

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа новых производственных технологий  
 Направление подготовки Химическая технология 18.04.01  
 Отделение школы НОЦ Н.М. Кижнера

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

| Тема работы                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Активация процессов спекания магнезиально-силикатной керамики на основе серпентинитовых пород</b> |

УДК 666.651.2:546.46'284:666.3.03

Студент

| Группа | ФИО                          | Подпись | Дата |
|--------|------------------------------|---------|------|
| 4ГМ72  | Черникова Дарья Владимировна |         |      |

Руководитель ВКР

| Должность | ФИО           | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|-----------|---------------|---------------------------|---------|------|
| Профессор | Вакалова Т.В. | Д.Т.Н.                    |         |      |

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность | ФИО            | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|-----------|----------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент    | Трубченко Т.Г. | К.Э.Н.                    |         |      |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность         | ФИО           | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|-------------------|---------------|---------------------------|---------|------|
| Ст. преподаватель | Романова С.В. |                           |         |      |

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

| Руководитель ООП | ФИО           | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|------------------|---------------|---------------------------|---------|------|
| Профессор        | Казьмина О.В. | Д.Т.Н.                    |         |      |

Томск – 2019 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП 18.04.01 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

| Код<br>рез<br>ультата               | Результат обучения<br>(выпускник должен быть готов)                                                                                                                                                                                                                                        | Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон                                                                                                                  |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Профессиональные компетенции</i> |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                               |
| P1                                  | Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные знания для создания <i>новых</i> материалов                                                                                                                                                                     | Требования ФГОС (ПК-2, 10, 12), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                               |
| P2                                  | Применять <i>глубокие</i> знания в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач                                                                                                                                           | Требования ФГОС (ПК-2, 4-7, ОК-4), Критерий 5 АИОР (пп. 5.2.1, 5.2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                    |
| P3                                  | Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии                                                                       | Требования ФГОС (ПК-2), Критерий 5 АИОР (пп. 5.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                                      |
| P4                                  | Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке                                                                                                          | Требования ФГОС (ПК-1, 17), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                                   |
| P5                                  | Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий                                                                                                                              | Требования ФГОС (ПК-14-16, ОК-2-6), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                           |
| P6                                  | Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды | Требования ФГОС (ПК-1, 10), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                                   |
| <i>Универсальные компетенции</i>    |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                               |
| P7                                  | Использовать <i>глубокие</i> знания по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности                                                                                          | Требования ФГОС (ПК-3, 8, 13), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                                |
| P8                                  | <i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности                                                                                  | Требования ФГОС (ПК-7, ОК-3) Критерий 5 АИОР (п. 5.3.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                                  |
| P9                                  | Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации                   | Требования ФГОС (ПК-9, ОК-4, 5), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                              |
| P10                                 | Демонстрировать <i>глубокие</i> знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития                                                                                                                   | Требования ФГОС (ПК-5, 6, 10), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.4, 5.3.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>                         |
| P11                                 | Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности                                                                                                                                                                            | Требования ФГОС (ПК-11, ОК-1, 2, 6), Критерий 5 АИОР (5.3.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> , ПС рег. 853 от 19.09.2016 |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа новых производственных технологий  
Направление подготовки Химическая технология 18.04.01  
Отделение школы НОЦ Н.М. Кижнера (на правах кафедры)

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП  
\_\_\_\_\_ Казьмина О.В.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

|                          |
|--------------------------|
| Магистерской диссертации |
|--------------------------|

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

| Группа | ФИО                          |
|--------|------------------------------|
| 4ГМ72  | Черникова Дарья Владимировна |

Тема работы:

|                                                                                                  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Активация процессов спекания магнезиально-силикатной керамики на основе<br>серпентинитовых пород |  |
| Утверждена приказом директора (дата, номер)                                                      |  |
| Срок сдачи студентом выполненной работы:                                                         |  |

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p> | <p>Данные литературного обзора и материалы преддипломной практики.</p> <p>Объект исследования: керамические магнезиально-силикатные пропанты.</p> <p>Предмет исследования: процессы спекания композиций на основе серпентинитовых пород, огнеупорных глин и кварцевого песка с добавками улексита, колеманита и датолита.</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b><br><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i> | 1. Аналитический обзор литературных данных по тематике исследований<br>2. Методика эксперимента<br>3. Экспериментальная часть<br>4. Обсуждение результатов исследования<br>5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение<br>6. Социальная ответственность<br>7. Заключение по работе |
| <b>Перечень графического материала</b><br><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b><br><i>(с указанием разделов)</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Раздел</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>Консультант</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Докцент, к.э.н. Трубоченко Татьяна Григорьевна                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Социальная ответственность</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Ст. преподаватель Романова Светлана Владимировна                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Приложение А. Literature review; Methods of research of the main characteristics of raw materials and ceramics</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Докцент, к.ф.н. Аксенова Наталия Валерьевна                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>1 Литературный обзор (Literature review)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>2 Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и изделий на их основе (Methods of research of the main characteristics of raw materials and ceramics)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

|                                                                                                 |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b> |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--|

**Задание выдал руководитель:**

| Должность | ФИО           | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------|---------------|------------------------|---------|------|
| Профессор | Вакалова Т.В. | Д.Т.Н.                 |         |      |

**Задание принял к исполнению студент:**

| Группа | ФИО                          | Подпись | Дата |
|--------|------------------------------|---------|------|
| 4ГМ72  | Черникова Дарья Владимировна |         |      |

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа новых производственных технологий  
Направление подготовки Химическая технология 18.04.01  
Уровень образования Магистратура  
Отделение школы НОЦ Н.М. Кижнера (на правах кафедр)

Период выполнения осенний / весенний семестр 2018 /2019 учебного года

Форма представления работы:

|                          |
|--------------------------|
| Магистерская диссертация |
|--------------------------|

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

### КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

|                                          |  |
|------------------------------------------|--|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: |  |
|------------------------------------------|--|

| Дата контроля | Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)           | Максимальный балл раздела (модуля) |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------|
|               | Основная часть                                                  |                                    |
|               | Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение |                                    |
|               | Социальная ответственность                                      |                                    |
|               | Обязательное приложение на иностранном языке                    |                                    |

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

| Должность | ФИО           | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------|---------------|------------------------|---------|------|
| Профессор | Вакалова Т.В. | Д.Т.Н.                 |         |      |

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

| Должность | ФИО           | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------|---------------|------------------------|---------|------|
| Профессор | Казьмина О.В. | Д.Т.Н.                 |         |      |

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 127 с., 15 рис., 37 табл., 42 источника, 1 прил.

Ключевые слова: проппанты, магнезиально-силикатная керамика, спекание, синтез, упрочняющие добавки.

Объектом исследования являются проппанты магнезиально-силикатные.

Цель работы – исследование процессов упрочнения магнезиально-силикатной керамики на основе серпентинитовых пород.

В процессе исследования проводились эксперименты по увеличению прочности композиций на основе серпентинитов, глин, кварцевого песка и упрочняющих стеклообразующих добавок.

В результате исследования были получены зависимости влияния упрочняющих стеклообразующих добавок на прочностные характеристики магнезиально-силикатной керамики на основе серпентинитов.

Степень внедрения: НИОКР.

Область применения: магнезиально-силикатная керамика, в т.ч. проппанты.

В будущем планируется внедрение результатов работы в реальном производстве проппантов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                  | 11 |
| 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....                                                                      | 12 |
| 1.1 Назначение и условия службы пропантов.....                                                  | 12 |
| 1.2 Свойства и характеристика пропантов .....                                                   | 16 |
| 1.2.1 Классификация пропантов .....                                                             | 16 |
| 1.2.2 Свойства пропантов .....                                                                  | 18 |
| 1.2.3 Требования к керамическим пропантам .....                                                 | 21 |
| 1.3 Сырьевые материалы для получения керамических пропантов .....                               | 24 |
| 1.4 Процесс фазообразования керамических материалов из<br>магнийсиликатного сырья .....         | 33 |
| 1.4.1 Характеристика системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .....                                          | 34 |
| 1.4.2 Характеристика структуры и свойств форстерита и энстатита .....                           | 37 |
| 1.5 Способы активации процесса спекания магнийсиликатного сырья.....                            | 38 |
| 1.6 Технологические особенности получения керамических пропантов.....                           | 43 |
| 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЫРЬЕВЫХ<br>МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ..... | 46 |
| 2.1 Рентгенофазовый анализ .....                                                                | 46 |
| 2.2 Определение кажущейся плотности и водопоглощения<br>термообработанных образцов .....        | 47 |
| 2.3 Определение огневой усадки .....                                                            | 48 |
| 2.4 Определение предела прочности при сжатии обожженных образцов .....                          | 49 |
| 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....                                                                  | 50 |
| 3.1. Комплексная характеристика сырьевых материалов .....                                       | 51 |
| 3.1.1. Краткая характеристика месторождений используемого сырья.....                            | 51 |

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.2 Характеристика химико-минералогического состава исходного сырья и его поведения при нагревании.....                 | 54  |
| 3.1.3 Диагностика минералогического состава исследуемого серпентинитового сырья рентгеновским и термическим методами..... | 56  |
| 3.2 Выбор компонентных составов и предварительная подготовка сырья.....                                                   | 60  |
| 4 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....                                                                                         | 88  |
| Введение.....                                                                                                             | 88  |
| 4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....                                                     | 88  |
| 4.2 Производственная безопасность.....                                                                                    | 89  |
| 4.3 Анализ вредных факторов при проведении исследований.....                                                              | 90  |
| 4.3.1 Запыленность рабочей зоны.....                                                                                      | 90  |
| 4.3.2 Повышенная температура воздуха рабочей зоны.....                                                                    | 92  |
| 4.3.3 Недостаточная освещенность .....                                                                                    | 93  |
| 4.4 Анализ опасных факторов при проведении исследований.....                                                              | 93  |
| 4.4.1 Подвижные части производственного оборудования .....                                                                | 93  |
| 4.4.2 Повышенная температура поверхностей оборудования и материалов .....                                                 | 94  |
| 4.5 Экологическая безопасность.....                                                                                       | 94  |
| 4.5.1 Защита селитебной зоны .....                                                                                        | 94  |
| 4.5.2 Защита атмосферы .....                                                                                              | 95  |
| 4.5.3 Защита гидросферы.....                                                                                              | 95  |
| 4.5.4 Защита литосферы.....                                                                                               | 95  |
| 4.6 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....                                                                            | 96  |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАЗДЕЛУ.....                                                                                                | 97  |
| 5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....                                                    | 101 |

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1 Предпроектный анализ .....                                                                           | 101 |
| 5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....                                           | 101 |
| 5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции<br>ресурсоэффективности и ресурсосбережения..... | 102 |
| 5.1.3. SWOT -анализ.....                                                                                 | 103 |
| 5.2 Инициация проекта .....                                                                              | 104 |
| 5.2.1 Цели и результат проекта .....                                                                     | 104 |
| 5.2.2 Организационная структура проекта .....                                                            | 105 |
| 5.2.3 Ограничения и допущения проекта .....                                                              | 106 |
| 5.3 Планирование управления научно-техническим проектом.....                                             | 107 |
| 5.4 Бюджет научного исследования .....                                                                   | 109 |
| 5.4.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты.....                                            | 109 |
| 5.4.2 Специальное оборудование для экспериментальных работ.....                                          | 110 |
| 5.4.3 Основная заработная плата .....                                                                    | 111 |
| 5.4.4 Накладные расходы .....                                                                            | 112 |
| 5.4.5 Отчисления на социальные нужды .....                                                               | 112 |
| 5.5 Заключение по разделу .....                                                                          | 113 |
| Список использованных источников .....                                                                   | 114 |
| Приложение А .....                                                                                       | 119 |
| A.1 LITERATURE REVIEW .....                                                                              | 120 |
| A.1.1 Determination of proppants.....                                                                    | 120 |
| A.1.2 Function and characteristics of proppants.....                                                     | 121 |
| A.1.2.1 Proppants classification.....                                                                    | 121 |
| A.1.2.2 Properties of proppants .....                                                                    | 121 |
| A.1.3 Raw materials for ceramic proppants.....                                                           | 122 |

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.2 METHODS OF RESEARCH OF THE MAIN CHARACTERISTICS OF RAW MATERIALS AND CERAMICs ..... | 128 |
| A.2.1 X-Ray diffraction analysis .....                                                  | 128 |
| A.2.2 Analysis of water absorption and heat-treated samples density .....               | 129 |
| A.2.3 Analysis of calcination shrinking.....                                            | 129 |
| A.2.4 Compressive strength analysis .....                                               | 130 |

## ВВЕДЕНИЕ

Магнезиально-силикатные керамические материалы занимают значимое место среди керамических материалов. В настоящее время накоплен большой научный опыт в технологии электрокерамики с использованием чистых сырьевых пород (тальки Онотского и Алгуйского месторождений), однако при этом малоизученным видом материала является магнезиально-силикатная керамика для проппантов. Данный вид тонкой керамики отличается от хорошо изученных видов керамики повышенным содержанием примесей.

Керамический пропант – расклинивающий агент, применяемый при добыче нефти и газа методом гидроразрыва пласта. Керамические проппанты являются достаточно дорогостоящими относительно других видов расклинивателей (песок и смолопокрытый песок), однако обладают более высокими эксплуатационными характеристиками.

Основной трудностью при изготовлении керамических проппантов, является сохранение низкой насыпной плотности при их высокой прочности. Достижение высокой прочности керамических материалов достигается за счет более полного протекания процесса спекания керамики, в том числе при добавлении в сырьевую шихту спекающих добавок.

В настоящее время на территории России производство проппантов магнезиально-силикатного состава осуществляется на таких предприятиях, как Боровичский комбинат огнеупоров (Новгородская область), а также ООО «ФОРЭС», что является недостаточным. Поэтому российские компании, занятые добычей газа и нефти вынуждены приобретать проппанты данного вида у зарубежных компаний. Поэтому разработка составов прочных магнезиально-силикатных проппантов из отечественного сырья является актуальной темой для исследования.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## *1.1 Назначение и условия службы пропантов*

Пропанты (или расклинивающие агенты) представляют собой материал, состоящий из небольшого размера частиц, которые предотвращают смыкание трещин, возникающих в результате проведения работ по гидроразрыву пласта (ГРП). Их введение в скважину является важным технологическим переделом при добыче нефти и газа данным методом, поскольку они позволяют повысить эффективность добычи нефтяного природного сырья, за счет того, что они сохраняют проницаемость трещин.

