%	[0.003] Quan-FP	SrKa	267.4192
Zr	0.045	%	[0.002] Quan-FP	ZrKa	15.8629
Cu	0.037	%	[0.002] Quan-FP	CuKa	4.5505
Zn	0.031	%	[0.001] Quan-FP	ZnKa	4.5481
Ni	0.018	%	[0.002] Quan-FP	NiKa	1.6918
Y	0.013	%	[0.001] Quan-FP	Y Ka	4.4613
Br	0.009	%	[0.001] Quan-FP	BrKa	2.4902
Rb	0.009	%	[0.001] Quan-FP	RbKa	2.7103
Nb	0.005	%	[0.001] Quan-FP	NbKa	1.8575
Mo	0.003	%	[0.001] Quan-FP	MoKa	0.9684

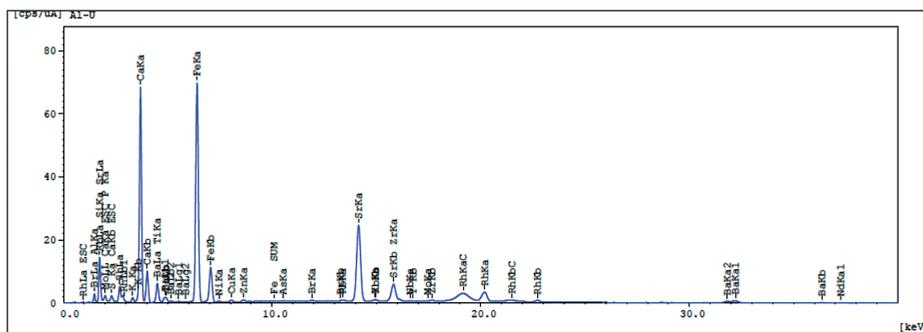


Рисунок 2 – РФА спектры летучей золы, полученные на установке EDX-7000 японской фирмы «SHIMADZU»

По данным рентгеновских исследований показано, что в составе летучей золы имеются более 40 различных неорганических соединений на основе металлических микро- и наночастиц, таких как Br, Rb, Zr, P, Rh, K, Ba, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Y, Nb, Nd, Cr и т.д. Эти соединения играют важную роль в формировании свойств летучей золы и определяют ее потенциальное применение в различных отраслях, включая производство пропантов.

Мессбауэровские измерения образцов проводились на спектрометре MS1104Em в режиме постоянных ускорений с источником ^{57}Co в матрице хрома при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры регистрировали на 1024 канала и обрабатывали с помощью программы SpectrRelax методами модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров.

На *рисунке 3* приведены результаты исследования состояния изотопа ^{57}Fe в летучих золах, полученных при пылевидном сжигании угля из Экибастузского, Шубаркульского, Каражыралинского месторождений на тепловых энергоустановках города Алматы и штата Техас, методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС).

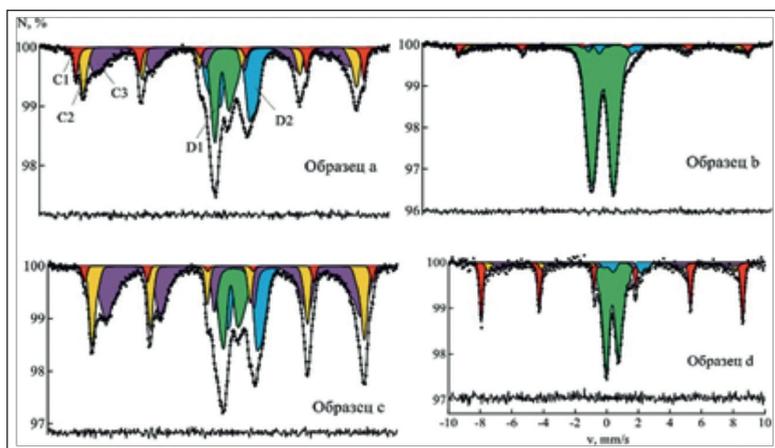


Рисунок 3 – Мессбауэровские спектры летучих зол; ГЭС (образец а), США штат Техас (образец б), ТЭЦ – 2 (образец с) и частной котельной (образец д)

Данные рентгеновских и мессбауэровских исследований демонстрируют сложный элементный и фазовый состав летучих зол, образующихся при сжигании угля. Это указывает на значительный потенциал использования этих отходов в производстве пропантов и других высокотехнологичных материалов. Использование таких методов анализа позволяет детально изучить свойства сырья и оптимизировать его применение в промышленности.

