

УДК 7215; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-6.06>

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

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

<https://orcid.org/0000-0002-1192-3623>

МЕССБАУЭРОВСКИЕ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ



А.К. ШОКАНОВ,
кандидат физ.-мат. наук,
профессор,
adilhan.shokanov@mail.ru



Ө.А. ҚЫРЫҚБАЕВА,
научный сотрудник,
asemkyrykbaeva@gmail.com



Б.Т. СУЛЕЙМЕНОВ,
научный сотрудник,
suleymenov62@mail.ru

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АБАЯ,
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, пр. Достык, 13

Рассматриваются результаты исследования пропантов, полученных из отечественного сырья – боксита, каолина и белой глины, песка, а также летучей золы методами ядерной гамма резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра) и рентгенофлуоресцентного анализа.

Приведены сверхтонкая структура, электронные состояния и элементный состав пропантов. Анализированы результаты исследования летучих зол, полученные при пылевидном сжигании угля Экибастузского, Шубаркульского, Каражыралинского месторождений на тепловых энергоустановках.

По результатам исследований определены различные комбинации сложных фаз и элементный состав пропантов с помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

Мессбауэровские измерения проведены на спектрометре MS1104Et 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 Spectr Relax методами модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров. Критерием наилучшего разложения мессбауэровского спектра является χ^2 -параметр, оценивающий приближение суммы расчетных спектров к экспериментальному. Содержание и распределение железа по позициям в образцах летучих зол в образцах определяли по площадям под спектрами, при этом вероятность безотдачного процесса принималась одинаковой для всех присутствующих

фаз. Железо в этих образцах находится в магнитоупорядоченном и парамагнитном состоянии. Тщательный анализ спектров позволил выявить четыре основные железосодержащие фазы: гематит, магнетит, сидерит и пирит.

Элементный состав образцов проппантов на основе летучей золы определен с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра (РФС) на установке EDX-7000 фирмы «SHIMADZU».

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: прочность, гидравлический разрыв пласта, летучая зола, проппант, ядерная гамма резонансная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ.

ҰШПА КҮЛ НЕГІЗІНДЕГІ ПРОППАНТТАРДЫ МЕССБАУЭР ЖӘНЕ РЕНТГЕНФЛУОРЕСЦЕНТТІ ЗЕРТТЕУ

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

Ә.А. ҚЫРЫҚБАЕВА, ғылыми қызметкер, asemkyrykbaeva@gmail.com

Б.Т. СУЛЕЙМЕНОВ, ғылыми қызметкер, suleymenov62@mail.ru

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

Бұл мақалада ядролық гамма резонанстық спектроскопия (Мессбауэр эффектiсi) және рентгенофлуоресценттік талдау тәсілдерімен отандық шикізаттар боксит, саз, құм және ұшпа күл негізінде жасалған проппанттарды зерттеу нәтижелері қарастырылады. Проппанттардың өте жұқа құрылымы, электронды күйлері және элементтік құрамы келтірілген. Жылу энергия қондырғыларында Екібастұз, Шұбаркөл, Қаражыра кен орындарының көмірін жағу кезінде алынған ұшпа күлді зерттеу нәтижелері талданды.

Зерттеу нәтижелері бойынша проппанттардың күрделі фазаларының әртүрлі комбинациялары мен элементтік құрамы мессбауэрлік спектроскопия және рентгенфлуоресценттік талдау көмегімен анықталды.