Технология ГРП в настоящее время активно используется для добычи нефти, поскольку он позволяет эксплуатировать скважины на трудно разрабатываемых месторождениях. ГРП позволяет увеличить нефтеотдачу существующих скважин с плохой проницаемостью пластов. Согласно [1] данный метод можно считать наиболее эффективным в плане добычи нефти.

Технология ГРП включает в себя закачивание под высоким давлением специальных жидкостей в скважину с целью получить в породе трещины, через которые будет выкачиваться нефть. Существуют различные виды флюидов для ГРП, однако все они так или иначе представляют собой гель, состоящий из воды и полимеров. Выбор полимеров ведется таким образом, чтобы при их смешении с водой они образовывали достаточно вязкие системы. Другим критерием выбора жидкостей для разрыва является необходимость минимизации повреждений самих пластов. В соответствии с этим наиболее часто в качестве жидкостей используют водно-углеводородные системы, а также пенообразные системы, в которых пенообразователем является углекислый газ или азот.

Технология гидроразрыва пласта может существенно зависеть от типа месторождения, условий и экономико-технических соображений данного предприятия, однако в общем случае ГРП осуществляется в три основных этапа.

Первый этап. С помощью мощных насосных установок в скважину закачивают жидкость для разрыва с целью появления первичных трещин.

Механизм появления трещин в целом является достаточно сложным. Трещины появляются тогда, когда давление жидкости превышает давление со стороны горных пород и пластов, окружающих скважину. Суммарное давление горных пород складывается непосредственно из горного давления (массив пород, лежащих выше пластов), а также пластового давления (это давление преимущественно испытывают полости в межпластовом пространстве, заполненные нефтью и газом).

Второй этап. На следующем этапе ГРП в скважину закачивается дополнительная технологическая жидкость, которая фактически представляет собой достаточно подвижную суспензию. Данная суспензия состоит из жидкости для разрыва, в которой во взвешенном состоянии находятся проппанты. На данном этапе суспензия должна расширить наведенные трещины и заполнить их проппантами, которые будут удерживать трещины во время эксплуатации, не давая им сомкнуться. Материал проппантов выбирается в зависимости от условий нефтедобычи на данной скважине (глубина и др.).

Третий этап (обратная циркуляция). На данном этапе необходимо удалить жидкость для разрыва из образовавшихся трещин для последующей добычи нефти и непосредственной эксплуатации скважины. Стоит отметить, что жидкости для разрыва представляют собой достаточно вязкие системы (что обусловлено сильными межмолекулярными связями в водо-полимерной системе), поскольку использование маловязких жидкостей приводит к расслоению суспензии и оседанию проппантов, что не является целесообразным при ГРП. В соответствии с этим перед откачиванием жидкости для разрыва из скважины в нее предварительно вводятся специальные добавки, которые снижают вязкость используемых флюидов, позволяя эффективно удалять жидкость из скважины.

Технология ГРП наиболее целесообразна к применению для скважин, характеризующихся наличием горных пород формаций средней и высокой твердости. Это связано с тем, что в мягких породах проппанты неэффективны, поскольку не могут удерживать трещины в раскрытом состоянии для нефтедобычи.

Оборудование и материалы для ГРП поставляется на разрабатываемую скважину с помощью автотранспорта, в цистернах транспортируется жидкость для разрыва (там же она и подвергается смешиванию и необходимой обработке с помощью специального оборудования).

Автомобильные насосные установки присоединяют к коллектору, чтобы создать повышенное давление и закачать в скважину первую порцию жидкости и суспензии. К устью скважины иногда присоединяют устьевой изолятор для защиты устья от влияния высокого давления и абразивного действия расклинивающих наполнителей. Контроль процесса и его регулирование осуществляют из контрольного пункта.

Гидроразрыв пласта является распространенной технологией для увеличения притока флюидов, она помогает повысить дебит, а также суммарную добычу скважины. Темп добычи нефти при этом может значительно повышаться [2] по сравнению с начальным уровнем, при этом наиболее высокие показатели наблюдаются в плотных коллекторах. Он используется во всех газонасосных коллекторах из плотного песчаника, а также для восстановления стенок ствола скважины после повреждения.

За время существования скважины, в ней можно проводить гидроразрыв несколько раз. Однако в некоторых случаях это может привести к непредвиденным последствиям, разрушению пласта, затоплению скважины водой.

К керамическим расклинивающим наполнителям, как уже было отмечено, относится керамика, а именно, керамические пропанты [3].

Внешне керамический пропанты представляют собой сыпучий материал, состоящий из окатанных частиц размером до нескольких миллиметров. Каждая гранула представляет собой это керамическое изделие, полученное методом высокотемпературного обжига. В процессе обжига сформованные гранулы приобретают высокую механическую прочность за счет протекания процессов

спекания – консолидации кристаллических зерен материала за счет уменьшения избыточной свободной поверхностной энергии в системе.

Область применения пропанта определяется совокупностью начальных условий, в которых технические свойства материала проявляются с максимальным эффектом. К таким начальным условиям относятся: глубина скважины, температура и давления внутри пласта (горное и пластовое), заводненность, нефтегазонасыщенность [4].

Пластовое давление прямо пропорционально зависит от глубины скважины, плотности воды и ускорения сила тяжести. Так как две последние величины постоянные, то самым главным показателем, от которого будет зависеть давление - это глубина скважины. Именно этот показатель оказывается определяющим в выборе прочности пропанта.

Нефтегазонасыщенность и заводненность пласта оказывают влияние на вязкость флюидов, от которой зависит выбор плотности материала. Эффективность проведения интенсификации нефтеотдачи пласта зависит от правильно выбранного материала, который будет удовлетворять всем вышеперечисленным характеристикам.

Гранулы пропанта под давлением закачиваются в нефтяные или газовые пласты. На глубине, расширяя эти пласты между собой, пропанты удерживают их как домкраты, обеспечивая выкачивание без остатка нефть и газ из стареющих скважин.

Условия службы определяют основные функциональные свойства пропантов, которые должны выдерживать высокие пластовые давления, противостоять корродирующему действию агрессивной среды (кислых газов, солевых растворов), а также обеспечивать максимальную скорость перемещения добываемого нефтепродукта сквозь пропантную пачку. В последнее время пропанты, изготовленные из магнийсиликатного сырья, занимают все большую долю рынка. Это обусловлено дешевизной и доступностью сырьевых материалов, а также тем, что по основным эксплуатационным характеристикам (гранулометрическому составу, сферичности, округлости, сопротивлению

раздавливанию, плотности, проницаемости, растворимости в кислотах и запыленности) они не уступают, а по ряду параметров превосходят другие виды пропантов [5].

## ***1.2 Свойства и характеристика пропантов***

### ***1.2.1 Классификация пропантов***

В качестве расклинивающих агентов в настоящее время наиболее часто применяются такие виды материалов, как пески и керамические пропанты.

*Кварцевый песок.* Данный материал является пригодным практически для всех типов пластов. Его преимуществами являются относительная дешевизна, доступность месторождений, а также способность к образованию при его хранении мелких частиц, которые не теряют своей исходной проницаемости в упаковке более крупных частиц. В числе недостатков кварцевого песка числится достаточно невысокая проницаемость по сравнению с другими видами расклинителей за счет неправильной формы его зерен, которые склонны к образованию достаточно плотной упаковки. Также кварцевый песок имеет невысокую прочность при сжатии.

*Смолопокрытый песок.* Для улучшения эксплуатационных характеристик кварцевого песка часто применяется технология покрытия его зерен фенольными и другими смолами. Первоначально принцип использования смолопокрытого песка основывался на введении частично восстановленного просмоленного пропанта в скважину, что приводило к связке частиц пропанта, которые образовывали при этом фильтр нисходящей скважины. Когда пропант покрыт фенолформальдегидной смолой, которая плотно прикрепляется к поверхности пропанта, первоначально хрупкий материал становится стойким к разрушению.

К тому же покрытие смолой придает поверхности материала гладкость и округлость. К положительным сторонам покрытия смолой можно отнести тот факт, что оно снижает механические напряжения между зернами и поддерживает

целостность частиц, а также повышает их химическую устойчивость. Покрытые смолой частицы песка менее чувствительны к глубине и могут формировать фракции небольшого размера. В числе же их недостатков находится предрасположенность данного вида пропантов к пылению в условиях сдвига.

В технологии ГРП на больших глубинах применение песчаных пропантов нерентабельно и нецелесообразно. Поэтому в таких случаях чаще используют керамические пропанты, которые также могут покрываться полимерными покрытиями для улучшения их свойств. Назначение этой специальной смоляной пленки на поверхности гранулы связано с необходимостью повышения прочности и препятствием выносу частиц раскрошившегося пропанта из трещины [6].

*Керамические пропанты.* В настоящее время наиболее изученными и распространенными керамическими пропантами являются традиционные алюмосиликатные синтетические пропанты, получаемые при обжиге смесей бокситовых и каолиновых пород. Это связано с доступностью сырья, а также высокой степенью изученности керамических материалов на основе глин и каолинов в системах глинозем – кремнезем. Конечный фазовый состав материала сложен муллитом и корундом, а также некоторым количеством стеклообразной фазы, которая изначально существует в виде расплава и способствует спеканию материала. Керамические пропанты, в отличие от кварцевых песков, обладают более высокой прочностью при сжатии. Также керамические пропанты при разрушении разбиваются на небольшое количество крупных осколков, которые позволяют сохранять приемлемую проницаемость. Однако данный вид пропантов обладает достаточно высокой стоимостью, что особенно актуализирует разработки в области удешевления технологии их производства не только за счет технических средств, но также путем расширения сырьевой базы материалов, номенклатуры выпускаемых видов пропантов, подбора специальных добавок и оптимизации составов.

Одними из наиболее перспективных для изучения и применения в технологии видов пропантов являются магнезиально-силикатные пропанты

форстеритового и энстатитового состава. Интерес к ним обусловлен тем, что потенциально они обладают меньшей насыпной плотностью при сравнимых показателях механической прочности, а также доступностью разнообразного магнезиально-силикатного сырья на территории Российской Федерации.

### ***1.2.2 Свойства пропантов***

Условия службы пропантов определяют жесткие требования к их свойствам. В наборе наиболее важных характеристик пропантов, отвечающих за их функциональность и возможность их эксплуатации присутствуют следующие характеристики:

- размер зерен (размер гранул);
- механическая прочность пропантов при сжатии;
- плотность (как насыпная плотность массы пропантов, так и отдельная плотность самого материала);
- сферичность гранул и их окатанность;
- пористость пропантов;
- инертность к действию растворов кислот.

*Размер гранул пропантов.* В настоящее время промышленностью выпускаются пропанты определенного гранулометрического состава в соответствии с принятыми государственными стандартами. В основном нормируются нижний и верхний предел среднего диаметра частиц (основными видами пропантов при этом являются пропанты классов 12/20, 16/20, 16/30 и 20/40 мм/мм). Такой подход к размеру пропантов обусловлен рядом определенных причин, которые определяются целесообразностью применения пропантов данного размера в каждом конкретном случае эксплуатации скважины по методу ГРП [5]. С одной стороны, использование пропантов большего размера обусловлено тем, что при их упаковке в скважине образуются пустоты большего размера, что обеспечивает хорошую проницаемость. С другой стороны, использование крупных пропантов затруднено по причине того, что

они обладают большей массой по сравнению с мелкими гранулами, соответственно они больше склонны к расслаиванию при приготовлении суспензий при проведении второго этапа ГРП. К тому же механическая прочность проппанта обратно пропорциональна размеру гранул, также стоит отметить тот факт, что при разрушении крупной гранулы образуются мелкие частицы неправильной формы, которые, попадая в пустоты упаковки проппантов, снижают проницаемость всей упаковки. В соответствии с этими соображениями, размер гранул проппанта является в целом оптимизируемой величиной, которая зависит от многих факторов.

*Прочность при сжатии.* Для проппантов механическая прочность является одним из наиболее важных функциональных свойств. В скважинах развиваются достаточно высокие давления из-за огромной массы горных пород, которые оказывают колоссальное давление на проппанты в скважине. Разрабатываемые скважины могут иметь различную глубину, соответственно для их функционирования применяются проппанты с различной механической прочностью. Прочность при сжатии гранул будет зависеть от размера проппантов, от их пористости, фазового состава и текстуры материала (то есть объемного взаимного распределения фаз в материале).

*Плотность проппантов.* Это свойство проппантов является важным как с технологической, так и с экономической точки зрения. Плотность в первую очередь будет влиять на склонность гранул проппанта к расслоению суспензии при ее закачивании в скважину. В случае высокоплотных проппантов возникает необходимость использовать жидкости с большей вязкостью, что увеличивает расходы на их введение в скважину, поскольку для этого требуется более мощное насосное оборудование (альтернативой данному способу является использование маловязких жидкостей и высокопроизводительных насосных установок, обеспечивающих быстрый перенос суспензии по трещине) [6]. С экономической точки зрения, проппанты с пониженной плотностью имеют большую рентабельность, поскольку при равной массе легкие проппанты занимают больший объем. Это снижает расход горючих материалов, сырьевых

материалов и т.д. В совокупности это приводит к повышению экономических показателей предприятия.

*Сферичность гранул и их окатанность.* Близость средней формы проппантов к идеальной форме (сферической поверхности) называется сферичностью, она является безразмерной величиной, как и окатанность, которая характеризует долю неправильных, острых граней на поверхности гранул. Эти параметры будут определять многие параметры, такие как пористость и проницаемость упаковки проппантов в трещине, поскольку упаковка, близкая к упаковке сфер обеспечивает равномерную пористость в объеме множества проппантов. К тому же высокие показатели сферичности и окатанности будут обеспечивать равномерную нагрузку на упаковку проппантов, что будет приводить к повышенной прочности материала в трещине и большому сопротивлению разрушающему действию со стороны массива горных пород.

*Пористость проппантов.* Данная характеристика отражает долю пор (открытых и закрытых) в объеме изделия. Пористость в основном определяет механическую прочность керамических гранул, а также их склонность к растворению в кислотах. Уменьшение пористости достигается путем увеличения степени спекания материала за счет применения спекающих добавок, увеличения температуры обжига и пр. Уменьшение пористости приводит к увеличению прочности гранул при прочих равных условиях. Уменьшение открытой пористости приводит к большей устойчивости к действию кислот, поскольку поверхность реакции уменьшается.