Содержание и распределение железа по позициям в образцах летучих зол определяли по площадям под спектрами, при этом вероятность безотдачного процесса принималась одинаковой для всех присутствующих фаз. Видно, что железо в этих образцах находится в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях. Тщательный анализ спектров позволил выявить четыре основные железосодержащие фазы: гематит, магнетит, сидерит и пирит. Гематит идентифицируется по характерным для этого оксида мессбауэровским параметрам, магнетит – по наличию железа смешанной валентности (Fe^{2.5+}). В стехиометрическом магнетите Fe₃O₄ железо расположено в двух кристаллографически неэквивалентных тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) позициях. Мессбауэровский спектр чистого магнетита [Fe³⁺] tetra[Fe₃,Fe₂]octaO₄ при комнатной температуре состоит из двух секстетов (С1и С2), которые характеризуются сверхтонкими магнитными полями на ядрах ⁵⁷Fe: 460 кЭ в октаэдрической позиции с площадью 2/3 и 490 кЭ в тетраэдрической позиции с площадью 1/3 от суммарной площади под спектром. В случае нарушения стехиометрии возникают дополнительные позиции из-за дефектности магнетита. Дефектность может возникнуть за счет замещения катионов железа иными.

Спектр образца состоит из гематита, магнетита и парамагнитных компонентов: секстет С1 с параметрами, присущими гематиту; секстет С2, обусловленный ионами [Fe³⁺] тетраэдрической позиции магнетита; секстет С3 от неэквивалентных положений ионов железа в октаэдрической позиции. Парамагнитные части спектра приписываем железу, находящемуся в решетке сидерита [Fe²⁺] и пирита [Fe³⁺].

В таблице 3 представлены мессбауэровские параметры образцов летучих зол.

Таблица 3 – Мессбауэровские параметры образцов летучих зол

Образец	Секстет Fe ₂ O ₃				Секстет Fe ₃ O ₄				Дублет Fe ²⁺			Дублет Fe ³⁺		
	%	δ	ε	H	%	δ _{max}	ε _{max}	H _{max}	%	δ _{max}	ε _{max}	%	δ _{max}	ε _{max}
	мм/с	мм/с	кЭ		мм/с	мм/с	кЭ		мм/с	мм/с		мм/с	мм/с	
а	12±1	0.42±0.01	-0.09±0.01	511.4±0.3	15±2	0.36±0.01	-0.03±0.01	487±1	14.5±0.7	1.18±0.01	0.81±0.03	14.8±0.9	0.46±0.01	0.34±0.04
					28±2	0.61±0.02	0.00±0.02	468±7	8.4±0.5	1.09±0.01	1.27±0.04	3.5±0.4	0.59±0.03	0.79±0.09
									4.6±0.5	1.04±0.02	1.56±0.03			
б	6.5±0.4	0.41±0.01	-0.05±0.01	513.1±0.01	4.1±0.3	0.35±0.01	0.00±0.01	487±2	0.5±0.2	1.15±0.04	0.50±0.02	5.5±0.6	0.33±0.01	0.31±0.02
					4.3±0.4	0.64±0.01	-0.01±0.01	436±8	2.3±0.2	1.06±0.02	0.94±0.02	17.4±0.7	0.32±0.01	0.49±0.01
									1.7±0.2	0.96±0.02	1.45±0.02	27.0±0.7	0.32±0.01	0.61±0.05
												21.8±0.6	0.31±0.01	0.79±0.05
												10.6±0.5	0.36±0.01	1.01±0.01