Мессбауэр өлшеулері MS1104Em спектрометрінде бөлме температурасында хром матрицасында ⁵⁷Co көзі бар тұрақты үдеу тәртібінде жүргізілді. Мессбауэр спектрлері 1024 арнаға тіркелді және Spectr Relax бағдарламасының көмегімен өте жұқа параметрлерді үлестіру функцияларын модельдік декодтау және қалпына келтіру әдістерімен өңделді. Мессбауэр спектрінің ең жақсы ыдырауының критерийі болып спектрлер қосындысының эксперименттік спектрлерге жуықтауын бағалайтын χ² параметрі алынды. Үлгілердегі ұшпа күл үлгілеріндегі позициялар бойынша темірдің құрамы мен таралуы спектрлер астындағы аудандар бойынша анықталды, ал сәтсіз процестің ықтималдығы барлық фазалар үшін бірдей болды. Бұл үлгілердегі темір магниттік және парамагниттік күйде болады. Спектрлерді мұқият талдау құрамында темір бар төрт негізгі фазаны анықтады: гематит, магнетит, сидерит және пирит.

Ұшпа күл негізіндегі проппант үлгілерінің элементтік құрамы EDX-7000 «SHIMADZU» қондырғысындағы энергодисперсиялық рентгенфлуоресценттік спектрометр (РФС) көмегімен анықталды.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: беріктік, қабаттың гидравликалық жарылуы, ұшпа күл, проппант, ядролық гамма резонанстық спектроскопия, рентгенфлуоресцентті талдау.

MOSSBAUER AND X-RAY FLUORESCENCE STUDIES OF FLY ASH BASED PROPPANTS

A.K. SHOKANOV, Cand. Sci.(Phys-Math), Professor, adilhan.shokanov@mail.ru

A.A. KYRYKBAYEVA, researcher, asemkyrykbaeva@gmail.com

B.T. SULEIMENOV, researcher, suleymenov62@mail.ru

This article discusses the results of the study of proppants obtained from domestic raw materials - bauxite, kaolin and white clay, sand, as well as fly ash by nuclear gamma resonance spectroscopy (the Mossbauer effect) and X-ray fluorescence analysis. The hyperfine structure, electronic states and elemental composition of proppants are given. The results of the study of volatile ash obtained during pulverized coal burning of Ekibastuz, Shubarkul, Karazhyralinsky deposits at thermal power plants are analyzed.

According to the results of the studies, various combinations of complex phases and the elemental composition of proppants were determined using Mossbauer spectroscopy and X-ray fluorescence analysis.

The Mossbauer measurements were carried out on the MS1104Em spectrometer in the constant acceleration mode with a ^{57}Co source in a chromium matrix at room temperature. The elemental composition of samples of proppants based on fly ash was determined using an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (RFS) at the EDX-7000 installation of SHIMADZU.

KEY WORDS: strength, hydraulic fracturing, fly ash, proppant, nuclear gamma resonance spectroscopy, X-ray fluorescence analysis.

Введение. В настоящее время нефть и газ является основой мировой экономики, ежегодно их потребление возрастает. В производстве применяются различные методы интенсификации, однако при первичной добыче извлекаются только до 40 % нефти и газа, остальная часть относится к трудноизвлекаемым запасам.

В области добычи нефти и газа разработано довольно много способов извлечения нефти из недр Земли на ее поверхность. Один из таких способов – это бурение горизонтальной скважины с последующим гидравлическим разрывом пласта (ГРП). Гидравлический разрыв пласта – процесс, при котором давление жидкости воздействует непосредственно на породу пласта вплоть до ее разрушения и возникновения трещины, поддерживаемые с помощью проппантов.

Проппant – это гранулообразный, расклинивающий материал, который используется в нефтедобывающей промышленности для повышения эффективности отдачи скважин с применением ГРП и для сохранения проницаемости трещин [1].

Проппанты представляют собой прочные сферические гранулы, удерживающие трещины ГРП от смыкания под большим давлением и обеспечивающие необходимую производительность нефтяных и/или газовых скважин путем создания в пласте проводящего канала. Проппant представляет собой гранулы сходного размера, с диаметром от 0,25 до 2,5 мм.

По глубине скважин проппанты имеют следующие области применения: кварцевые пески – до 2500 м; проппанты средней прочности – до 3500 м; проппанты высокой прочности – свыше 3500 м. Проппанты, закачиваемые в разные области трещины, могут различаться не только по фракционному составу, но и по плотности [2].