*Устойчивость к действию кислот.* При бурении и эксплуатации скважины проницаемость прибойной зоны пласта, в том числе и закрепленных пропантом трещин после гидроразрыва, снижается вследствие загрязнения ее буровым раствором в процессе бурения, наплыва мелких частиц породы, выпадения солей из пластовой жидкости, присутствия остатков геля. Все эти кислоты воздействуют на пропанты. Это приводит к изменению основных

свойств пропантов, соответственно влияет на прочность, проводимость и проницаемость во время проведения гидроразрыва.

Совокупность физико-механических и химических свойств пропантов в сильной степени влияет на эффективность проводимого гидроразрыва пласта. Одно из основных влияний на эти свойства оказывает состав шихты.

### ***1.2.3 Требования к керамическим пропантам***

По требованию международных стандартов качество пропантов определяется должно определяться такими показателями, как сферичность и округлость, растворимость в кислотах, насыпная плотность, сопротивление раздавливанию. К физическим характеристикам пропантов, которые влияют на проводимость трещины, относятся такие параметры, как прочность, размер гранул и гранулометрический состав [7]. Эти параметры регламентируются соответствующими отраслевыми и международными стандартами.

Прочность при сжатии – основным критерий для выбора пропантов в конкретных пластовых условиях с целью обеспечения длительной проводимости трещины на глубине залегания пласта. В глубоких скважинах минимальное напряжение – горизонтальное, поэтому образуются преимущественно вертикальные трещины. С глубиной минимальное горизонтальное напряжение возрастает приблизительно на 19 МПа/км. Поэтому по глубине пропанты имеют следующие области применения: кварцевые пески – до 2500 м; пропанты средней прочности – до 3500 м; пропанты высокой прочности – свыше 3500 м [3]. Физико-механические и химические показатели пропантов должны соответствовать требованиям, представленным в таблице 1.1.

Таким образом, можно заметить, что в целом пропанты должны обладать высоким сопротивлением раздавливанию, что должно обеспечиваться грамотным выбором материалов для пропантов. Несмотря на то что традиционная керамика в целом имеет очень высокие показатели механической прочности при сжатии, она остается недостаточной для обеспечения требуемой

прочности керамических гранул. Поэтому производители пропантов на основе системы глинозем- кремнезем вынуждены дополнительно дошихтовывать сырье оксидом алюминия для получения керамики корундо-муллитового состава. С технологической точки зрения это приемлемо, однако такие материалы имеют определенные недостатки, в числе которых повышенная плотность ( $3,2 \text{ г/см}^3$  и более) материала, что приводит к необходимости использовать более вязкие жидкости для разрыва. Также для спекания такой керамики необходима достаточно высокая температура обжига, что снижает экономические показатели производства.

Таблица 1.1 – Основные требования к свойствам пропантов [3]

| Показатель                                               | Показатель для фракции |           |           |           |
|----------------------------------------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                                                          | 12/20                  | 16/20     | 16/30     | 20/40     |
| Размер гранул пропанта, мм                               | 1,7-0,85               | 1,18-0,85 | 1,18-0,60 | 0,8-0,425 |
| Насыпная плотность пропанта, $\text{г/см}^3$ , не менее  | 1,9                    |           |           |           |
| Сопротивление раздавливанию, %, не более                 | 25                     |           |           | 10        |
| Давление р.s.i. (МПа)                                    | 10000 (68,9)           |           |           |           |
| Округлость гранулы пропанта, условные единицы, не менее  | 0,7                    |           |           |           |
| Сферичность гранулы пропанта, условные единицы, не менее | 0,7                    |           |           |           |
| Растворимость пропантов в смеси кислот, %, не более      | 6                      |           |           |           |

Требования к свойствам магнезиально-силикатных пропантов (в нормативной литературе и каталогах выпускающих предприятий также встречается название магнезиально-кварцевые, что не совсем корректно, поскольку в области технической керамики название должно отражать фазовый состав материала) согласно ГОСТ представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные требования к свойствам магнезиальносиликатных пропантов [3]

| Наименование показателя                                          | Норма для фракции |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                  | 10/14             | 12/18 | 16/20 | 16/30 | 20/40 | 30/50 | 40/70 |
| 1 Массовая доля, %, не менее:                                    |                   |       |       |       |       |       |       |
| MgO                                                              | 8                 |       |       |       |       |       |       |
| SiO <sub>2</sub>                                                 | 50                |       |       |       |       |       |       |
| 2 Гранулометрический состав, %, не более – массовая доля гранул: |                   |       |       |       |       |       |       |
| - оставшихся на сите номер:                                      |                   |       |       |       |       |       |       |
| 6                                                                | 0,1               |       |       |       |       |       |       |
| 8                                                                |                   | 0,1   |       |       |       |       |       |
| 12                                                               |                   |       | 0,1   | 0,1   |       |       |       |
| 16                                                               |                   |       |       |       | 0,1   |       |       |
| 20                                                               |                   |       |       |       |       | 0,1   |       |
| 30                                                               |                   |       |       |       |       |       | 0,1   |
| - прошедших через сито номер:                                    |                   |       |       |       |       |       |       |
| 20                                                               | 1,0               |       |       |       |       |       |       |
| 30                                                               |                   | 1,0   |       |       |       |       |       |
| 40                                                               |                   |       | 1,0   | 1,0   |       |       |       |
| 50                                                               |                   |       |       |       | 1,0   |       |       |
| 70                                                               |                   |       |       |       |       | 1,0   |       |
| 100                                                              |                   |       |       |       |       |       | 1,0   |
| 3 Массовая доля гранул основной фракции, %, не менее             | 90,0              |       |       |       |       |       |       |

|                                                                                |      |      |      |      |      |      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 4 Сферичность, условные единицы, не менее                                      | 0,7  |      |      |      |      |      |     |
| 5 Округлость, условные единицы, не менее                                       | 0,7  |      |      |      |      |      |     |
| 6 Растворимость в смеси кислот, %, не более                                    | 10,0 |      |      |      |      |      |     |
| 7 Растворимость в соляной кислоте, %, не более                                 | 1,0  |      |      |      |      |      |     |
| 8 Мутность, NTU, не более                                                      | 250  |      |      |      |      |      |     |
| 9 Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более                             | 1,75 |      |      |      |      |      |     |
| 10 Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> , не более                           | 3,10 |      |      |      |      |      |     |
| 11 Абсолютная (истинная) плотность, г/см <sup>3</sup> , не более               | 3,10 |      |      |      |      |      |     |
| 12 Сопротивление раздавливанию, %, не более при давлении, МПа:                 |      |      |      |      |      |      |     |
| 34,5                                                                           | 20,0 | 15,0 | 15,0 | 10,0 | 5,0  |      |     |
| 51,7                                                                           | 25,0 | 20,0 | 20,0 | 15,0 | 7,0  | 5,0  |     |
| 68,9                                                                           |      | 25,0 | 25,0 | 20,0 | 10,0 | 10,0 | 8,0 |
| 13 Потеря массы при прокаливании, %, не более                                  | 4,0  |      |      |      |      |      |     |
| 14 Эффективная удельная активность естественных радионуклидов, Бк/кг, не более | 370  |      |      |      |      |      |     |

Примечания к таблице 1.2:

1. Сопротивление раздавливанию определяют при давлениях 34,5; 51,7 и 68,9 МПа, что соответствует давлению 5000; 7500 и 10000 фунт/дюйм<sup>2</sup>.
2. По соглашению сторон допускается изготавливать пропанты дополнительных фракций, что оговаривают в контракте на поставку.

### ***1.3 Сырьевые материалы для получения керамических пропантов***

Силикатные минералы являются важнейшими пороодообразующими минералами: они составляют 80 % от общей массы земной коры. Это связано с

особенностями элементного ее строения: кислород, кремний и алюминий составляют порядка 80 % от массы земной коры. Силикаты являются частью магматических, метаморфических и некоторых видов осадочных горных пород [8]. Технология керамических пропантов на основе силикатов магния и силикатов алюминия во многом схожа, однако также существуют значительные отличия в используемом сырье и в особенностях и свойствах конечных целевых материалов, которые определяют рентабельность и целесообразность производства данных материалов.

Особое место в производстве керамических материалов, в том числе и в производстве алюмосиликатных пропантов, занимают глинистые материалы, слагающие нередко мощные толщи глинистых пород, входящие в состав алюмосиликатов. Одним из наиболее ценных видов сырья являются каолины, представляющие собой мономинеральные глины, состоящие из минерала каолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Каолинит при обжиге претерпевает ряд сложных физико-химических превращений с последовательным превращением в метакаолинит, с образованием муллита и кремнезема в конечном итоге. Рентгеновские исследования показали, что у каолинов осадочного происхождения проявляется различная степень неупорядоченности слоев. Это связано с нарушением стехиометрического состава каолинита в данных условиях генезиса. В частности, в некоторых разностях каолинита наблюдается пониженное содержание алюминия, который изоморфно замещался магнием или железом. В результате такого замещения возникает общий дефицит положительных зарядов, который балансируется извне другими катионами (обычно  $\text{Ca}^{2+}$ ). Вероятно, именно этим обстоятельством объясняется повышенная катионная емкость данных минералов. Предполагается, что в результате замещения алюминия более крупными катионами ослабевает водородная связь между слоями, т.к. происходит искажение решетки. Поэтому в качестве примесей встречаются кварц, полевой шпат.

Основными оксидами, слагающими химический состав каолинов, являются оксиды кремния и алюминия, в числе изоморфных примесей часто

выступают оксиды кальция и магния, которые даже при минимальном содержании в сырье негативно влияют на свойства муллитовой керамики. Высокое содержание кремнезёма ведет к снижению механической прочности изделий после обжига за счет особенностей его сложного полиморфизма. Высокое содержание оксида алюминия в сырье с одной стороны увеличивает огнеупорность и прочность материала за счет более высокого выхода муллитовой фазы, однако при этом требуются более высокие температуры обжига для спекания таких материалов [9].

Оксиды кальция и магния содержатся в виде карбонатов (кальцит и доломит) и сульфатов (гипс). Крупные включения негативно влияют на свойства керамических пропантов, так как при температуре 600 – 900 °С происходит их разложение до оксидов кальция и магния. Гидратируясь, эти соединения способствуют появлению трещин после обжига за счет разности объемов гидратированных и негидратированных фаз. Также эти соединения, выступая в качестве отошающих и флюсующих веществ, уменьшают пластичность глинистого сырья, его огнеупорность и понижают интервал спекания материалов.

Высокое содержание щелочных оксидов  $K_2O$  и  $Na_2O$ , которые входят в состав полевых шпатов, способствуют процессу спекания, обеспечивают высокую прочность.

Несмотря на все многообразие глин различного минералогического состава, основным сырьем для изготовления пропантов с высокими прочностными показателями остается каолин. При этом отмечается, что для Российской Федерации в настоящее время существует достаточно актуальная проблема в добыче высококачественных каолинов и глин. Это связано с тем, что при распаде СССР многие разработанные месторождения высококачественных глин и каолинов (Часовьярское, Дружковское, Веселовское и др.) остались на территории других новообразованных стран, в том числе Украины. В связи с этим актуальными являются разработки в области использования недефицитного качественного нетрадиционного сырья для выпуска различных

видов керамических материалов. Одними из таких сырьевых материалов является магнезиально-силикатное сырье.

Магнезиально-силикатные пропанты занимают особое положение в ряду керамических пропантов, применяемых для гидроразрыва пласта. Это обусловлено дешевизной и доступностью природного сырья для их производства, а также тем, что химический и минералогический состав сырья позволяет получать пропанты с заданными физико-химическими характеристиками. В частности, природные серпентиниты и оливиниты содержат в своем составе железо (в качестве изоморфной примеси) в количестве до 8,5 мас. % в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , причем железо в основном представлено в виде двухвалентного оксида  $\text{FeO}$ . Во время подготовки исходных компонентов шихты с целью удаления химически связанной воды и стабилизации фазового состава природные серпентиниты и оливиниты, как правило, подвергают окислительному обжигу при температуре 900 – 1100 °С. Во время термообработки происходит окисление  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поскольку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) обладает выраженными магнитными свойствами, его сохранение в составе материала при последующих технологических операциях позволяет придать конечной продукции магнитные свойства. Так как при измельчении и формовании шихты не происходит существенного изменения валентности железа, спекающий обжиг изделий необходимо производить при температурах ниже температуры инверсии  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  в условиях окислительного обжига и ниже температуры инверсии  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO}$  в условиях восстановительного обжига [10].

Технология магнезиально-силикатных пропантов в целом имеет мало общего с технологией форстеритовой и энстатитовой электрокерамики: в последнем случае как правило применяется высокочистый тальк Онотского или Алгуйского месторождения с минимальным содержанием магнитных примесей, в том числе оксида железа. Также для данного вида керамики характерной чертой является наличие стеклофазы в системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  для улучшения спекаемости керамики и улучшения ее электрофизических свойств.

Гидросиликаты магния при термической обработке теряют конституционную воду с образованием более устойчивых безводных соединений. В случае талька продуктами его термической диссоциации являются энстатит и кремнезем (сначала в аморфном виде, при дальнейшем повышении температуры кристаллизуется в кристобалит или кварц в зависимости от режимов обжига). В случае пластичных стеатитовых масс тальк дошихтовывают глиной для придания массе необходимой пластичности. Часто тальк предварительно обжигают для того, чтобы лишить его гидрофобности и пластинчатой структуры, которая негативно влияет на текстуру конечного керамического материала.

Углекислый барий в массу добавляют с целью образования стеклофазы необходимого состава. Барий как щелочноземельный металл с достаточно большим ионным радиусом затрудняет движение более подвижных щелочных ионов в стекловидном теле материала, что снижает электропроводность керамики в целом (полищелочной эффект). Также барий способствует образованию более мелких кристаллов энстатита при обжиге за счет того, что в данной системе усиливается склонность к разрыванию длинных пироксеновых цепочек (т.н. химическое диспергирование).

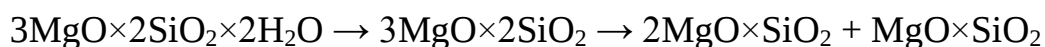
В случае форстеритовой керамики тальк дошихтовывается оксидом магния для образования кристаллической фазы форстерита. Часто в форстеритовые массы дополнительно вводится большее количество глинозема для синтеза шпинель-форстеритовой керамики для регулирования ее свойств, особенно КТР, поскольку форстеритовая керамика в основном применяется для спаев с металлами в различных изоляционных керамических втулках и прочих узлах электротехнических приборов.