Таблица 3 – Мессбауэровские параметры образцов летучих зол

c	3.3±0.9	0.40± 0.01	-0.06± 0.01	510.7± 0.7	22± 2	0.35± 0.01	-0.02± 0.01	486±2	8.5± 0.6	1.16± 0.01	0.77± 0.04	7.2± 0.4	0.49± 0.01	0.35± 0.06
d	32±1	0.45± 0.01	-0.09± 0.01	512.8± 0.1	5.5± 0.5	0.36± 0.01	-0.03± 0.01	487±2	3.3± 0.4	1.27± 0.04	0.84± 0.07	4.9± 0.9	0.35± 0.01	0.19± 0.01
					10± 1	0.61± 0.01	0.01± 0.01	470±5	1.6± 0.3	1.21± 0.04	0.41± 0.07	33± 2	0.37± 0.01	0.36± 0.09
												7.7± 0.6	0.39± 0.01	0.61± 0.01
												3.3± 0.5	0.43± 0.01	1.00± 0.04

Из мессбауэровских спектров видно, что фазовый состав соединений железа в летучей золе значительно отличается в зависимости от месторасположения карьера сжигаемого каменного угля. Это различие проявляется как в содержании соединений, так и в параметрах сверхтонких взаимодействий. Применение летучей золы в качестве исходного сырья для пропантов при многостадийном гидроразрыве пласта (МГРП) является эффективным инструментом для повышения результативности добычи нефти и газа. Летучая зола играет роль связывающего компонента между отдельными структурными элементами пропантов.

Бокситы представляют собой горную породу, состоящую из нескольких минералов-гидроксидов алюминия и других соединений. В составе бокситов содержится до 100 элементов таблицы Менделеева в различных сочетаниях, и число минералов в них также приближается к 100.

С технологической точки зрения все минералы бокситов можно разделить на три группы: алюминийсодержащие минералы: гиббсит, бемит, диаспор.

Минералы, затрудняющие или нарушающие технологию производства глинозема: кремнеземсодержащие минералы (силикаты и алюмосиликаты), сульфиды, карбонаты, органические вещества, балластные соединения.

Эти минералы остаются в неизменном виде в процессе технологической переработки и выводятся из технологического цикла в виде шламов.

Содержание кремнезема (SiO_2) в боксите варьируется в широких пределах (2–20 %) и характеризуется кремниевым модулем μSi , который определяется как отношение Al_2O_3 (%) к SiO_2 (%). Более высокий кремниевый модуль считается показателем лучшего качества боксита.

Применение летучей золы и бокситов в производстве пропантов для МГРП открывает новые возможности для повышения эффективности добычи нефти и газа. Летучая зола служит связывающим компонентом, обеспечивая прочность и стабильность структуры пропантов, а бокситы, благодаря своему богатому минеральному составу, могут быть использованы для улучшения качества пропантов и увеличения их эксплуатационных характеристик.

Полезную информацию о составе и свойствах бокситов можно получить с помощью мессбауэровской спектроскопии (МС) и рентгеновской дифракционной спектроскопии (РДА) в сочетании с рентгенофлуоресцентным анализом (РФА).

В рамках данной работы были исследованы железосодержащие образцы бокситов из следующих месторождений: Аятское, Краснооктябрьское, Белинское, Восточно-Аятское. Эти месторождения входят в Краснооктябрьскую бокситоносную зону Западно-Торгайского бокситоносного района.

Мессбауэровская спектроскопия позволила определить фазовый состав и параметры сверхтонких взаимодействий железа в образцах бокситов. Результаты показали значительные различия в составе и свойствах железосодержащих соединений, что обусловлено месторасположением и условиями формирования месторождений. РДА использовалась для определения кристаллической структуры и фазового состава образцов. Метод позволил выявить основные минералы, присутствующие в бокситах, и их распределение. РФА применялся для анализа элементного состава образцов. Этот метод обеспечил точное определение содержания различных элементов, присутствующих в бокситах, включая основные оксиды и микроэлементы.