В последние годы нашла применение технология массивированного ГРП, когда в трещину закачивается сначала легкий среднечпрочный проппant, а затем тяжелый более качественный высокопрочный проппant.

Материалы и методы исследований. При разработке проппанта использовалась смесь, которая содержит в качестве алюмосиликатного сырья летучую золу,

боксит и каолин. При этом соотношения компонентов в проппанте выбраны следующие: летучая зола – 75 % от общей массы, каолин – 15 % от общей массы и боксит – 10 % от общей массы.

Мессбауэровские измерения 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 Spectr Relax методами модельной расшифровки и восстановлений функций распределения сверхтонких параметров.

В ходе эксперимента количественный состав компонентов изменялся в процентах от общей массы получаемого проппанта.

В настоящей работе приведены результаты исследования состояния железа в летучих золах, полученных при пылевидном сжигании угля Экибастузского, Шубаркульского, Каражыралинского месторождений на тепловых энергоустановках города Алматы: ГРЭС (образец *a*), ТЭЦ - 2 (образец *c*) и частной котельной (образец *d*). А также приведены результаты исследования летучей золы из США (образец *b*).

Результаты и обсуждение. На *рисунке 1* приведены мессбауэровские спектры ^{57}Fe в летучих золах.

Содержание и распределение железа ^{57}Fe по позициям в образцах определялись по площадям под спектрами, при этом вероятность безотдачного процесса принималась одинаковой для всех присутствующих фаз. Видно, что железо ^{57}Fe в этих образцах находится в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях. Тщательный анализ спектров позволил выявить четыре основные железосодержащие фазы: гематит, магнетит, сидерит и пирит [3-5].

Применение летучей золы с бокситом и другими составляющими в составе проппантов при многостадийном ГРП являются эффективным инструментом результативности ГРП.

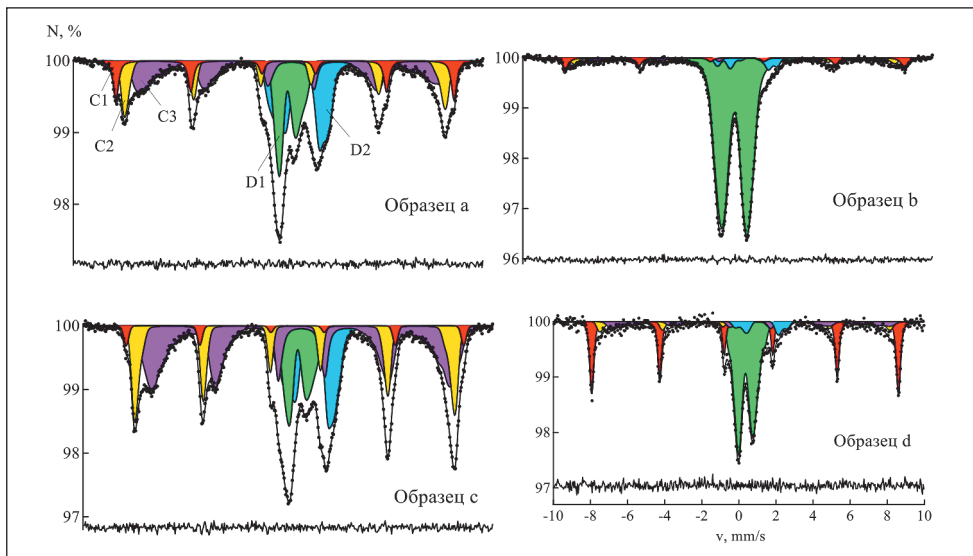


Рисунок 1 – Мессбауэровские спектры летучих зол

Контроль и регистрация составляющих компонентов проппантов проведены ядерно-физическими методами (ЯГР, РФА) измерений. По результатам исследований однозначно определяется элементный состав и различные комбинации сложных фаз на основе ^{57}Fe , что дает возможность идентифицировать проппанты на субатомном и ядерном уровне с очень высокой точностью [1,4].