Большее сходство технология магнезиально-силикатных пропантов имеет с технологией магнезиально-силикатных форстеритовых огнеупоров [15]. Отличием технологии магнезиально-силикатных пропантов от технологии форстеритовых огнеупоров являются более мягкие требования к сырьевым материалам по химическому составу и допустимому количеству примесей.

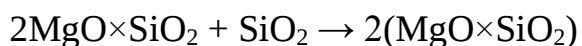
Второй отличительной чертой является то, что для пропантов конечной целевой фазой является энстатит, поскольку форстерит удовлетворительно спекается при более высоких температурах, что будет увеличивать стоимость пропантов.

Отличительной чертой технологии пропантов являются менее строгие требования к содержанию железосодержащих примесей в исходных сырьевых материалах. Часто оксиды железа могут выступать как естественный плавень в исследуемых системах, снижая температуру спекания материала. Это не сказывается негативно на основных функциональных свойствах материала – механической прочности и сопротивлении раздавливанию.

Таким образом, для магнезиально-силикатных пропантов наиболее подходящим видом сырья являются серпентинитовые породы, сложенные минералами группы серпентина  $3\text{MgO} \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и различными примесями. При обжиге серпентинитовых пород протекают процессы термической диссоциации серпентина с образованием сначала метасерпентина, а затем смеси форстерита и энстатита:



Для перевода форстерита в энстатит в исходную шихту добавляют кремнезем, который взаимодействует с ортосиликатом магния по реакции:



Некоторые примесные вещества при обжиге выступают в роли плавней либо за счет образования легкоплавких эвтектик, либо за счет относительно низкой температуры их плавления. Это приводит к образованию рентгеноаморфной стеклофазы, которая способствует спеканию материала и придает ему необходимую механическую прочность, поскольку спекание энстатита без участия жидкой фазы протекает при достаточно высокой температуре.

Согласно данным, приведенным в [16 – 18], большинство магнезиально-силикатных пропантов не обладает удовлетворительными механическими свойствами, что выражается в том, что значительная часть керамических гранул при их эксплуатации при разрушении дает большое количество пыли, что

затрудняет работу методом ГРП. В указанных работах отмечено, что положительный эффект достигается за счет увеличения прочности поверхностных слоев или придания необходимых трибологических свойств поверхностям керамических гранул за счет покрытия их специальными полимерными составами, которые уменьшают коэффициент трения между гранулами, делая их более «гладкими», что уменьшает количество разрушенных частиц при их закачке в межпластовое пространство.

В работе [19] отмечается, что подобный эффект может быть достигнут за счет введения в исходную шихту флюсов, т.е. спекающих добавок, которые способствуют образованию расплава при обжиге. При правильном подборе таких добавок достигаются высокие механические свойства проппантов за счет более интенсивного спекания и требуемое состояние поверхности гранул за счет образования стеклофазы.

Спекающим добавкам в технологии магнезиально-силикатных проппантов уделяется достаточно большое внимание, поскольку их рациональный выбор и оптимизация их количества для введения в шихту позволяет получать более качественные материалы при низких температурах, а также контролировать их фазовый состав и свойства. В технологии проппантов вопрос подбора спекающих добавок стоит достаточно остро, поскольку они должны отвечать следующим технико-экономическим требованиям [20 – 23]:

- 1) Должны вводиться в шихту в достаточно небольшом количестве для того, чтобы избежать значительного повышения себестоимости и без того дорогостоящих керамических проппантов.

- 2) Добавки должны иметь умеренную стоимость.

При этом стоит отметить, что в целом спекающие добавки в технологии керамики могут оказывать различное действие на процессы, происходящие при обжиге материала. Перспективными являются те добавки, которые не только способствуют образованию расплава, как такового, но также изменяют его свойства, оказывая влияние на свойства стеклофазы, а также на характер

кристаллических фаз керамики. То есть добавки должны оказывать минерализующее воздействие на компоненты системы.

Обобщенные сведения по действию минерализаторов на процессы, протекающие при обжиге керамики приводятся в [24 – 26]. В первом приближении минерализаторы можно разбить на две большие группы:

1) Вещества, образующие с матрицей химические соединения. Часто действие их обусловлено образованием продукта реакции на границах зерен, что препятствует процессам неконтролируемой кристаллизации.

2) Легкоплавкие вещества, не растворимые в матрице и не вступающие с ней в химическое взаимодействие, но сами заметно растворяющие вещество матрицы. Их действие обусловлено увеличением степени контакта между реагирующими частицами вследствие образования расплава.

Однако приведенная классификация является достаточно грубой и не включает многие специфические взаимодействия микродобавок с основными компонентами системы. В [27] действие минерализаторов рассматривается как комплексный процесс, происходящий по-разному на различных этапах термообработки:

1. В интервале температур ниже начала плавления;
2. В интервале температур плавления;
3. В период рекристаллизации, в котором участвует жидкая фаза.

При этом выделяются самые разнообразные способы действия минерализаторов на реакции между твердыми веществами. Согласно [24 – 27] минерализаторы можно поделить на три группы, влияющие:

1. На образование центров кристаллизации;
2. На скорость кристаллизации;
3. На кристаллическую решетку твердого тела.

Активирующее действие вводимых добавок-минерализаторов может быть также связано со структурой силикатного расплава. Изменение свойств жидкой фазы при введении в нее минерализирующих добавок обусловлено их растворением, при этом формируется либо гомогенная жидкость, либо, в случае

превышения растворимости, гетерогенная система. То есть минерализаторы оказывают существенное влияние и на кристаллическую решетку спекаемого материала, и на свойства жидкой фазы.

Таким образом, общее действие минерализатора в процессе спекания заключается в том, что в процессе плавления он воздействует на кристаллическую структуру материала, приводя ее в активное состояние. Присутствие в реакционной смеси вещества, образующего более или менее легкоплавкую смесь с одним ли несколькими компонентами шихты, способствует увеличению площади соприкосновения между реагентами, скорости диффузии и всего процесса.

Отмечается [27], что для интенсификации протекания многих реакций в твердой фазе содержание минерализирующих добавок находится в пределах 1 – 3 % от общей массы шихты. Необходимым условием быстрого протекания гетерофазных «керамических» процессов является не только определенное оптимальное количество жидкой фазы (излишнее количество минерализатора приводит к уменьшению скорости реакции в твердой фазе), но также полное смачивание и растворимость твердой фазы.

Процесс спекания с участием минерализатора можно разделить на следующие стадии [27]:

1. Образование за счет минерализаторов расплава с малой вязкостью. Вследствие этого силы поверхностного натяжения жидкой фазы способствуют плотной упаковке частиц, заполнению промежутков между ними.
2. Растворение поверхностных участков зерен, находящихся в контакте с жидкой фазой, и вторичная кристаллизация твердой фазы, что приводит к увеличению ее плотности.
3. Формирование жесткого скелета из зерен твердой фазы в результате процессов рекристаллизации и роста зерен твердой фазы. Эффективность действия минерализаторов достигается в том случае, если количества жидкой фазы достаточно для заполнения промежутков между твердыми частицами.

В целом подбор минерализирующей добавки должен вестись по ряду определенных критериев, среди которых особенно выделяются следующие [27]:

1. Минерализатор должен быть таким, чтобы по возможности обеспечить кристаллизацию добавки после охлаждения.
2. Добавка должна обладать минимальной температурой появления жидкой фазы в многокомпонентной системе.

Наиболее благоприятной добавкой в электроизоляционной стеатитовой керамике является оксид бария, что обусловлено его сложным и разносторонним действием на материал [12]. В первую очередь, BaO действует как плавень, но образует достаточно вязкий силикатный расплав, что способствует расширению интервала спекшегося состояния. С другой стороны, оксид бария, занимая положение магния в структуре энстатита, разрывает пироксеновые цепочки на конечные отрезки малого размера, что приводит к диспергации кристаллов твердой фазы. Совокупный эффект действия вышеуказанных факторов дополнительно приводит к ускорению перехода протоэнстатита в клиноэнстатит, что позволяет устранить эффект «старения» стеатитовой керамики.

В патенте [28] указывается состав комплексной добавки, состоящей из брусита, колеманита, кремнефтористого натрия и фаялита, суммарное содержание которых составляет порядка 0,4 – 3,0 % от массы шихты на основе серпентинитов или дунитов, что позволяет снизить температуру обжига материалов до 1150 – 1220 °С. В [29] указывается добавка из кремнефтористого натрия и колеманита в количестве 0,12 – 0,6 % от массы шихты.

#### ***1.4 Процесс фазообразования керамических материалов из магнийсиликатного сырья***

Научной основой технологии магнезиальносиликатных пропантов является система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , которая является основной для большинства видов керамики и огнеупоров (в т.ч. муллитовой, корундовой, стеатитовой и т.д.).

#### **1.4.1 Характеристика системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$**

Изучением данной диаграммы состояния занимались многие исследователи, с течением времени, по мере совершенствования техники экспериментов, а также измерительного оборудования система постоянно уточнялась и видоизменялась. Современный вид трехкомпонентной диаграммы состояния  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  по Муану и Осборну представлен на рисунке 1.1.

Данная диаграмма содержит три простых, четыре двойных и два тройных соединения. Простые соединения – оксиды алюминия, магния и кремния – располагаются в вершинах фазового треугольника.

Двойные соединения представлены энстатитом (метасиликат магния  $MgO \times SiO_2$ ), форстеритом (ортосиликатом магния  $2MgO \times SiO_2$ ), алюмомагнезиальной шпинелью (алюминат магния  $MgO \times Al_2O_3$ ), а также муллитом (островной силикат алюминия  $3Al_2O_3 \times 2SiO_2$ ).

Тройные соединения в данной системе представлены такими соединениями как кордиерит ( $2MgO \times 2Al_2O_3 \times 5SiO_2$ ) и сапфирин ( $4MgO \times Al_2O_3 \times 2SiO_2$ ).

Метасиликат магния  $MgO \times SiO_2$  плавится с разложением при  $1557^\circ C$ , при этом образуется форстерит и магнезиально-силикатный расплав. Метасиликат магния обладает сложным полиморфизмом, он может кристаллизоваться в виде таких форм как клиноэнстатит, энстатит и протоэнстатит. Расплав, соответствующий химическому составу энстатита, с трудом кристаллизуется, но при охлаждении легко образует стекло.

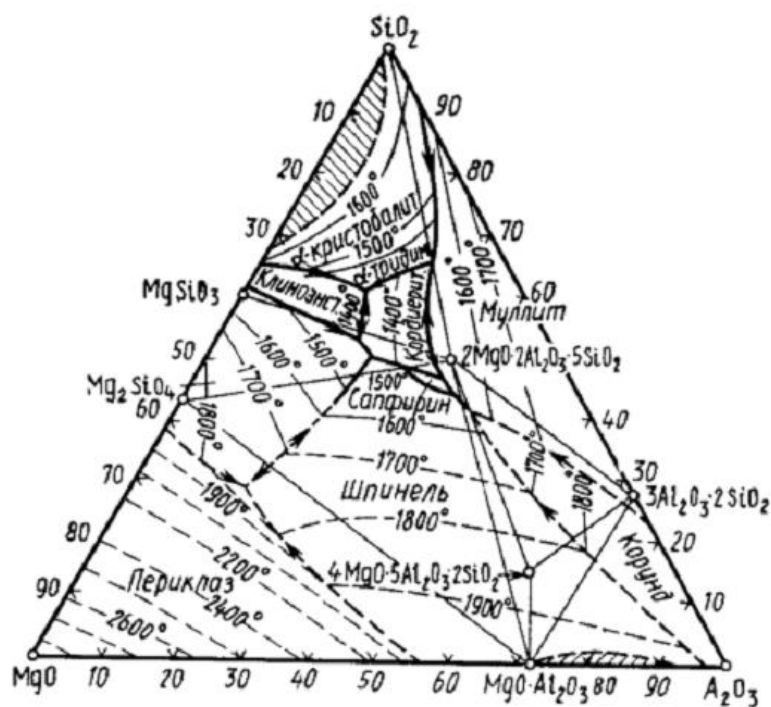


Рисунок 1.1 – Трёхкомпонентная диаграмма состояния  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [10]

Ортосиликат магния  $2\text{MgO} \times \text{SiO}_2$  плавится без разложения, обладает высокой температурой плавления ( $1890^\circ\text{C}$ ). Не обладает полиморфизмом, по своему строению является островным силикатом, сложенным из изолированных друг от друга тетраэдрических групп  $[\text{SiO}_4]$ , соединяемых в одну структуру с помощью октаэдрических групп  $[\text{MgO}_6]$ . Расплава форстеритового состава кристаллизуется довольно легко, при охлаждении не образует стекло. Высокая температура плавления чистого форстерита обуславливает использование его для получения огнеупоров и керамики.

Магнезиальная шпинель  $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$  плавится без разложения при  $2135^\circ\text{C}$ . Высокая температура плавления, позволяет использовать магнезиальную шпинель для производства огнеупоров. Часто является одним из промежуточных продуктов реакции между компонентами данной тройной системы из-за кристаллохимических соображений.

Муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ , согласно современным исследованиям, плавится без разложения при температуре  $1910^\circ\text{C}$ . Является кристаллической основой всей традиционной керамики на основе глин и каолинов.

Сапфирин  $4\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$  плавится с разложением при  $1475^\circ\text{C}$ , разлагаясь на расплав и шпинель. Представляет собой островной силикат, в котором значительное количество ионов кремния изоморфно замещены на ионы алюминия. В технологии керамики данное соединение не нашло широкого применения, поскольку его поле кристаллизации достаточно маленькое по площади, что затрудняет синтез сапфирина как целевой кристаллической фазы.

Кордиерит  $2\text{MgO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 5\text{SiO}_2$  плавится инконгруэнтно при  $1540^\circ\text{C}$ , разлагаясь на муллит и расплав. Кордиерит обладает крайне сложным полиморфизмом, который до конца еще не изучен. Кордиерит образует несколько кордиеритовых фаз, различающихся своим кристаллическим строением. Они представлены высокотемпературным гексагональным  $\alpha$ -кордиеритом (метастабильная кордиеритовая фаза), низкотемпературным  $\beta$ -кордиеритом (даже в широком интервале температур более стабильная фаза, чем  $\alpha$ -кордиерит), метастабильные кордиеритовые фазы осумилитовая гексагональная фаза и петалитовая фаза,  $\mu$ -кордиерит (неустойчивая кордиеритовая фаза с переменным составом).