Комплексное применение мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракционной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа позволяет получить детальную информацию о фазовом составе, кристаллической структуре и элементном составе бокситов. Это способствует более глубокому пониманию свойств исходного сырья и повышению эффективности его использования в производстве пропантов для многостадийного гидроразрыва пласта.

Результаты анализа химического состава образцов бокситов, полученные с помощью РДА, приведены в *таблице 4*.

Таблица 4 – Химический состав бокситов

Месторождение	Основные компоненты, мас. %						μ_{Si}
	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	
Аятское	0.34	3.20	26.21	53.85	16.35	0.05	3.29
Краснооктябрьское	0.86	3.45	30.15	50.81	14.70	0.03	3.46
Белинское	1.12	2.62	33.04	48.04	15.14	0.04	3.17
Восточно-Аятское	2.18	3.20	24.14	53.48	16.68	0.32	3.21
Аркалыкское (A1)	1.57	4.91	22.00	57.69	13.72	0.11	4.20
Аркалыкское (A2)	0.11	3.25	18.91	56.43	14.13	0.17	3.99

Основными компонентами бокситов были Al₂O₃ (оксид алюминия) и SiO₂ (диоксид кремния). Также было отмечено значительное содержание Fe₂O₃ (оксид железа), которое составляет 24-33 мас. % для бокситов из следующих месторождений: Аятское, Краснооктябрьское, Белинское, Восточно-Аятское, Аркалыкское. Для характеристики качества бокситов был определен кремниевый модуль (μ_{Si}), который является соотношением Al₂O₃ к SiO₂. Более высокий кремниевый модуль указывает на лучшее качество боксита. В таблице представлены данные химического состава образцов бокситов, включая основные компоненты и кремниевый модуль. Элементы, содержание которых было менее 1 мг/г, не указаны.

Исследования показали, что бокситы из изученных месторождений имеют высокий уровень содержания Fe₂O₃, что оказывает влияние на их свойства и применение. Определение кремниевого модуля (μ_{Si}) помогает оценить качество бокситов и их пригодность для различных технологических процессов, включая производство пропантов для многостадийного гидроразрыва пласта.

На *рисунке 4* представлены рентгенограммы РДА.

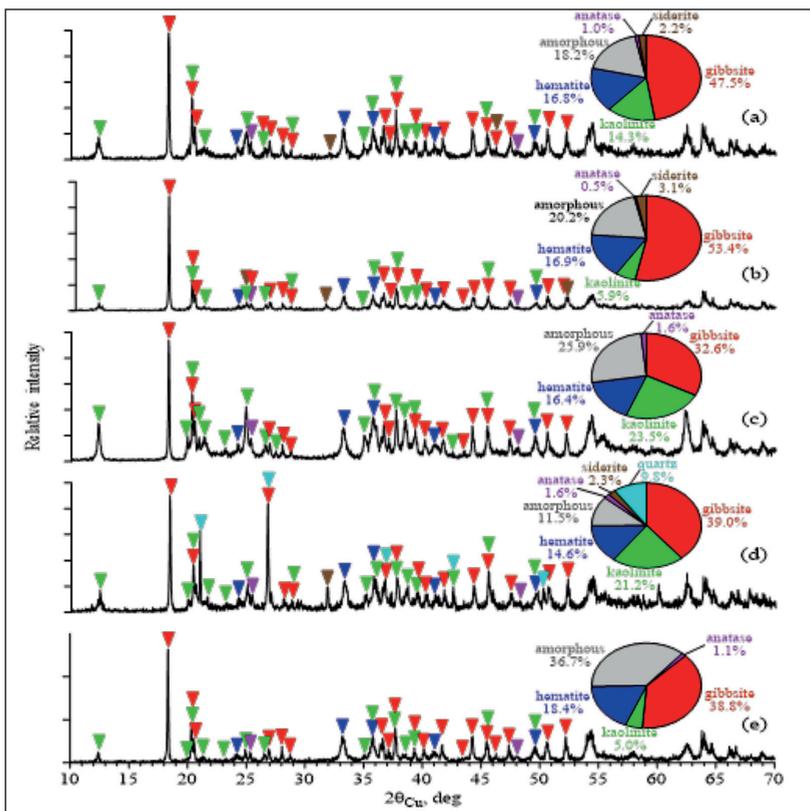


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов бокситов Аятского (а), Краснооктябрьского (б), Белинского (с), Восточно-Аятского (д) и Аркалыкского А1 (е) месторождений