Фазовый состав используемой летучей золы ТЭЦ – 2, приведен в *таблице 1*.

Таблица 1 – Фазовый состав используемой золы ТЭЦ–2

Золы (уголь)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	П.пп
Зола Алматинской ТЭЦ-2	56,52	25,58	2,39	2,39	0,93	2,17	0,45	0,48	0,20	-	7,16

Мессбауэровские спектры образцов проппанта на основе летучей золы на ядрах ^{57}Fe различных ТЭС, работающих на угле определенного карьера, имеют сложную форму. Они состоят из суперпозиции нескольких дублетов и секстетов, имеющие различные параметры [5,6]. Для их расшифровки использовались специальные компьютерные программы. Кроме того, эти спектры сравнивались для идентификации с контрольными спектрами известных компонентов.

Образец 1 состоит из летучей золы – 75 % от общей массы, каолина – 15 % от общей массы и боксита – 10 % от общей массы.

Образец 2 состоит из летучей золы – 70 % от общей массы, каолина – 20 % от общей массы и боксита – 10 % от общей массы.

На *рисунке 2* показан спектр образца – 1.

Мессбауэровский спектр имеет уширенный асимметричный квадрупольный дублет. Компьютерная обработка показала, что он состоит из четырех квадрупольных дублета (*рисунк 2*).

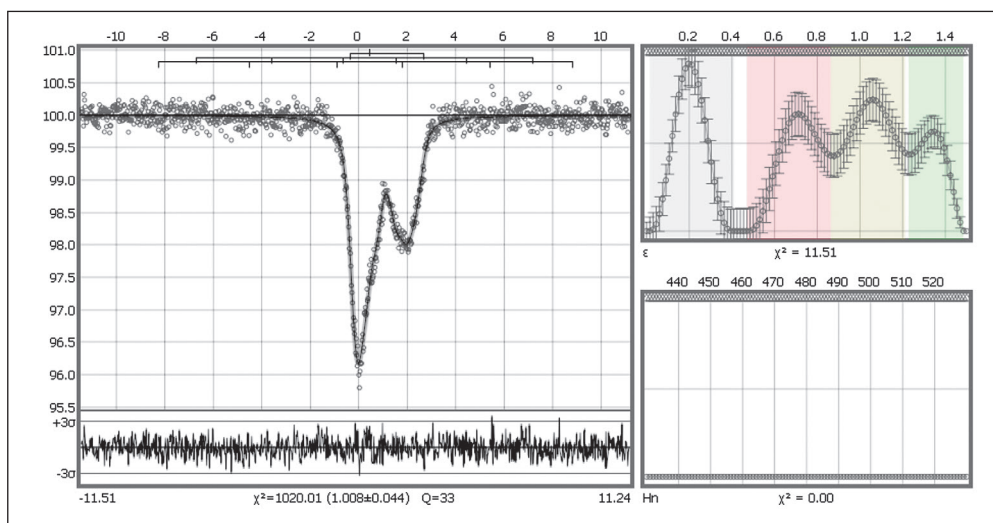


Рисунок 2 – Мессбауэровский спектр образца–1

В таблице 2 приведена сверхтонкая структура мессбауэровского спектра образца-1

Таблица 2 – Сверхтонкая структура мессбауэровского спектра образца-1

Изомерный сдвиг, σ , мм/с	Квадрупольное расщепление ϵ , мм/с	Магнитное расщепление $H_{эфф}$, кЭ	Полуширина линии, Г, мм/с	Доля Fe, % в спектре	Формулы оксидов
1	2	3	4	5	6
0,532±0,016	0,230±0,018	-	0,638±0,031	22,7±4,0	SiO ₂
0,786±0,050	0,778±0,60	-	0,638±0,031	36,5±5,0	Al ₂ O ₃
0,953±0,040	1,117	-	0,638±0,031	27,0±4,0	CaO
1,272±0,170	1,263±0,160	-	0,638±0,031	13,9±4,0	SO ₃

Из таблицы 2 видно, что мессбауэровский спектр образца-1 не имеет магнитную структуру. Он состоит из четырех диамагнитных компонентов, имеющих различные фазовые состояния. Каждый из них, характеризуется отдельной сверхтонкой структурой. Эти составляющие, возможно, характеризуют оксиды (SiO₂, Al₂O₃, CaO и SO₃), не обладающие магнитными свойствами, содержащие трехвалентного и двухвалентного железа в различных концентрациях.

