

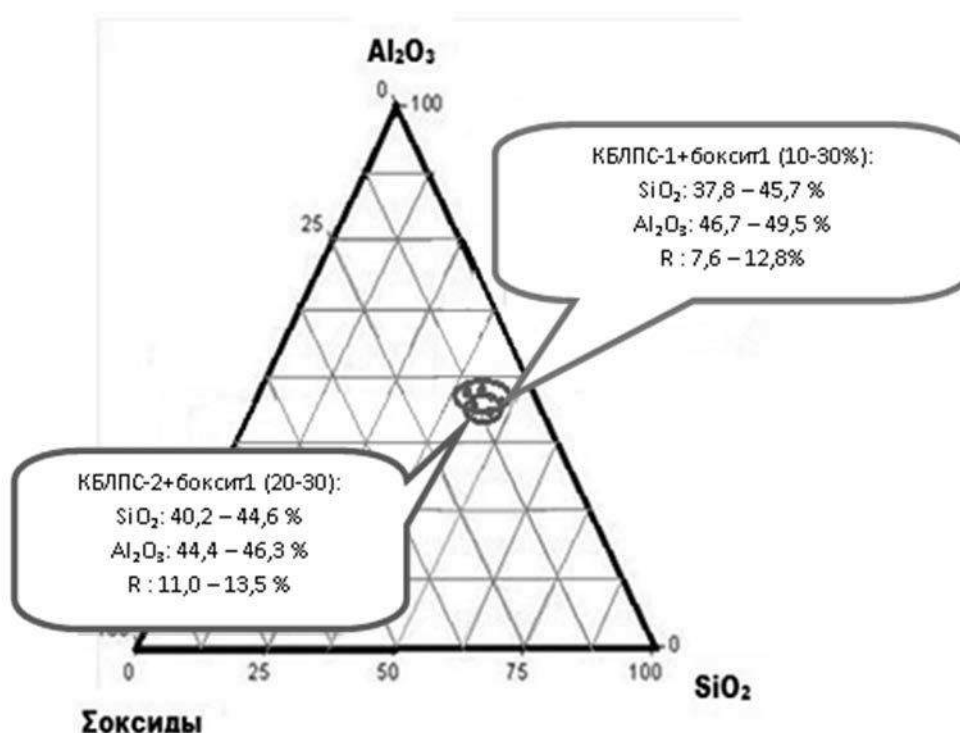


Рис. 1 Расположение в системе R - Al_2O_3 - SiO_2 областей составов исследуемых композиций боровичских каолинов с добавками высокожелезистого боксита 1 в количестве 10 – 30 %

Таким образом, перспективно опробование выбранных составов композиций боровичских каолинов с высокожелезистыми бокситами для получения алюмосиликатной керамики с прочностью на сжатие, выдерживающей разрушающие давления более 100 МПа.

Литература

1. Вакалова, Т.В. Природа сухарности и пластичности огнеупорных глин трошковского месторождения // Стекло и керамика. – 1997. - № 11. – С. 23 - 26.
2. Говорова Л.П., Скрипченко А.С., Скурихин В.В. Физико-химические и структурно-минералогические особенности огнеупорного алюмосиликатного сырья северо-западного региона России // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники Л.Л. Халфина и 40-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2-7 Апреля 2012. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012 – Т. 2 – С. 645-647.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОГНЕУПОРНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Л.П. Говорова, М.А. Бурыхина, А.С. Киснер, А.П. Потапова

Научный руководитель профессор Т.В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Среди керамических материалов, особое место занимают алюмосиликатные керамические материалы различной степени плотности, сочетающие в себе высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность. Ужесточение требований к керамическим материалам, обуславливает необходимость увеличения доли керамики из синтетического сырья. Однако до сих пор, не потеряли актуальности традиционные керамические материалы на основе природного алюмосиликатного сырья - каолинов, огнеупорных глин, бокситов, силикатов и гидратов глинозема.

Решение указанных проблем требует разработки новых подходов к комплексному исследованию такого сырья, с целью создания новых видов керамических материалов, с улучшенными эксплуатационными свойствами, в том числе керамических пропантов – расклинивающих агентов, применяемых при добыче нефти и газа методом гидроразрыва пласта.

Отечественная и зарубежная практика получения пропантов свидетельствует о том, что основные трудности, с которыми сталкиваются при создании современных керамических пропантов, независимо от их разновидности, обусловлены требованиями, предъявляемыми к эксплуатационным свойствам пропантам, к которым относятся такие взаимно конкурирующие свойства гранулированного материала, как его высокая прочность при сохранении низких значений насыпной плотности.