В природных бокситах содержится железо, что позволяет использовать мессбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{57}Fe , также известную как эффект Мёссбауэра, для изучения минерального состава глиноземного сырья. Этот метод особенно эффективен и удобен благодаря уникальной способности железа выступать в качестве изоморфной примеси в широком спектре минералов. Железо в природных бокситах представлено в виде различных соединений (оксидов и гидроксидов железа, карбонатов, сульфатов, силикатов, титанатов и других). Эти соединения играют важную роль в оценке железорудного состава бокситов.

Мессбауэровская спектроскопия обладает следующими преимуществами для анализа бокситов: высокая чувствительность к фазовым и структурным изменениям железосодержащих соединений, способность выявлять различные формы присутствия железа в минеральной матрице, точность оценки содержания и распределения железа в образцах, применение в промышленном производстве.

Использование мессбауэровской спектроскопии для исследования бокситов позволяет эффективно оценивать минеральный состав и распределение железа. Этот метод является ключевым инструментом в контроле качества глиноземного сырья и оптимизации процессов промышленного производства.

Мессбауэровские спектры исследованных бокситов представлены на *рисунок 5*.

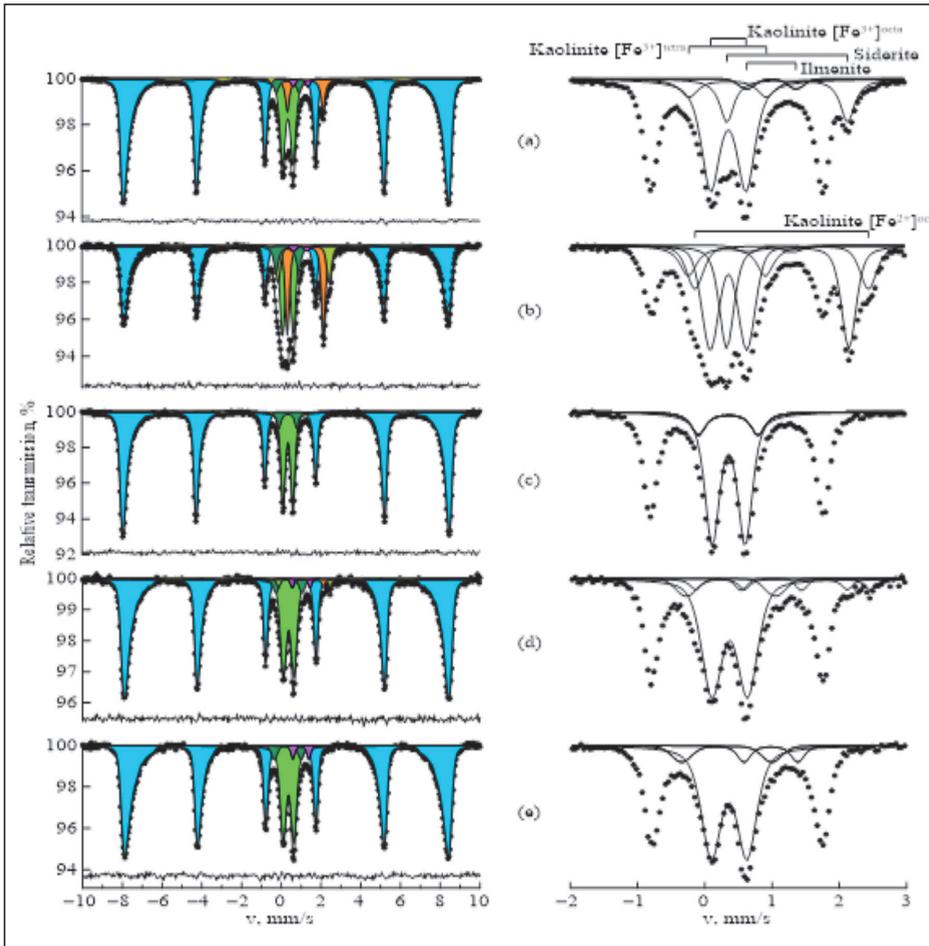


Рисунок 5 – МС-спектры на ядрах ⁵⁷Fe образцов бокситов Аятского (а), Краснооктябрьского (б), Белинского (в), Восточно-Аятского (г) и Аркалыкского А1 (д) месторождений: гематит (синий), гетит (желтый), каолинит (зеленый, зеленый Кентукки и марсианский зеленый), сидерит (оранжевый), ильменит (пурпурный)

Левая панель с мессбауэровскими спектрами в диапазоне скоростей ± 10 мм/с и правая панель с увеличенными центральными частями соответствующих спектров в диапазоне скоростей $-2 - +3$ мм/с.

Представлены на рисунок 4 две панели: левая с мессбауэровскими спектрами в диапазоне скоростей ± 10 мм/с и правая с увеличенными центральными частями соответствующих спектров в диапазоне скоростей $-2 - +3$ мм/с. Видно, что железо в исследованных бокситах находилось в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях (таблица 6).

Таблица 6 – Мессбауэровские параметры бокситов

Deposit	State	A, %	δ , mm/s	$\Delta/2\epsilon$, mm/s	H, kOe	Cal, a1