Следующая партия образца-2 имеет другой спектр.

Параметры мессбауэровских спектров образца-2 существенно видоизменились. Спектр сильно отличается от предыдущего спектра, компьютерная обработка показала, что он состоит из трех квадрупольных дублетов и двух секстетов (рисунк 3). Квадрупольные дублеты имеют различные параметры.

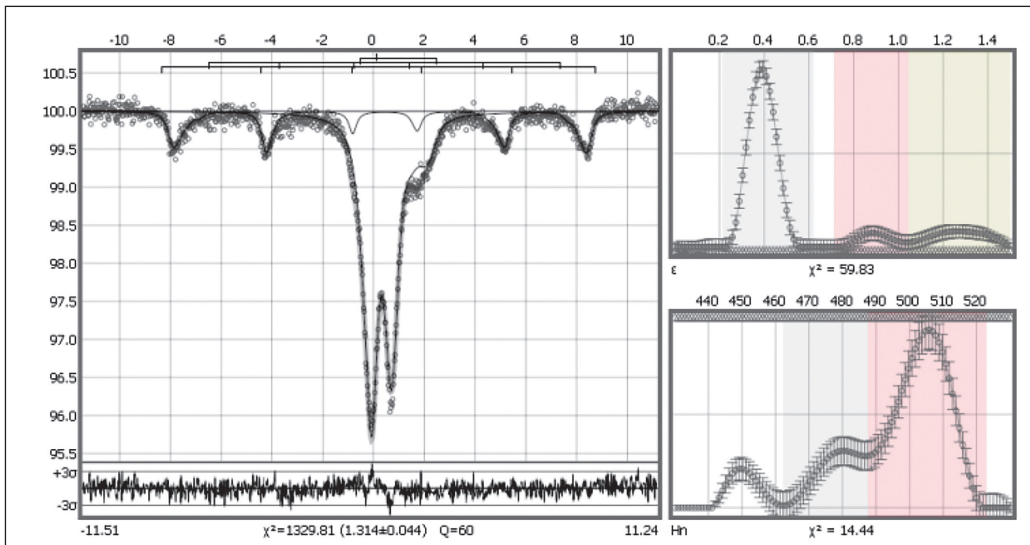


Рисунок 3 – Мессбауэровский спектр образца-2

Таблица 4 – Элементный состав образца-1

Rep 1				
Analyte	Result	[3-sigma]	Line	Int. [cps/uA]
Si	35.658%	[0.146]	SiKa	35.2757
Ca	27.546%	[0.055]	CaKa	157.5444
Al	17.557%	[0.168]	AlKa	6.2052
Fe	7.033%	[0.019]	FeKa	519.2882
P	2.627%	[0.022]	P	4.5088
Mg	2.492%	[0.260]	MgKa	0.1425
Ba	2.129%	[0.019]	BaLa	14.4949
S	1.742%	[0.013]	S	7.1603
Ti	1.191%	[0.011]	TiKa	25.5529
K	0.841%	[0.009]	K	3.6022
Sr	0.814%	[0.003]	SrKa	267.4192
Zr	0.045%	[0.002]	ZrKa	15.8629
Cu	0.037%	[0.002]	CuKa	4.5505
Zn	0.031%	[0.001]	ZnKa	4.5481
Ni	0.018%	[0.002]	NiKa	1.6918
Y	0.013%	[0.001]	Y	4.4613
Br	0.009%	[0.001]	BrKa	2.4902
Rb	0.009%	[0.001]	RbKa	2.7103
Nb	0.005%	[0.001]	NbKa	1.8575
Mo	0.003%	[0.001]	MoKa	0.9684