Соотношение между фазами различных разновидностей кордиерита затрудняется из-за образования переходных фаз с разной степенью упорядоченности. Температурные поля устойчивого или неустойчивого существования индивидуальных кордиеритоподобных фаз могут меняться в зависимости от их состава. «Н.А. Торопов установил, что гексагональный  $\alpha$ -кордиерит после длительной выдержки при температуре  $1400^\circ\text{C}$  переходит в ромбический  $\beta$ -кордиерит, устойчивый до  $1440^\circ\text{C}$ . При  $1460^\circ\text{C}$  происходит обратный переход  $\beta$ -кордиерит в высокотемпературную  $\alpha$ -форму [11]».

Кордиерит склонен к образованию большого количества твердых растворов путем изоморфных замещений по двум схемам: по первой схеме катионы магния и кремния замещают два катиона алюминия и по второй схеме два катиона алюминия и катион магния замещают два катиона кремния. В результате возникают четыре вида кордиеритовых твердых растворов: кордиерит с избытком или недостатком кремнезема и кордиерит с избытком или

недостатком глинозема. «Кордиерит с избытком глинозема относится уже к огнеупорным материалам. При этом сохраняется низкое значение теплового коэффициента линейного расширения, соответственно и хорошая термостойкость [11]».

#### 1.4.2 Характеристика структуры и свойств форстерита и энстатита

Энстатит  $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$  – минерал, относится к силикатам, группе пироксенов. Название минерала произошло от др.-греч. «энстатес» – «противник», «сопротивляющийся», что связано с устойчивостью энстатита к плавлению. В неправильных зёрнах с уверенностью может быть определен лишь в тонких шлифах под микроскопом по оптическим константам. От моноклинных пироксенов отличается по прямому углу погасания [11].

|                    |                            |
|--------------------|----------------------------|
| Твердость по Моосу | 5-6 баллов                 |
| Удельный вес       | 3,1 -3,2 г/см <sup>3</sup> |

## Спайность средняя

## Излом раковистый

Цвет бесцветный, светлоокрашенный серых, буроватых, бледно-зеленоватых оттенков.

Кристаллы энстатита ромбические, как правило, просвечивающие, со стекляннм блеском, на поверхностях спайности - перламутровым. Хорошо сформированные кристаллы редки; минерал гораздо чаще встречается в виде массивных или тонкопластинчатых агрегатов. Окраска светло-зеленовато-серая, зеленая, иногда бурая.

Химический состав:  $\text{MgO}$  – 30 %,  $\text{FeO}$  – 9 %,  $\text{CaO}$  – 2,5 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,5 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,6 %,  $\text{SiO}_2$  – 54,50 %. Форма кристаллов - призматическая, таблитчатая. Кристаллическая структура: простые цепочки ионов. Класс симметрии: ромбо-бипирамидальный. Спайность: хорошая по призме, угол между плоскостями спайности составляет 85 °. Агрегаты: обычно плотные, зернистые [11].

Энстатит без примесей не поддается действию кислот и плавится с трудом. Распространён в природе весьма широко. Породообразующий минерал во многих богатых магнезией, но известью изверженных горных породах, особенно интрузивных, широко распространенных на Урале, Северном Кавказе, в Закавказье, в Сибири и многих других местах [11].

Форстерит – распространённый минерал, силикат магния ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) из группы оливина (класс силикаты). Образует с фаялитом изоморфный ряд, который носит название оливина [12].

Сингония ромбическая (орторомбическая). Сплошные зернистые агрегаты или вкрапленные зерна. Хорошо образованные кристаллы редки; имеют вид короткостолбчатых кристаллов с клиновидным завершением. Твёрдость по шкале Мооса – 7 баллов. Блеск стеклянный. Спайность несовершенная по  $\{010\}$ , средняя по  $\{100\}$ . Излом раковистый. Цвет белый, зеленый, бледно-желтый, серый, бесцветный. Цвет черты белый. Хрупок. Плотность (измеренная)  $3,275 \text{ г/см}^3$ , (с увеличением количества примесного железа физические константы приобретают более высокие значения). Не плавится в пламени свечи и не растворяется в соляной кислоте. Растворяется в серной кислоте с образованием студенистого осадка кремнезема [12].

Прозрачная разновидность форстерита (так же, как и оливина), носит название хризолита. Распространённый породообразующий минерал ультраосновных пород, магматического происхождения. Реже контактовый метаморфизм. Он также встречается в термально метаморфизованных доломитах, магнезиальных скарнах, мраморах. Обычно не может существовать совместно с кварцем, при их реакции образуется энстатит:



### ***1.5 Способы активации процесса спекания магниисиликатного сырья***

Спекание – важный физико-химический процесс, происходящий в порошковых массах при воздействии высоких температур, вследствие чего

отдельные зерна консолидируются в сплошной керамический материал. С технологической точки зрения спекание представляет собой процесс получения прочного, малопористого (или почти беспористого) камневидного тела из порошковой массы при воздействии высоких температур.

Спекание протекает вследствие стремления любой системы к уменьшению свободной энергии до ее минимума. В случае протекания процессов спекания имеет место стремление порошковой системы, состоящей из отдельных маленьких частиц с высокоразвитой удельной поверхностью, к уменьшению избыточной поверхностной энергии за счет консолидации отдельных частиц в монолитный материал.

Макроскопическими признаками спекания являются огневая усадка, уменьшение пористости и увеличение кажущейся плотности. Эти явления происходят вследствие уменьшения расстояния между частицами, составляющими основу керамического материала.

Обязательным следствием спекания является упрочнение материала, происходящее благодаря, главным образом, увеличению площади контакта между частицами. При спекании возможны следующие (внутренние) процессы: изменение размеров и формы пор; рост кристаллов; снижение и выравнивание остаточных (после прессования) напряжений; образование жидкой фазы; пространственное перераспределение фаз; уменьшение концентрации дефектов в кристаллических фазах и др. В ряде случаев спекание сопровождают полиморфные превращения некоторых фаз, химические реакции в твердых фазах или реакции с участием жидкой фазы, образование в результате реакций новых фаз и твердых растворов.

Перечисленные процессы усложняются последующим охлаждением, при котором наблюдаются некоторые обратные процессы: полиморфные превращения, кристаллизация расплава и возможно возникновение кристаллизационного давления, образование стеклообразной фазы и другие явления. Как при повышении, так и при понижении температуры в материале возникают напряжения, часто приводящие к макродефектам, браку изделий. Все

эти процессы зависят от температуры, ее неравномерного распределения в теле изделия, скорости изменения температуры, концентрации фаз и градиента концентраций, газовой среды, действия поля высокой частоты, вибрации и других условий. Даже неполное перечисление процессов, происходящих в материале при изменении его температуры, дает картину исключительно сложного явления.

Одной из основных задач технологии керамики и огнеупоров является интенсификация процессов спекания для получения более плотноспеченных изделий при оптимальном времени термообработки. При этом в технологии факторы, влияющие на спекание, подразделяются на механические, теплотехнические и физико-химические [9].

*Механическое активирования спекания.* Активация спекания происходит при измельчении материала в помольном оборудовании (шаровых, вибрационных, планетарных и других мельницах). В процессе измельчения увеличивается удельная поверхность материала за счет уменьшения размера частиц, что приводит к увеличению избыточной поверхностной энергии. Также при этом увеличивается кривизна поверхности частиц за счет их активного разрушения, путь диффузии уменьшается, что увеличивает процессы массо- и теплообмена. В условиях реального производства для изготовления керамических изделий устанавливается оптимальный диапазон степени измельчения частиц, который устанавливается экономико-технологическими соображениями.

Параллельно с уменьшением размера частиц происходит деструкция поверхности отдельных частиц, в результате чего происходит аморфизация поверхностных слоев частиц материала. Этот слой называют слоем Бейбли. Слой Бейбли зависит от времени помола и от выбора помольного оборудования, а также от способа измельчения: в большинстве случаев порошки сухого помола обладают большей активностью к гетерогенным физико-химическим процессам по сравнению с порошками мокрого помола при одинаковой дисперсности

материала. Слой Бейбли в большинстве случаев является активным спеканию, однако может и замедлять спекание в случае наклепа частиц.

Несмотря на то что дефекты в кристаллической решетке, наведенные в материалах вследствие измельчения, достаточно быстро заживают при повышении температуры, отличие в активности порошков сухого и мокрого помола сохраняется даже при повышенных температурах.

Сохранение же активности порошков сухого помола возможно объясняется свойствами аморфизированного слоя Бейбли, мощность которого при сухом помоле больше. К механическим параметрам технологии, ускоряющим спекание, относится уплотнение материала перед спеканием (прессованием) [3]. Прессование обеспечивает уменьшение расстояния между частицами в прессованном полуфабрикате, в соответствии с этим доля твердой фазы в системе увеличивается за счет уменьшения доли газообразной фазы (воздушных пор). Также прессование приводит к уменьшению усадочных явлений при обжиге за счет предварительного уплотнения системы при формовании изделий.

*Тепловое активирование спекания.* Спекание в керамических системах протекает, как правило, по диффузионному механизму. Таким образом, самым эффективным фактором, активирующим спекание, является температура термической обработки. Увеличение температуры процесса приводит к экспоненциальному росту скорости диффузионных процессов. К тепловым методам активации следует отнести и длительность выдержки при температуре спекания. Увеличение времени выдержки дополнительно приводит к тому, что система приходит к состоянию термодинамического равновесия, что благоприятно действует на свойства керамики. В условиях реального производства параметры термообработки обуславливаются технико-экономическими параметрами и технологической целесообразностью.

На скорость спекания и достижения спеченного состояния материала, прежде всего, влияют максимальная температура спекания и скорость подъема температуры [13].

Гегузин, обобщивший работы по спеканию металлических порошков, отмечает, что это явление вызвано тем, что частицы металла, обладающего различными дефектами кристаллического и технологического характера, в процессе медленного повышения температуры некоторым образом их исчерпывают, в связи с чем вклад этих дефектов в ускорение спекания при последующем изотермическом режиме невелик. С увеличением скорости нагрева значительная часть дефектов сохраняется до высоких температур, что интенсифицирует процесс спекания [14]. При этом активно в процессе спекания участвуют не только точечные дефекты, но и линейные (дислокации), а также объемные дефекты кристаллической структуры.

Если максимальная температура спекания определяется свойствами материала и требованиями получения заданной пористости, то скорость подъема температуры, в основном, ограничивается необходимостью равномерности прогрева обжигаемого материала и получения материала без дефектов (брака). Скорость нагревания и характер газовой среды (режим обжига) устанавливают опытом с учетом физико-химических процессов, происходящих в спекаемом материале. Для собственно спекания (механизма проскальзывания частиц), как уже отмечалось, более благоприятен период подъема температуры, чем изотермическая выдержка.

Слишком быстрое увеличение температуры при обжиге может приводить к неравномерности нагрева материала за счет того, что материал не успевает прогреваться в полном объеме. Это приводит к повышенной температуре в первую очередь на поверхности изделий, в то время как в центральной части изделий наблюдается пониженная температура. Неравномерность нагрева приводит к тому, что в теле изделия возникают механические напряжения, которые могут привести к разрушению изделий.

В промышленных условиях повышение температуры обжига изделий приводит к увеличению стоимости готового продукта, поэтому весьма актуальным является изыскание путей активации процесса спекания иными способами, тем самым создание энергосберегающих технологий.

### ***1.6 Технологические особенности получения керамических пропантов***

Технологический процесс производства керамических пропантов включает в себя семь основных стадий: кальцинация исходного материала, его измельчение, подача на тонкий помол, грануляция, обжиг, рассев по фракциям и упаковка (рисунок 1.2).

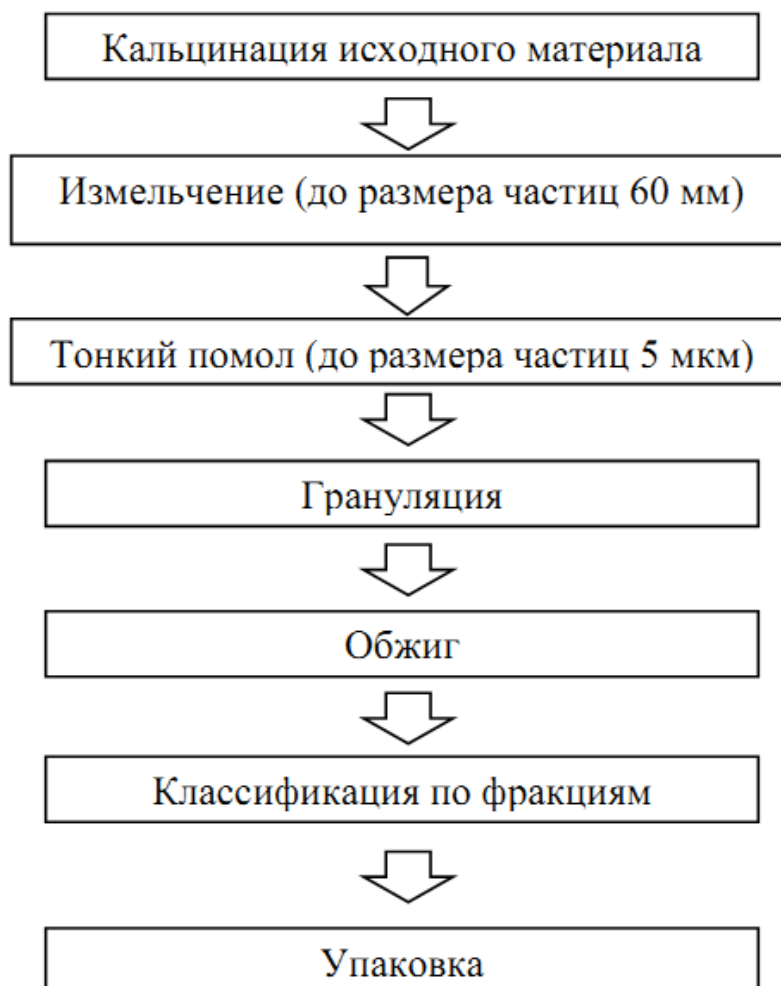


Рисунок 1.2 - Технологический процесс производства керамических пропантов

Кальцинация или обжиг – придание керамике новых свойств, путём нагревания до высоких температур (не достигая точки плавления) с целью удаления летучих примесей. Термическую обработку каолина производят при температуре 980 °С в барабанной вращающейся печи. При кальцинации происходит испарение молекул воды, тем самым увеличивая массовую долю оксидов алюминия и кремния.