Аятское	Hematite	72.2 ± 0.1	0.37 ± 0.04	-0.22 ± 0.04	511 ± 1	3.3
	Goethite	2.3 ± 0.1	0.42 ± 0.04	-0.09 ± 0.04	364 ± 3	
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{octa}	15.9 ± 0.2	0.36 ± 0.04	0.50 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{tetra}	3.0 ± 0.2	0.35 ± 0.04	1.15 ± 0.04		
	Siderite	5.6 ± 0.1	1.23 ± 0.04	1.79 ± 0.04		
	Ilmenite	1.0 ± 0.1	1.00 ± 0.04	0.73 ± 0.04		
Краснооктябрьское	Hematite	54.1 ± 0.3	0.37 ± 0.04	-0.21 ± 0.04	508 ± 1	5.1
	Goethite	1.4 ± 0.3	0.42 ± 0.04	-0.02 ± 0.04	370 ± 9	
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{octa}	15.5 ± 0.3	0.36 ± 0.04	0.54 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{tetra}	5.9 ± 0.3	0.34 ± 0.04	1.15 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ²⁺] _{octa}	7.2 ± 0.3	1.15 ± 0.04	2.58 ± 0.04		
	Siderite	15.0 ± 0.4	1.24 ± 0.04	1.82 ± 0.04		
Белинское	Hematite	78.3 ± 0.3	0.37 ± 0.04	-0.22 ± 0.04	510 ± 1	3.9
	Goethite	1.1 ± 0.3	0.42 ± 0.04	-0.08 ± 0.05	364 ± 8	
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{octa}	17.2 ± 0.3	0.36 ± 0.04	0.49 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{tetra}	3.5 ± 0.4	0.36 ± 0.04	0.88 ± 0.04		
Восточно-Аятское	Hematite	74.2 ± 0.4	0.37 ± 0.04	-0.22 ± 0.04	508 ± 1	5.1
	Goethite	1.0 ± 0.4	0.42 ± 0.04	0.06 ± 0.06	360 ± 9	
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{octa}	19.0 ± 0.6	0.37 ± 0.04	0.53 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{tetra}	2.4 ± 0.3	0.39 ± 0.04	1.33 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ²⁺] _{octa}	1.3 ± 0.5	1.16 ± 0.04	2.59 ± 0.04		
	Siderite	1.2 ± 0.2	1.35 ± 0.04	1.53 ± 0.04		
Аркалыкское (A1)	Hematite	75.8 ± 0.2	0.37 ± 0.04	-0.22 ± 0.04	507 ± 1	5.7
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{octa}	19.5 ± 0.9	0.36 ± 0.04	0.51 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{tetra}	2.7 ± 0.8	0.33 ± 0.04	1.34 ± 0.04		
	Ilmenite	2.0 ± 0.3	0.98 ± 0.04	0.80 ± 0.04		
Аркалыкское (A2)	Hematite	73.7 ± 0.2	0.37 ± 0.04	-0.21 ± 0.04	508 ± 1	5.1
	Goethite	2.2 ± 0.2	0.42 ± 0.04	-0.12 ± 0.04	374 ± 2	
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{octa}	18.7 ± 0.3	0.36 ± 0.04	0.51 ± 0.04		
	Kaolinite [Fe ³⁺] _{tetra}	3.8 ± 0.3	0.35 ± 0.04	1.05 ± 0.04		
	Ilmenite	1.5 ± 0.1	0.97 ± 0.04	0.69 ± 0.04		