Таблица 5 – Элементный состав образца-2

Rep 2				
Analyte	Result	[3-sigma]	Line	Int. [cps/uA]
Si	35.826%	[0.146]	SiKa	36.3384
Ca	27.054%	[0.054]	CaKa	157.4457
Al	17.302%	[0.165]	AlKa	6.2549
Fe	7.272%	[0.019]	FeKa	520.1377
P	3.036%	[0.028]	P	5.8457
Mg	2.53%	[0.261]	MgKa	0.1483
Ba	2.187%	[0.020]	BaLa	15.2601
S	1.72%	[0.014]	S	7.165

Продолжение таблицы 5

Ti	1.178%	[0.011]	TiKa	25.9159
K	0.833%	[0.009]	K	3.6202
Sr	0.792%	[0.003]	SrKa	267.4738
Zr	0.043%	[0.002]	ZrKa	15.5501
Cu	0.035%	[0.002]	CuKa	4.5253
Zn	0.032%	[0.001]	ZnKa	4.9134
Ni	0.016%	[0.002]	NiKa	1.5903
Y	0.013%	[0.001]	Y	4.6161
Rb	0.009%	[0.001]	RbKa	2.9242
Br	0.009%	[0.001]	BrKa	2.4922
Ga	0.005%	[0.001]	GaKa	0.9804
Nb	0.005%	[0.001]	NbKa	1.8435

Выводы. Анализ исследованных проб образцов-проппантов позволил разработать технологию, основанную на субмикронных частицах с использованием природных отечественных, доступных материалов – боксита, кварцевого песка, каолина и белой глины, также летучих зол тепловых электрических станций (ТЭС) в качестве проппантов при ГРП. В этой технологии используется сочетание передовых методов ядерных физических измерений для обнаружения, отслеживания и оценки характеристик и ядерной структуры индикаторов летучей золы для распределения профиля притока в скважине, оценки эффективности каждой стадии гидроразрыва, пересечения трещин и защиты окружающей среды [13-15].

Анализ современных тенденций развития технологии применения ГРП и многостадийного ГРП в области нефтегазовой отрасли позволил разработать инновационные решения для получения проппантов на основе отечественного сырья и летучей золы для повышения эффективности нефти отдачи. 

Работа выполнена при поддержке грантового финансирования научных и научно-технических проектов Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан ИРН АР14869574 грантового финансирования на 2022-2024 гг.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шоканов А.К., Сулейменов Б.Т., Смихан Е.А. Методы получения проппантов для гидроразрыва пласта // Вестник КазНПУим.Абая. Серия Физико-математические науки. –2019. –№1(65). – С.191-195 [Shokanov A.K., Sulejmenov B.T., Smihan E.A. Metody polucheniya proppantov dlya gidrorazryva plasta // Vestnik KazNPUim.Abaya. Seriya Fiziko-matematicheskie nauki. –2019. –№1(65). – S.191-195].
- 2 Юрченко А.А., Горлова З.А. Об использовании отечественных кварцевых песков для интенсификации добычи из низкопроницаемых пластов методом гидравлического разрыва пласта // Нефтепромышленное дело. – 1998. – №1, – С.5-8 [Yurchenko A.A., Gorlova Z.A. Ob ispolzovanii otechestvennykh kvartsevykh peskov dlya intensivatsii