Ранее наработанный материал по исследованию особенностей минералогического состава, физико-механических и технологических свойств каолинов и огнеупорных глин показало, что основной причиной низкой прочности образцов на их основе после обжига вплоть до температуры полного спекания, неудовлетворительной с точки зрения использования их как основного глинистого сырья для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов, является полиморфизм их кремнеземистой составляющей, причем как природной примеси, так и выделяющейся, в процессе муллитизации основного глинообразующегося минерала – каолинита.

Особое значение, для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов, имеют бокситовые породы. В России и других странах СНГ имеется более 30 месторождений и рудопоявлений боксита. Из них только на двух осуществляется селективная добыча боксита огнеупорных сортов: Северо-Онежском (Архангельская область) и Тиманском (Республика Коми) месторождениях. Поскольку все месторождения бокситов имеют сложное геологическое строение, вещественный состав сырья подвержен значительным колебаниям. В отдельных разновидностях каждого месторождения содержание Al_2O_3 варьируется от 44 до 79 %, Fe_2O_3 от 4 до 24 %, CaO от долей процента до 5 %, SiO_2 от 2 до 16 %. В связи, с высоким содержанием примесей и нестабильностью состава бокситы большинства месторождений России, являются непригодными для использования в качестве сырья для производства высокоглиноземистой керамики.

Бокситы отечественных месторождений, в настоящее время, для производства огнеупоров используются в небольших объемах. Добыча маложелезистых бокситов осуществляется в основном на Северо-Онежском месторождении, а производство продукции из него осуществляет Боровичский комбинат огнеупоров.

Целью данной работы явилась исследование бокситовой породы и аргиллитовой огнеупорной глины.

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования, в исследуемых объектах, при нагревании применялись физико-химические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (термоанализатор фирмы «Шимаду» и дифференциально-сканирующий калориметр) и др. Химические составы исходных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	П.п.п
<i>боксит</i>									
На воздушно-сухое вещество	7,6	< 0,1	1,14	47,8	17,3	0,03	0,03	3,5	22,5
На прокаленное состояние	9,7	0,1	1,4	61,5	22,1	0,04	0,04	5,2	-
<i>огнеупорная глина</i>									
На воздушно-сухое вещество	37,2	< 0,1	0,83	40,4	1,93	0,32	0,12	2,7	16,40
На прокаленное состояние	44,5	0,12	0,99	48,3	2,3	0,38	0,14	3,2	-

Данные таблицы 1 показывают, что исследуемый боксит, представляет собой тип высокожелезистого боксита (с содержанием оксида железа в прокаленном состоянии более 20 масс. %), с повышенным содержанием в валовом химическом составе кремнезема (до 10 масс. %). Кроме того данное сырье относится к высокоглиноземистому за счет содержания Al_2O_3 в количестве 62% по массе и невысоким содержанием щелочных и щелочно-земельных оксидов (менее 2 масс. %).

Результаты оценки минералогического состава боксита свидетельствуют о том, что он представляет собой полиминеральное глиноземистое сырье, основными породобразующими минералами которого являются гидрат глинозема в форме бемита, о чем свидетельствуют характеристические рефлексы на дифрактограмме (рисунок 1) при 0,484; 0,435; 0,252 нм, и глинистый минерал в форме каолинита (0,723; 0,356; 0,247 нм и др.), что подтверждается наличием эндотермических эффектов на кривых ДТА с минимумами при 330°C и при 536°C, обусловленными присутствием гидраргиллита и каолинита соответственно (рисунок 2). Железистая составляющая представлена гематитом (0,367; 0,319; 0,217 нм).