Cal: концентрация Al в Fe₂O₃.

Выводы и заключение. Проблема добычи трудноизвлекаемых запасов нефти и газа остается актуальной для нефтегазовой отрасли. Проведенные исследования показывают, что современные методы увеличения нефтеотдачи, такие как использование проппантов на основе бокситов и оксидов металлов, могут существенно повысить эффективность добычи. Применение летучей золы и бокситов в производстве проппантов для МГРП открывает новые возможности для повышения эффективности добычи нефти и газа. Летучая зола служит связывающим компонентом, обеспечивая прочность и стабильность структуры проппантов, а бокситы, благодаря своему богатому минеральному составу, могут быть использованы для улучшения качества проппантов и увеличения их эксплуатационных характеристик.

Эффект Мессбауэра, применяемый для анализа структурных и фазовых особенностей сырья для проппантов, доказал свою значимость. Этот метод позволяет глубже понять процессы, происходящие на микроуровне, и их влияние на физиче-

ские и химические свойства материалов. Анализ бокситов из Айтеского и Красногорского месторождений методами ядерного гамма-резонансного поглощения (ЯГР), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и рентгено-дифракционной спектроскопии (РДА) предоставил важную информацию о структурных изменениях и электронной структуре атомов в процессе производства пропантов.

Таким образом, результаты исследований могут быть полезны для совершенствования технологий производства пропантов и их оптимизации для конкретных условий эксплуатации в нефтегазовой промышленности. Улучшение свойств пропантов на основе отечественного минерального сырья способствует более эффективной разработке трудноизвлекаемых запасов нефти и газа, что, в свою очередь, поддерживает стабильное развитие нефтегазовой отрасли. 🌐