- dobychi iz nizkopronitsayemykh plastov metodom gidravlicheskogo razryva plasta // *Neftepromyslovoye delo*. – 1998. – №1. – S. 5-8]
- 3 Vereshchak M., Manakova I., Shokanov A., Sakhiyev S. Mössbauer Studies of Narrow Fractions of Fly Ash Formed after Combustion of Ekibastuz Coal // *Materials*. – 2021. – N 14. – P. 7473. <https://doi.org/10.3390/ma14237473>
 - 4 Верещак М.Ф., Манакова И.А Шоканов А.К. Мессбауэровские исследования минералов, содержащихся в углях Казахстана // *Вестник НЯЦ РК*. – 2019. – N 4. – С. 13-17. [Vereshchak M.F., Manakova I.A SHokanov A.K. Messbauerovskie issledovaniya mineralov, soderzhashchihsya v uglyah Kazahstana // *Vestnik NYAC RK*. – 2019. – N 4. – S. 13-17].
 - 5 Shokanov A., Vereshchak M., Manakova I. Mössbauer and X-ray Studies of Phase Composition of Fly Ashes Formed after Combustion of Ekibastuz Coal (Kazakhstan) // *Metals*. – 2020. – N 10. – P. 929. <https://doi.org/10.3390/met10070929>
 - 6 Бакирова С.В., Оспанова С.М., Солодухин В.П. Особенности распределения микроэлементов в высоковязких нефтях и битумах Западного Казахстана // *Химия и технология топлив и масел*. – 1990. – № 9. – С 13-15. [Bakirova S.V., Ospanova S.M., Solodukhin V.P. Osobennosti raspredeleniya mikroelementov v vysokovyazkikh neftyakh i bitumakh Zapadnogo Kazakhstana // *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. – 1990. – № 9. – S 13 -15].
 - 7 Солодухин В.П. Ядерно-физические методы анализа углеводородных ископаемых // *Новости науки Казахстана*. – 1997. – С. 47-50. [Solodukhin V.P. Yaderno - fizicheskiye metody analiza uglevodородnykh iskopayemykh // *Novosti nauki Kazakhstana*. – 1997. – S. 47-50].
 - 8 Солодухин В.П. Ядерно-физические методы исследований в решении проблемы комплексного освоения ископаемых углеродов // *Нефть и газ*. – 2002. – № 1.- С. 67-74. [Solodukhin V.P. Yaderno-fizicheskiye metody issledovaniy v reshenii problemy kompleksnogo osvoyeniya iskopayemykh uglerodov // *Neft i gaz*. – 2002. – № 1. – S. 67-74].
 - 9 Надиров Н.К., Солодухин В.П. Ядерно-физические методы в исследовании состава нефтей и других органических ископаемых // *Нефть и газ*. – 2005. – № 1.- С. 75-83 [Nadirov N.K., Solodukhin V.P. Yaderno-fizicheskiye metody v issledovanii sostava neftey i drugikh organicheskikh iskopayemykh // *Neft i gaz*. – 2005. – № 1. –S. 75-83].
 - 10 Аншиц Н.Н., Байуков О.А. Мессбауэровские и магнитные исследования высокожелезистых образцов энергетических зол // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52, №. 6. – С. 1115-1119. [Anshic N.N., Bayukov O.A. Messbauerovskie i magnitnye issledovaniya vysokozhelezistyykh obrazcov energeticheskikh zol // *Fizika tverdogo tela*. – 2010. – Т. 52, №. 6. – S. 1115-1119].
 - 11 Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭЦ. – М.: Энергоатомиздат, 1995. –176 с. [Kizil'shtein L.Ya., Dubov I.V., Shpitsgluz A.L., Parada S.G. Components of Power Plant ashes and slag. – Moscow: Energoatomizdat, 1995. – 176 p. (In Russ.)]
 - 12 Vassilev S.V., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M.R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. Characterization of ceramic cenospheres and salt concentrates // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83. – P. 585-603.
 - 13 Blissett R.S., Rowson N.A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash // *Fuel*. – 2012. – №. 97. – P. 1-23.
 - 14 Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // *Earth-Science Reviews*. – 2015. – № 141. – P. 105-121.
 - 15 Liang F., Sayed M., Al-Muntasheri G.A., Chang F.F., Li L.A comprehensive review on proppant technologies // *Petroleum*. – 2016. – № 2. – P. 26-39.