В технологии керамики, в том числе керамических проппантов, распространенным является предварительный обжиг некоторых сырьевых материалов с целью придания им необходимых свойств. Например, в технологии стеатитовой керамики тальк предварительно обжигают с целью лишения его псевдопластичности и гидрофобности для того, чтобы в последующих операциях его было удобно использовать совместно с дополнительным сырьем.

После кальцинации дегидратированный материал подвергается измельчению. Измельчение материалов происходит часто в щековых дробилках, поскольку при этом эффективно достигается необходимый размер частиц после дробления. Принцип работы щековой дробилки основан на сжатии рабочими поверхностями (щеками) материала, что приводит к возникновению больших напряжений сжатия и сдвига, разрушающих материал [15].

Дробленный материал в большей степени подходит для тонкого измельчения, поскольку представляет собой охрупченный и предварительно разрушенный материал. Для мелкого помола прокаленного материала в более мелкую фракцию (до 5 мкм) служат шаровые мельницы, которые выполняют обработку продукта мелющими телами – корундовыми или металлическими шарами. И материал, и шары находятся вместе во вращающемся барабане поллой конструкции. Мелющие тела в барабане ударяются о материал, разбивая и истирая его. Тонкий помол обеспечивает плотную упаковку частиц в грануле при формировании, а также усиливает процесс спекания [16].

После помола дисперсный порошок поступает на участок гранулирования, где происходит формирование гранул размером менее 2 мм. Происходит это в смесителях-грануляторах с добавлением связующего и реагентного состава. Процесс гранулирования включает два этапа - перемешивание и формирование гранул - которые происходят в общем резервуаре. Частицы порошкового материала в закрепленном резервуаре соударяются и распыляются во вращающемся состоянии и далее полностью перемешиваются. Увлажненный материал постепенно превращается в однородные мелкие гранулы под воздействием высокоскоростного процесса

гранулирования и затем подается в выпускное отверстие. Размер гранул зависит от особенностей сырьевого материала, способа его подготовки и времени формирования гранул. Важным в процессе грануляции является обеспечение достаточной плотности гранул при невысоком содержании связки. В качестве временных связок используют различные жидкости типа растворов КМЦ, стеариновой кислоты и других.

После сушки гранулированный материал подают на обжиг во вращающиеся печи. Роторная печь представляет собой цилиндрический аппарат, слегка наклоненный по отношению к горизонтали, который вращается медленно вокруг своей оси. Подлежащие обжигу гранулы подают в верхний конец цилиндра. Поскольку печь вращается, материал постепенно перемещается вниз в направлении нижнего конца. Горячие газы проходят вдоль печи, иногда в том же направлении, что и процесс материала (прямоточная), но обычно в обратном направлении (против тока). Горячие газы могут быть сформированы во внешнем печи, или могут быть получены путем пламени внутри печи. Такое пламя выступает от горелки трубы. Топливо для этого может быть газ, нефть или угольной пыли [17]. Именно во время обжига, происходит процесс спекания, определяющий эксплуатационные показатели керамических пропантов. Обычно температура обжига керамических пропантов поднимается до 1450 °С.

Особенностью обжига материалов в роторных печах является необходимость тщательного контроля режимов термообработки, поскольку время нахождения материала в зоне печи достаточно невысокое. В соответствии с этим необходимо вносить поправку на быстроразвивающиеся процессы при обжиге, а также тщательно подбирать составы масс.

После того, как материал остыл, его подают на вибросито с целью разделения на фракции. Основными фракциями, на которые классифицируются пропанты являются: 12/20, 16/20, 16/30, 20/40. Выбор той или иной фракции зависит от условий эксплуатации пропантов. После, пропанты упаковываются в пакеты и подаются на хранение.

## 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

### 2.1 Рентгенофазовый анализ

Метод анализа основан на использовании рентгеновского излучения – электромагнитных волн с длиной волны от нескольких сотен до десятков долей ангстрема [18]. Поскольку длина электромагнитной волны сопоставима с расстоянием между упорядоченными атомами в решетке кристаллов, то кристаллическая решетка является для излучения дифракционной решеткой. Сущность рентгенофазового анализа заключается в изучении дифракционной картины, полученной при отражении рентгеновских лучей от атомных плоскостей в структуре кристаллических веществ.

В основе рентгеновского анализа кристаллов лежит уравнение Вульфа – Брэггов (2.1), которое используют для расчета межплоскостных расстояний, являющихся характеристикой конкретной кристаллической решетки.

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda, \quad (2.1)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние, Å;

$\theta$  – угол скольжения пучка рентгеновских лучей, °;

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, Å;

$n$  – порядок отражения (1, 2, 3...).

Интенсивность дифракционного максимума, соответствующего данному межплоскостному расстоянию, будет соответствовать интенсивности отраженного луча, то есть его величина будет пропорциональна заселенности семейства данных плоскостей атомами.

Для съемки рентгеновских дифрактограмм используются порошкообразные материалы. Материалы измельчались в агатовой ступке агатовым пестиком до прохождения их через сито № 0063.

Анализ проводился с помощью аппарата ДРОН-3М, оснащенного рентгеновскими трубками типа БСВ-24 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением (длина волны

1,54056 Å). Съемка проводилась при напряжении на паре анод-катод 35 кВ при значении анодного тока 25 мА. Скорость съемки составляла 4 град/мин.

Расшифровка происходит путем определения значений межплоскостных расстояний ( $d/n$ ) и относительных интенсивностей рефлексов ( $I_{отн}$ ). Сравнивая с табличными рентгеновскими характеристиками чистых кристаллических фаз с полученным набором основных рефлексов исследуемого образца, исследуется вещественный состав сырьевых материалов или фазовый состав готовых керамических изделий.

## ***2.2 Определение кажущейся плотности и водопоглощения термообработанных образцов***

Кажущаяся плотность – это отношение массы тела ко всему занятому объему, включая поры. Водопоглощение – это отношение массы воды, поглощенной пористым телом при его полном насыщении, к массе сухого образца.

Методика проведения испытаний проводилась согласно [19]. Образцы в количестве не менее трех взвешиваются на технических весах с точностью до 0,01 г. Для насыщения пор образцов жидкостью применяют кипячение либо метод вакуумирования. Образцы, насыщенные жидкостью, на воздухе и в погруженном в воду состоянии взвешивают на гидростатических весах.

При взвешивании в погруженном состоянии образец помещают на легкую сетчатую подставку или подвешивают проволоочной лентой. Для взвешивания на воздухе образца, насыщенного жидкостью, предварительно отжатым полотенцем удаляют с его поверхности избыток жидкости.

Величину средней плотности рассчитывают с точностью до 0,001 г/см<sup>3</sup>, а величину водопоглощения – с точностью до 0,1 %.

Водопоглощение и кажущейся плотность рассчитываются по формулам (2.2) и (2.3) соответственно.

$$B = \frac{m_1 - m}{m} 100\%; \quad (2.2)$$

$$\rho = \frac{m\gamma_{ж}}{m_1 - m_2}; \quad (2.3)$$

где  $m$  – масса сухого образца, г

$m_1$  – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании на воздухе, г

$m_2$  – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании в жидкости, г

$\gamma_{ж}$  – плотность используемой жидкости, г/см<sup>3</sup>.

### **2.3 Определение огневой усадки**

При обжиге керамических образцов происходят глубокие физико-химические процессы, а также процессы тепло- и массопереноса, которые обуславливают образование новых фаз, а также изменение объема керамического материала. Изменение размеров изделия при обжиге керамики называют огневой усадкой, данный показатель является одним из проявлений процесса спекания и одной из его количественных характеристик. Огневая усадка позволяет оценивать поведение сформованного образца в обжиге с точки зрения опасности появления различных дефектов (трещин, коробления и др.), а также определять различные технологические параметры обжига (допустимые перепады температуры, скорость повышения температуры и т.д.).

Измерение огневой усадки также позволяет определять размер сырца для получения готового керамического изделия с заданными размерами. Линейную огневую усадку определяли на образцах-дисках по уравнению (2.4) [19].

$$\Delta l_{огн} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} 100\%, \quad (2.4)$$

где  $l_0$  – диаметр образца до обжига, см;

$l_1$  – диаметр образца после обжига, см.

С ростом температуры обжига усадка обычно возрастает, но лишь до определенного предела, после которого она прекращается. В некоторых случаях образцы могут увеличивать свои размеры в результате вспучивания,

происходящего при пережоге. Определение огневой усадки обычно совмещают с оценкой спекаемости исследуемых масс.

## **2.4 Определение предела прочности при сжатии обожженных образцов**

Этот метод испытания материалов образцов заключается в фиксировании максимального напряжения, которое они способны вынести без разрушения.

Прочность при сжатии – это максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает цилиндрический образец до разрушения [19]. Используются образцы, обожженные при разных температурах. Для определения площади образца измеряют штангенциркулем.

Образец устанавливается в центре опорной плиты и прижимается верхней плитой пресса, которая должна плотно прилегать ко всей верхней грани образца. Нагрузка на образец должна увеличиваться непрерывно и равномерно. Снимается максимальное показание манометра. Предел прочности при сжатии измеряется в МПа и рассчитывается по формуле (2.5).

$$\sigma_{сж} = k \frac{P}{S_{обр}}, \quad (2.5)$$

где  $P$  – усилие, при котором происходит разрушение образца, кгс;

$S_{обр}$  – площадь сечения, перпендикулярная усилию пресса, см<sup>2</sup>;

$k$  – переводной коэффициент из кгс/см<sup>2</sup> в МПа, равный 0,098.

Формулу (2.5) можно преобразовать с учетом того, что  $S_{обр} = \pi \frac{d^2}{4}$ , а также того, что на гидравлическом прессе для испытаний образцов показания представлены в милливольтгах (переводной коэффициент в кгс/см<sup>2</sup> равен 38,2), в формулу (2.6).

$$\sigma_{сж} = 15 \frac{F}{d^2}, \quad (2.6)$$

где  $F$  – показания электронного датчика, мВ;

$d$  – диаметр цилиндрического образца, см.

# ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

| Группа | ФИО                          |
|--------|------------------------------|
| 4ГМ72  | Черникова Дарья Владимировна |

| Школа               | ИШНПТ        | Отделение школы (НОЦ)     | Научно-образовательный центр Н.М.Кижнера |
|---------------------|--------------|---------------------------|------------------------------------------|
| Уровень образования | Магистратура | Направление/специальность | 18.04.01 Химическая технология           |

## Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

|                                                                                                                                      |                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих | Рассчитана стоимость исходного сырья, материалов, спецоборудования, комплектующих изделий и покупных полуфабрикатов. |
| 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов                                                                                           | Норматив расходования ресурсов для разработанного продукта установлен не был вследствие новизны разработки.          |
| 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования                                  | Премимальный коэффициент, районный коэффициент, коэффициент доплат и надбавок, заработная плата по тарифной ставке.  |

## Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

|                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ                                                     | Доступность исходного сырья, экологичность, теплоизоляционные свойства, прочность, энергоэффективность.                                                                                                                                                                                                      |
| 2. Разработка устава научно-технического проекта                                                            | Определены в рамках инициации исследования изначальные цели и финансовые ресурсы, заинтересованные стороны исследований, действия которых направленные на достижение общего результата. Также проведен анализ всех ограничительных факторов исследования.                                                    |
| 3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок | Был построен календарный план-график проведения НИОКР. С целью полной оценки стоимости проведения НИ был сформирован бюджет научного исследования. Всё имевшееся на момент начала проведения НИ химическое сырьё было принято как вновь купленное по текущим ценам. Для оборудования рассчитана амортизация. |
| 4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

## Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. «Портрет» потребителя результатов НТИ
2. Сегментирование рынка
3. Оценка конкурентоспособности технических решений
4. Диаграмма FAST
5. Матрица SWOT
6. График проведения и бюджет НТИ
7. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ
8. Потенциальные риски

|                                                             |  |
|-------------------------------------------------------------|--|
| <b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b> |  |
|-------------------------------------------------------------|--|

**Задание выдал консультант:**

| Должность | ФИО                              | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|-----------|----------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент    | Трубченко Татьяна<br>Григорьевна | К.Э.Н                     |         |      |

**Задание принял к исполнению студент:**

| Группа | ФИО                          | Подпись | Дата |
|--------|------------------------------|---------|------|
| 4ГМ72  | Черникова Дарья Владимировна |         |      |

## 5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

### 5.1 Предпроектный анализ

#### 5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. В данной научной-исследовательской работе основным продуктом, разработанным для дальнейшего производства на предприятиях является керамический магнезиальносиликатный пропант.

Рынок пропантов в России развивается стремительными темпами, уже в 2014 году емкость мирового рынка пропантов составила 61 млн. тонн в год. Наиболее распространенный вид пропантов – кварцевый песок, на его долю приходится основная часть потребления. Объем производства керамических пропантов при этом составляет всего около 200 тысяч тонн в год. Низкий спрос на данный продукт связан с его высокой стоимостью, которая составляет в среднем 650 – 750 долларов за тонну.

Таблица 5.1 – Карта сегментирования рынка по виду применения материала.

|                            | Кварцевый<br>песок | Смолопокрытый<br>песок | Керамические<br>пропанты |
|----------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|
| Крупный размер<br>компании | +                  | -                      | -                        |
| Средний размер<br>компании | +                  | +                      | +                        |
| Малый размер компании      | -                  | +                      | +                        |

Из данных видно, наибольший сегмент занимает производство кварцевого песка, которые используются на производствах различного масштаба.