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (проект AP14869574).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Прищепа О.М., Аверьянова О.Ю., Ильинский А.А., Морариу Д. Нефть и газ низкопроницаемых сланцевых толщ – резерв сырьевой базы углеводородов России. – СПб.: ФГУП «ВНИГРИ», 2014, – 323 с. [Prishchepa O.M., Averianova O.Yu., Ilinskiy A.A., Morariu D. Neft i gaz nizkopronitsayemykh slantsevykh tolshch – rezerv syryevoj bazy uglevodorodov Rossii. – SPb.: FGUP «VNIGRI». 2014 323 s.]
- 2 Огнева А.С., Фёдоров А.Э., Антонов М.С., Смолянец Е.Ф., Сергейчев А.В. Эволюция развития технологий разработки трудноизвлекаемых запасов нефти США // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18, № 2. – С. 24-37. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-2-24-37 [Ogneva A.S., Fedorov A.E., Antonov M.S., Smolyanets E.F., Sergeychev A.V. Evolyutsiya razvitiya tekhnologiy razrabotki trudnoizvlekayemykh zapasov nefiti SShA // Neftegazovoye delo. – 2020. – Т. 18, № 2. – С. 24-37.]
- 3 Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы (История. Бассейны. Свойства) – Алматы: Ғылым. – 2001 – Т.1. – 256 с. [Nadirov N.K. Vysokovyazkiye nefiti i prirodnnyye bitумы (Istoriya. Basseyny. Svoystva) - Almaty: Gylym. - 2001 - T.1. – 256 s.]
- 4 В Казахстане нашли большие запасы сланцевой нефти: в каких регионах ее хотят добывать / Интернет-ресурс: <https://ism.kz/kazahstan-imeet-ser-eznye-zapasy-slancevoj-nefti> (Дата обращения 28.06.2024) [V Kazahstane nashli bol'shie zapasy slancevoj nefiti: v kakih regionah ee hotyat dobyvat' / Interenet-rsurs: <https://ism.kz/kazahstan-imeet-ser-eznye-zapasy-slancevoj-nefti> (Data obrashcheniya 28.06.2024)]
- 5 Состояние и перспективы повышения нефтеотдачи пластов в России (часть 2) / Интернет-ресурс: <https://burneft.ru/archive/issues/2021-01/3> (Дата обращения 05.06.2024) [Sostoyanie i perspektivy povysheniya nefteotdachi plastov v Rossii (chast' 2) / Interenet-resurs: <https://burneft.ru/archive/issues/2021-01/3> (Data obrashcheniya 05.06.2024)]
- 6 Штрафы за недостижение КИН в размере НДПИ / Интернет-ресурс <https://www.petroleumengineers.ru/node/1177> (Дата обращения 29.05.2024) [Shtrafy za nedostizhenie KIN v razmere NDPI / Internet-resurs <https://www.petroleumengineers.ru/node/1177> (Data obrashcheniya 29.05.2024)]
- 7 Бинатов Ю. Г., Пельменёва А. А., Ушвицкий Л. И. Экономика нефтяного комплекса: ретроспективы, современность, прогнозы. – Ставрополь: СевКавГТУ. – 2005. – 258 с. [Binatov YU. G., Pel'menyova A. A., Ushvickij L. I. Ekonomika neftyanogo kompleksa: retrospektivy, sovremennost', prognozy. – Stavropol': SevKavGTU. – 2005. – 258 s.]

- 8 Шоканов А.К. Трейсерный контроль эффективности добычи трудноизвлекаемых запасов нефти и газа. – Алматы: КазНПУ имени Абая, 2020. - 128с. [SHokanov A.K. Trejsernyj kontrol' effektivnosti dobychi trudnoizvlekaemyh zapasov nefti i gaza. – Almaty: KazNPU imeni Abaya, 2020. - 128s.]
- 9 Место и значение Казахстана в геополитике Центральной Азии / Интернет-ресурс <https://www.eurasian-research.org/publication/place-and-importance-of-kazakhstan-in-central-asian-geopolitics/?lang=ru#:~:> (Дата обращения 15.06.2024) [Mesto i znachenie Kazahstana v geopolitike Central'noj Azii / Internet-resurs <https://www.eurasian-research.org/publication/place-and-importance-of-kazakhstan-in-central-asian-geopolitics/?lang=ru#:~:> (Data obrashcheniya 15.06.2024)]
- 10 Патент на полезную модель РК №4240. Способ получения проппанта / Шоканов А.К., Смихан Е.А. От 18.03.20109 г. [Patent na poleznuuyu model' RK №4240. Sposob polucheniya proppanta / SHokanov A.K., Smihan E.A. Ot 18.03.20109 g.]
- 11 Патент на полезную модель РК №5491. Состав для получения проппанта / Шоканов А.К., Смихан Е.А. От 25.06.2020 г. [Patent na poleznuuyu model' RK №5491. Sostav dlya polucheniya proppanta / SHokanov A.K., Smihan E.A. Ot 25.06.2020 g.]
- 12 Патент на полезную модель РК № 8688/ Состав для получения проппанта / Шоканов А.К., Қырықбаева Ә.А., Смихан Е.А. От 08.12.2023 г. [Patent na poleznuuyu model' RK № 8688/ Sostav dlya polucheniya proppanta / SHokanov A.K., Қырықбаева Ә.А., Smihan E.A. Ot 08.12.2023g.]