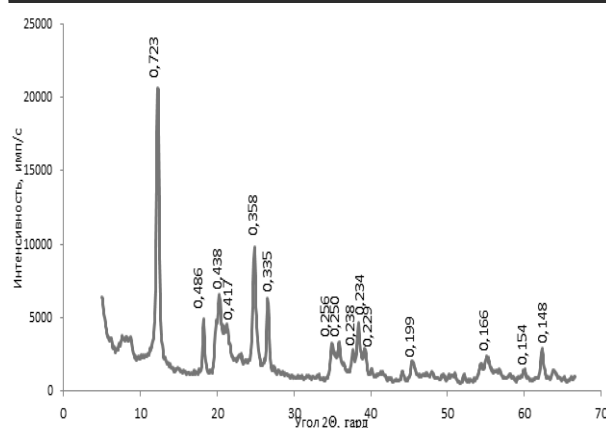


Рис. 1 Дифрактограмма пробы высокожелезистого боксита

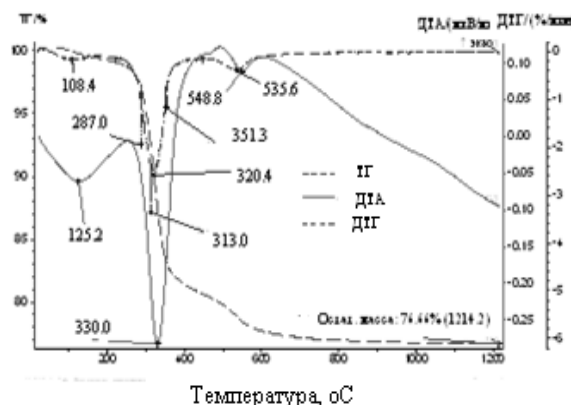


Рис. 2 Термограмма пробы высокожелезистого боксита

Исследуемая глина по химическому составу (таблица 1) представляет собой высокоосновное сырье (содержание Al_2O_3 в прокаленном состоянии 48,3 масс. %), со средним содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ - 5,5 масс.%). По минералогическому составу глина представляет собой полиминеральное сырье преимущественно каолинового состава с примесью гидрагиллита (гиббсита). В грубодисперсной части в качестве непластичной примеси фиксируется наличие кварца и гематита (рисунок 3, 4).

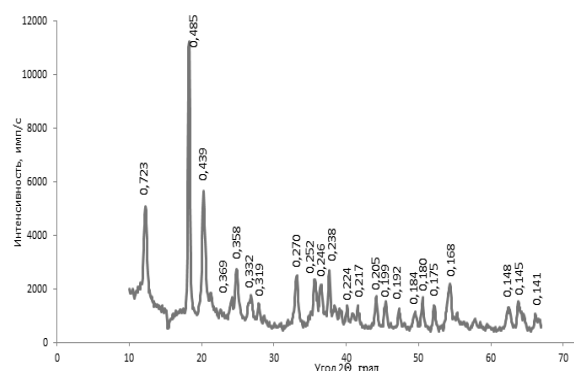


Рис. 3 Дифрактограмма исследуемой глины

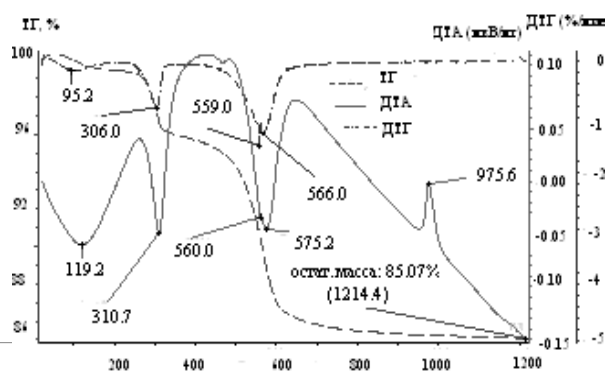


Рис. 4 Термограмма исследуемой глины

Термический анализ глинистой породы подтвердил выводы, полученные рентгеновским методом, о присутствии в ней наряду с глинистым минералом в форме каолинита гидрата глинозема (эндотермический эффект при 260 – 310°C с потерями массы от 2 до 4 %). О присутствии каолинита свидетельствует характерные для ТГ- кривой глины потери массы в интервале температур 400 – 600°C, составляющие 65 – 75 % от суммарных потерь, обусловленные процессами дегидратации каолинита, которые на кривой ДТА сопровождаются появлением интенсивного эндотермического эффекта с минимумом при температуре 530 - 535 °C.

Оценка спекаемости исследуемого сырья показала, что бокситовая порода вследствие высокого содержания железистых примесей полностью спекается уже при температуре 1400°C, обеспечивая формирование структур с механическими характеристиками (прочностью на сжатие) не более 60 МПа. Присутствие в фазовом составе исследуемой глины, обожженной при оптимальной температуре (1400-1450°C), высокого содержания кристаллита обуславливает относительно невысокую прочность на сжатие образцов полусухого прессования (не более 40-43 МПа).

Таким образом, одним из путей повышения прочностных характеристик керамических материалов изделий на основе данного алюмосиликатного сырья (огнеупорной глины и глинистого боксита) является подшифтовка их глиноземистыми добавками, нейтрализующими процесс кристаллитизации за счет связывания кремнезема, выделяющегося из структуры каолинита, во вторичный муллит.