### **5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Ведущими производителями по производству керамических пропантов является США (CardoCeramics, NortonAlcoa) и Бразилия (Sintex). Однако Российская Федерация не отстает от мировых производителей: ведущие компании находятся в Свердловской области (ООО «Форэс» – конкурент 1) и Новгородской области («Боровический комбинат огнеупоров» – конкурент 2). Анализ конкурентных решений проводится с помощью оценочной карты (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

| Критерии оценки                                  | Вес критерия | Баллы |     |     | Конкуренто-способность |      |      |
|--------------------------------------------------|--------------|-------|-----|-----|------------------------|------|------|
|                                                  |              | Бф    | Бк1 | Бк2 | Кф                     | Кк1  | Кк2  |
| Технические критерии оценки ресурсоэффективности |              |       |     |     |                        |      |      |
| 1. Требуемые рабочие температуры                 | 0,12         | 5     | 5   | 5   | 0,6                    | 0,6  | 0,6  |
| 2. Плотность                                     | 0,11         | 5     | 5   | 4   | 0,55                   | 0,55 | 0,44 |
| 3. Механическая прочность                        | 0,12         | 5     | 5   | 4   | 0,6                    | 0,6  | 0,48 |
| 4. Сопротивление к раздавливанию                 | 0,11         | 5     | 5   | 4   | 0,55                   | 0,55 | 0,44 |
| 5. Ресурсоэффективность                          | 0,08         | 4     | 4   | 5   | 0,32                   | 0,32 | 0,40 |
| Экономические критерии оценки эффективности      |              |       |     |     |                        |      |      |
| 1. Конкурентоспособность                         | 0,04         | 4     | 4   | 4   | 0,16                   | 0,16 | 0,16 |
| 2. Уровень проникновения на рынок                | 0,05         | 4     | 5   | 3   | 0,20                   | 0,25 | 0,15 |
| 3. Цена                                          | 0,12         | 5     | 4   | 4   | 0,6                    | 0,48 | 0,48 |

| Критерии оценки                           | Вес критерия | Баллы          |                 |                 | Конкурентоспособность |                 |                 |
|-------------------------------------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
|                                           |              | Б <sub>ф</sub> | Б <sub>к1</sub> | Б <sub>к2</sub> | К <sub>ф</sub>        | К <sub>к1</sub> | К <sub>к2</sub> |
| 4. Доступность для российских предприятий | 0,1          | 4              | 4               | 4               | 0,4                   | 0,4             | 0,4             |
| 5. Финансирование научной разработки      | 0,1          | 4              | 4               | 4               | 0,4                   | 0,4             | 0,4             |
| 6. Срок выхода на рынок                   | 0,03         | 4              | 5               | 4               | 0,12                  | 0,15            | 0,12            |
| 7. Наличие сертификации разработки        | 0,02         | 4              | 4               | 4               | 0,08                  | 0,08            | 0,08            |
| Итого                                     | 1            | 53             | 54              | 49              | 4,58                  | 4,54            | 4,15            |

Таким образом, основным фактором, определяющим конкурентоспособность разрабатываемой технологии и состава пропантов относительно наиболее сильного конкурента («ФОРЭС»), является их цена при одинаковом уровне технических критериев. Данное преимущество достигается за счет использования более доступного сырья, а также оптимизации состава пропантов.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле 5.1.

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (5.1)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Коэффициент конкурентоспособности рассчитывается по формуле 5.2.

$$\frac{K_{\phi}}{K_{k1}} = \frac{4,58}{4,54} = 1,01 \quad (5.2)$$

Полученный коэффициент больше 1, что свидетельствует о том, что разрабатываемый вид пропантов является конкурентоспособной продукцией.

### 5.1.3. SWOT -анализ

SWOT-анализ используют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Вся информация, полученная при выполнении данной стадии, представлена в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – SWOT-анализ научно-исследовательского проекта

|                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                               | <b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b><br>1.Повышение качества продукта.<br>2. Безопасность технологии.<br>3.НИ ТПУ ведущий институт в области разработки функциональной и конструкционной керамики. | <b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b><br>1. Высокие требования к продукту. Необходимо подобрать такой состав, чтобы материал обладал высокой прочностью при низкой насыпной плотности.<br>2.Большие энергозатраты на производство |
| <b>Возможности:</b><br>1.Производство новых видов продукции для нужд текущих и новых потребителей.<br>2.Освоение новых сегментов рынка керамики.<br>3.Инновационные достижения в области технологии керамики. | 1.Разработка новой технологии получения пропантов с улучшенными показателями качества.                                                                                                                                  | 1.Выбор и подбор исходного сырья с учетом добавок.                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Угрозы:</b><br>1.Производители с более развитыми технологиями и низкими издержками производства.<br>2.Потеря спроса на пропанты.                                                                           | 1.Совершенствование методики, в соответствии с конкурентными преимуществами.                                                                                                                                            | 1.Совершенствование технологии в соответствии с конкурентными преимуществами.                                                                                                                                                                        |

Таким образом, основным преимуществом проекта, которое необходимо развивать, является использование более дешевого сырья и добавок, которые обеспечивают технические характеристики пропанта на уровне конкурентных разработок. Это позволит уменьшить угрозу со стороны более технологически оснащенных предприятий за счет оптимизации составов и постепенного совершенствования технологий.

## 5.2 Инициация проекта

### 5.2.1 Цели и результат проекта

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 5.4. Цели и результаты проекта представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.4 – Заинтересованные стороны проекта

| <b>Заинтересованные стороны проекта</b> | <b>Ожидания заинтересованных сторон</b>                                                     |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кафедра ТСН                             | Разработка наиболее прочных пропантов, тем же временем сохранить низкую насыпную плотность. |

Таблица 5.5 – Цели и результат проекта

|                                      |                                                                                                                                                                |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Цели проекта:                        | Разработка наиболее прочных пропантов, тем же временем сохранить низкую насыпную плотность.                                                                    |
| Ожидаемые результаты проекта:        | Разработка прототипа материала керамического пропанта с использованием более дешевого сырья                                                                    |
| Критерии приемки результата проекта: | Соответствие свойств прототипа материала указанным требованиям к материалам для пропантов                                                                      |
| Требования к результату проекта:     | Температура обжига 1250 – 1350 °С<br>Прочность на сжатие не менее 100 МПа<br>Средняя плотность не более 2,5 г/см <sup>3</sup><br>Водопоглощение не более 0,5 % |

### **5.2.2 Организационная структура проекта**

В данном разделе необходимо решить определенные вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте.

Таблица 5.6 – Рабочая группа проекта

| №<br>п/п | ФИО,<br>основное место работы,<br>должность                          | Роль в проекте            | Функции                                                                                | Трудо-<br>затраты,<br>час. |
|----------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 1        | Вакалова Т.В., НИ ТПУ,<br>ИШНПТ,<br>НОЦ Н.М. Кижнера,<br>профессор   | Руководитель              | Координирует<br>деятельность<br>участников<br>проекта;<br>постановка целей и<br>задач. | 76                         |
| 2        | Черникова Д.В., НИ ТПУ,<br>ИШНПТ,<br>НОЦ Н.М. Кижнера,<br>магистрант | Исполнитель по<br>проекту | Подготовка<br>материала к<br>испытаниям;<br>проведение<br>теоретических<br>расчетов.   | 618                        |
| ИТОГО:   |                                                                      |                           |                                                                                        | 694                        |

Трудозатраты были рассчитаны на основании следующих данных: проект выполняется 6 месяцев, руководитель проекта принимает участие 2 раза в неделю на протяжении 3 часов, исполнители работают в среднем 5 дней в неделю по 6 часов.

### 5.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках проекта.

Таблица 5.7 – Ограничения проекта

| Фактор                                     | Ограничения/допущения             |
|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| Бюджет проекта                             | 411091,7                          |
| Источник финансирования                    | НИ ТПУ                            |
| Сроки проекта:                             | 17.12.2018 - 17.05.2019           |
| Дата утверждения плана управления проектом | 1.10.2018                         |
| Дата завершения проекта                    | 17.05.2019                        |
| Прочие ограничения и допущения*            | Время использования оборудования. |

### 5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта (таблица 5.8).

Таблица 5.8 –Календарный план проекта

| Код работы (из ИСР) | Название                                                                | Длительность, дни | Дата начала работ | Дата окончания работ | Состав участников (ФИО ответственных исполнителей) |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------------------------------------|
| 1                   | Выбор направления исследования                                          | 3                 | 17.12.18          | 20.12.18             | Вакалова Т.В                                       |
| 2                   | Постановка целей и задач                                                | 3                 | 21.12.18          | 24.12.18             |                                                    |
| 3                   | Подбор и изучение материалов                                            | 5                 | 25.12.18          | 30.12.18             | Черникова Д.В.                                     |
| 4                   | Получение опытных образцов и литературный обзор                         | 56                | 14.01.19          | 11.03.19             |                                                    |
| 5                   | Обжиг                                                                   | 14                | 12.03.19          | 26.03.19             | Вакалова Т.В.                                      |
| 6                   | Испытания опытных образцов                                              | 7                 | 27.03.19          | 3.04.19              | Черникова Д.В.                                     |
| 7                   | Расчеты                                                                 | 4                 | 4.04.19           | 8.04.19              |                                                    |
| 8                   | Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями | 24                | 9.04.19           | 6.05.19              |                                                    |
| 9                   | Оценка полученных результатов                                           | 14                | 7.05.19           | 17.05.19             | Вакалова Т.В.<br>Черникова Д.В.                    |

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Таблица 5.9 – Календарный план-график проведения НИОКР

| Код<br>работы<br>(из ИСР) | Вид работ                                                                        | Исполнитель  | Т <sub>к</sub> ,<br>дн. | Продолжительность выполнения работ |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------|------------------------------------|---|---|--------|---|---|---------|---|---|------|---|---|--------|---|---|-----|---|---|
|                           |                                                                                  |              |                         | декабрь                            |   |   | январь |   |   | февраль |   |   | март |   |   | апрель |   |   | май |   |   |
|                           |                                                                                  |              |                         | 1                                  | 2 | 3 | 1      | 2 | 3 | 1       | 2 | 3 | 1    | 2 | 3 | 1      | 2 | 3 | 1   | 2 | 3 |
| 1                         | Выбор направления исследования                                                   | Руководитель | 3                       |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
| 2                         | Постановка целей и задач                                                         | Руководитель | 3                       |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
| 3                         | Подбор и изучение материалов                                                     | Магистрант   | 5                       |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
| 4                         | Получение опытных образцов и литературный обзор                                  | Магистрант   | 56                      |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
| 5                         | Обжиг                                                                            | Руководитель | 14                      |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
| 6                         | Испытания опытных образцов                                                       | Магистрант   | 7                       |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
| 7                         | Расчет и сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями | Магистрант   | 28                      |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
| 8                         | Оценка полученных результатов                                                    | Руководитель | 14                      |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |
|                           |                                                                                  | Магистрант   |                         |                                    |   |   |        |   |   |         |   |   |      |   |   |        |   |   |     |   |   |

|              |          |
|--------------|----------|
| Руководитель | Бакалавр |
|              |          |

#### **5.4 Бюджет научного исследования**

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Группировка затрат по статьям

| Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты | Амортизация на специальное оборудование | Основная заработная плата | Отчисления на социальные нужды | Затраты на электроэнергию | Итого плановая себестоимость |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 482,04                                             | 8316,6                                  | 245220,9                  | 81943,52                       | 2883,88                   | 338846,94                    |

##### **5.4.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты**

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. Результаты по данной статье приведены в таблице (таблица 5.10).

Таблица 5.10 – Сырье, материалы, комплектующие изделия

| Наименование                               | Единица измерения | Кол-во | Цена за единицу, руб. | Сумма, руб. |
|--------------------------------------------|-------------------|--------|-----------------------|-------------|
| Связка                                     | л                 | 2      | 120                   | 240         |
| Серпентинит Орско-Халиловский              | кг                | 3      | 14                    | 42          |
| Форстерит                                  | кг                | 3      | 11                    | 33          |
| Глина НК-5                                 | кг                | 3      | 15                    | 45          |
| Спекающие добавки                          | кг                | 3      | 36                    | 108         |
| Всего за материалы                         |                   |        |                       | 468         |
| Транспортно-заготовительные расходы (3-5%) |                   |        |                       | 14,04       |
| Итого по статье $C_m$                      |                   |        |                       | 482,04      |

#### 5.4.2 Специальное оборудование для экспериментальных работ

В эту статью включаются затраты на оборудование, его амортизацию и потребление электроэнергии (таблица 5.11).

Таблица 5.11 –Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

| № п/п                  | Наименование оборудования                            | Ко л-во ед. | Срок службы оборудов ания | Время исполь-зования, год | Цена оборудования, тыс.руб | Амортизация |
|------------------------|------------------------------------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|
| 1.                     | Дифрактометр рентгеновский общего назначения Дрон-3М | 1           | 10                        | 0,1                       | 85000                      | 850,0       |
| 2.                     | Шаровая мельница                                     | 1           | 8                         | 0,1                       | 100000                     | 1250,0      |
| 3.                     | Весы                                                 | 1           | 20                        | 0,3                       | 60000                      | 100,0       |
| 4.                     | Пресс гидравлический                                 | 1           | 10                        | 0,3                       | 150000                     | 5000,0      |
| 5.                     | Печь камерная                                        | 1           | 6                         | 0,1                       | 70000                      | 1116,6      |
| ИТОГО                  |                                                      |             |                           |                           |                            | 8316,6      |
| Затраты электроэнергии |                                                      |             |                           |                           |                            | 2883,88     |
| Итого по статье        |                                                      |             |                           |                           |                            | 11200,48    |

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле 5.3.

$$C = W \cdot t \cdot P, \quad (5.3)$$

где  $W$ – мощность электроприбора, кВт;

$t$ – время использования оборудования, час;

$P$  – стоимость электроэнергии, (3,67 руб/кВт).

$$C_1 = 3,5 \cdot 6 \cdot 3,67 = 77,07 \text{ руб};$$

$$C_2 = 2,2 \cdot 7,6 \cdot 3,67 = 613,62 \text{ руб};$$

$$C_3 = 0,4 \cdot 24 \cdot 3,67 = 35,23 \text{ руб};$$

$$C_4 = 3,5 \cdot 24 \cdot 3,67 = 308,28 \text{ руб};$$

$$C_5 = 3,5 \cdot 168 \cdot 3,67 = 1849,68 \text{ руб};$$

#### 5.4.3 Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада.

Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) рассчитывается по формуле 5.4.

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (5.4)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата одного работника;

$Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле 5.5.

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (5.5)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (247 дней в 2019 году).

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле 5.6.

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_d) \cdot k_p, \quad (5.6)$$

где  $Z_{мс}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{np}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (30% от  $Z_{мс}$ );

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

$k_p$  – районный коэффициент, для Томска равный 1,3.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Расчет основной заработной платы

| Категория                | $Z_{мс}$ ,<br>руб. | $k_d$ | $k_p$ | $Z_m$ ,<br>руб. | $Z_{дн}$ ,<br>руб. | $T_p$ ,<br>раб. дн. | $Z_{осн}$ ,<br>руб. |
|--------------------------|--------------------|-------|-------|-----------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Руководитель (профессор) |                    |       |       |                 |                    |                     |                     |
| ППСЗ                     | 36000              | 0,3   | 1,3   | 74880           | 3152,84            | 50                  | 157642              |
| Магистрант               |                    |       |       |                 |                    |                     |                     |
| ППС1                     | 10000              | 0,3   | 1,3   | 20800           | 875,79             | 100                 | 87578,9             |

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Общая заработная плата исполнителей

| Исполнитель  | $Z_{осн}$ , руб. | $Z_{доп}$ , руб. | $Z_{зп}$ , руб. |
|--------------|------------------|------------------|-----------------|
| Руководитель | 157642           | 18917,04         | 176559,04       |
| Магистрант   | 87578,9          | 10509,47         | 98088,37        |

#### 5.4.4 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов, их величина определяется по формуле 5.7.

$$C_{накл} = k_{накл} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (5.7)$$

где  $k_{накл}$  – коэффициент накладных расходов.

Величину коэффициента накладных расходов допускается взять в размере 16%. Таким образом, накладные расходы на данные НТИ составляют 43943,59 руб.

#### 5.4.5 Отчисления на социальные нужды

Отчисления на социальные нужды. В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина этих отчислений определяется по формуле 5.8.

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (5.8)$$

где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

На 2019 г. установлен размер страховых взносов равный 30,2%.

Руководитель:  $0,302 \cdot 176559,04 = 52320,83 \text{руб.}$

Магистрант:  $0,302 \cdot 98088,37 = 29622,69 \text{руб.}$

### ***5.5 Заключение по разделу***

В данном разделе проанализировали все плюсы и минусы данной работы, с точки зрения экономической части. Сформулировали цели и ожидаемые результаты. С точки зрения ресурсоэффективности, данное исследование является выгодным и конкурентоспособным по сравнению с существующими технологиями, эксперимент является выгодным, так как расход сырья и электроэнергии не значителен.

Конкурентоспособность разрабатываемого продукта – пропанта – обусловлена его низкой ценой при том же уровне технических критериев, что и у конкурентов. Это преимущество достигается за счет использования более доступного сырья, а также оптимизации состава пропантов.

Рассчитали для оборудования амортизацию, заработную плату исполнителей и отчисления на социальные нужды. Общий бюджет НИИ составил 717294 руб., из них материально-технических затрат – 537263 руб., человеческих – 180031 руб.

## Приложение А

### Раздел 2

#### Литературный обзор

Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и изделий на их основе

Студент:

| Группа | ФИО                          | Подпись | Дата |
|--------|------------------------------|---------|------|
| 4ГМ72  | Черникова Дарья Владимировна |         |      |

Консультант школы отделения (НОЦ) \_\_\_\_\_ (аббревиатура школы, отделения (НОЦ)) \_\_\_\_\_ :

| Должность | ФИО | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|-----------|-----|---------------------------|---------|------|
|           |     |                           |         |      |

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы \_\_\_\_\_ (аббревиатура отделения (НОЦ) школы) \_\_\_\_\_ :

| Должность       | ФИО           | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|-----------------|---------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент ОИЯ ШБИП | Аксёнова Н.В. | к.ф.н.                    |         |      |

## A.1 LITERATURE REVIEW

### *A.1.1 Determination of proppants*

Proppant (propping agent) – granular material designed to keep an induced hydraulic fracture open, during or following a fracturing treatment. Hydraulic fracturing is the most effective among other methods [1]. It is the suitable method for enhanced recovery in poorly permeable formations.

Hydraulic fracturing consists of three main stages:

1. Pumping fluid into the well. It causes to rock cracking in the borehole because hydraulic pressure more than total pressure of rock formation.
2. Pumping suspension into the well. Suspension consists of proppants and hydraulic cracking fluid. It widens and fills cracks.
3. Removing the hydraulic cracking fluid from the well.

Hydraulic fracturing is a technology that allows to effectively extract oil and increase the economic performance of the enterprise [2]. During the life of the well, it can be fractured several times. However, in some cases this may lead to unforeseen consequences, destruction of the reservoir, and water flooding of the well.

Ceramic proppants is bulk material which consists of spheroidal particles sized to a few millimeters [3]. Each particle is actually ceramic granule which obtained by calcination at high temperature. It characterized by high compressive strength because of sintering process – consolidation of crystalline microcrystals.

The field of proppant usage is determined by different parameters of the well: well depth, temperature and pressure inside the well, watering, oil and gas saturation [4]. However, the most important parameter which determines the required level of mechanical strength of proppant is the depth of well.

The conditions of the well determine the basic functional properties of proppants, which must withstand high pressures, resist the corrosive action acid gases and saline solutions, as well as ensure the maximum speed of movement of the extracted oil through the proppant pack. Nowadays, proppants made from magnesium silicate raw materials occupy a big part of market. This is due to the cheapness and

availability of raw materials, as well as the fact that they are not inferior in basic performance characteristics (granulometric composition, sphericity, roundness, resistance to crushing, density, permeability, solubility in acids and dustiness) [5].

### ***A.1.2 Function and characteristics of proppants***

#### ***A.1.2.1 Proppants classification***

Nowadays, the most proppants are:

- 1) sands (quartz sand, sand with polymeric coatings);
- 2) ceramicproppants.

Quartz sand is suitable for almost all types of well. Its advantages: low cost and availability. However, the permeability of sandy proppants is quite low due to the size and morphology of its particles, which form a denser package than other types of proppants. Also it has relatively low mechanical strength.

Ceramic proppants, unlike quartz sands, have a higher compressive strength. Also, the ceramic proppants, when destroyed, are broken down into a small amount of large fragments, which make it possible to maintain acceptable permeability. However, this type of proppants has a high cost. So, it is very actual to make a research in field of ceramic proppants technology with aim to reduce their cost.

#### ***A.1.2.2 Properties of proppants***

The most important characteristics of proppants include such indicators as: strength, grain size, sphericity and roundness, density and porosity of granules, solubility in a mixture of acids.

Size of proppants granules. Permeability increases with increasing of proppants size, however, proppants with very high size move along the crack with difficulties. Also, big proppants have a lower compressive strength. Thus, the most common types of proppants are proppants with granule sizes 12/20, 16/20, 16/30, 20/40.

The sphericity and the roundness of the proppant shows how close the granule is to the ideal sphere shape. At high loads, high values of roundness and sphericity provide high indices of porosity and permeability of the layer of proppants. Also, at

high loads, granules of a more regular spherical shape will provide a more uniform load in the layer of proppants.

The proppants should have a low density, because this ensures their easy transportation through the well. Also because of usage of acids during the hydraulic cracking proppants should have a high chemical inertness.

### ***A.1.3 Raw materials for ceramic proppants***

The advantages of magnesium silicates proppants are their low cost and availability of raw materials. Natural serpentinites and olivinites consists the isomorphic iron (about 8.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) as purity. During the preparation of the initial components of the mixture in order to remove water in form of  $\text{OH}^-$  from crystal lattice and stabilize the phase composition, natural serpentinites and olivinites are calcined at a temperature of 900 - 1100 °C. During heat treatment, oxidation of  $\text{FeO}$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  occurs.

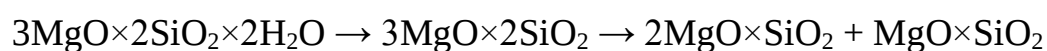
Since  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) has magnetic properties, its preservation in the composition of the material during subsequent technological operations allows to impart magnetic properties to the final good. Since during grinding and molding of the charge, there is no significant change in the valence of iron, sintering products should be fired at temperatures below the inversion temperature  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  in oxidizing roasting and below the inversion temperature  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO}$  in reducing roasting [10].

The technology of magnesia silicate proppants in general has little to do with the technology of forsterite and enstatite electric ceramics: in the latter case, high-purity talc from the Onotskoe or Alguyskoe deposits with a minimum content of magnetic impurities, including iron oxide, is usually used. Also for this type of ceramics, a characteristic feature is the presence of a glass phase in the  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system in order to improve the sintering behavior of ceramics and improve its electrical and physical properties.

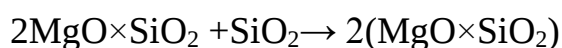
The technology of magnesia-silicate proppants has a greater similarity with the technology of magnesia-silicate forsterite refractories [15]. The difference in technology of magnesia-silicate proppants from the technology of forsterite

refractories are softer requirements for raw materials on the chemical composition and the allowable amount of impurities. The second distinguishing feature is that for proppants the end target phase is enstatite, since forsterite is sintering satisfactorily at higher temperatures, which will increase the cost of proppants.

Therefore, for magnesia-silicate proppants, the most suitable type of raw materials are serpentinite rocks composed of minerals of the serpentine group  $3\text{MgO} \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  and various impurities. During the calcination of serpentinite rocks, the processes of thermal dissociation of serpentine proceed with the formation of first meta-serpentine, and then a mixture of forsterite and enstatite:



To convert forsterite to enstatite, silica is added to the initial mixture, which reacts with magnesium orthosilicate by the reaction:



During calcination, some impurity substances act as fluids, either due to the formation of low-melting eutectics or due to their relatively low melting temperature. This leads to the formation of X-Ray amorphous glass phase, which promotes the sintering of the material and gives it the necessary mechanical strength, since the sintering of enstatite without the participation of the liquid phase takes place at a sufficiently high temperature.

According to [16 - 18], the majority of magnesia-silicate proppants do not have satisfactory mechanical properties, which is reflected in the fact that a significant portion of ceramic granules during their operation produce large amounts of dust during destruction, which makes it difficult to work with hydraulic fracturing. In these works, it was noted that the positive effect is achieved by increasing the strength of the surface layers or imparting the required tribological properties to the surfaces of ceramic granules by coating them with special polymer compositions that reduce the coefficient of friction between the granules, making them more “smooth”, which reduces the amount of destroyed particles when they are injected into the interlayer space.

In [19], it is noted that a similar effect can be achieved by introducing fluxes into the initial mixture, i.e. sintering additives that contribute to the formation of the melt during firing. With proper selection of such additives, high mechanical properties of proppants are achieved due to more intensive sintering and the required state of the surface of the granules due to the formation of a glass phase.

Quite a lot of attention is paid to sintering additives in the technology of magnesia-silicate proppants, since their rational choice and optimization of their quantity for introduction into the charge allows to obtain better materials at low temperatures, as well as to control their phase composition and properties. In the technology of proppants, the question of sintering additives selection is quite acute, since they must meet the following technical and economic requirements [20 - 23]:

- 1) Should be introduced into the mixture in a sufficiently small amount in order to avoid a significant increase in the cost of the already expensive ceramic proppants.
- 2) Supplements should be of moderate value.

It should be noted that, in general, sintering additives in ceramics technology can have a different effect on the processes occurring during the firing of the material. Promising are those additives that not only contribute to the formation of the melt itself, but also change its properties, affecting the properties of the glass phase, as well as the nature of the crystalline phases of ceramics. That is, additives should have a mineralizing effect on the components of the system.

Generalized information on the effect of mineralizers on the processes occurring during the firing of ceramics is given in [24 - 26]. In the first approximation, mineralizers can be divided into two large groups:

- 1) Substances that form chemical compounds with the matrix. Often their action is due to the formation of the reaction product at the grain boundaries, which prevents the processes of uncontrolled crystallization.
- 2) Fusible substances that are not soluble in the matrix and do not enter into chemical interaction with it, but are themselves significantly dissolving the substance of the matrix. Their action is due to the increase in the degree of contact between the reacting particles due to the formation of a melt.

However, the above classification is rather rough and does not include many specific interactions of microadditives with the main components of the system. In [27], the effect of mineralizers is considered as a complex process occurring differently at different stages of heat treatment:

1. In the temperature range below the start of melting;
2. In the range of melting points;
3. During the recrystallization period in which the liquid phase participates.

At the same time, a wide variety of methods for the action of mineralizers on reactions between solids are distinguished. According to [24 - 27], mineralizers can be divided into three groups, affecting:

1. The formation of crystallization centers;
2. The rate of crystallization;
3. On the crystal lattice of a solid.

The activating effect of the added mineralizer additives may also be related to the structure of the silicate melt. Changes in the properties of the liquid phase with the introduction of mineralizing additives into it due to their dissolution, thus forming either a homogeneous liquid, or, in the case of excess solubility, a heterogeneous system. That is, mineralizers have a significant impact on the crystal lattice of the sintered material, and on the properties of the liquid phase.

Thus, the general effect of the mineralizer in the sintering process is that in the process of melting it acts on the crystalline structure of the material, bringing it into an active state. The presence in the reaction mixture of a substance that forms a more or less low-melting mixture with one or several components of the mixture, increases the contact area between the reactants, the diffusion rate, and the whole process.

It is noted [27] that in order to intensify the course of many reactions in the solid phase, the content of mineralizing additives is in the range of 1–3% of the total mass of the mixture. A necessary condition for the rapid flow of heterophase "ceramic" processes is not only a certain optimal amount of the liquid phase (an excessive amount of mineralizer leads to a decrease in the reaction rate in the solid phase), but also complete wetting and solubility of the solid phase.

The sintering process with the participation of the mineralizer can be divided into the following stages [27]:

1. Education due to low viscosity melt mineralizers. As a result, the surface tension forces of the liquid phase contribute to the tight packing of particles, filling the gaps between them.

2. The dissolution of the surface areas of the grains in contact with the liquid phase, and the secondary crystallization of the solid phase, which leads to an increase in its density.

3. Formation of a rigid skeleton from grains of a solid phase as a result of recrystallization processes and grain growth of a solid phase. The effectiveness of the action of mineralizers is achieved if the amount of the liquid phase is sufficient to fill the gaps between solid particles.

In general, the selection of a mineralizing additive should be based on a number of specific criteria, among which the following are particularly prominent [27]:

1. The mineralizer should be such that, if possible, to ensure the crystallization of the additive after cooling.

2. The additive must have a minimum temperature for the appearance of the liquid phase in a multicomponent system.

The most favorable additive in electrical insulating steatite ceramics is barium oxide, which is due to its complex and versatile effect on the material [12]. In the first place, BaO acts as a flux, but forms a rather viscous silicate melt, which contributes to the expansion of the sintered state interval. On the other hand, barium oxide, occupying the position of magnesium in the structure of enstatite, breaks the pyroxene chains into finite segments of small size, which leads to the dispersion of crystals of the solid phase. The cumulative effect of the above factors additionally leads to an acceleration of the transition of proto-enstatitis to clinoenstatitis, which allows eliminating the effect of the aging of steatite ceramics.

The patent [28] indicates the composition of the complex additive consisting of brucite, colemanite, sodium silicofluoride and fayalite, the total content of which is about 0.4–3.0% of the mass of the mixture based on serpentinite or dunite, which

allows reducing the calcining temperature of materials to 1150 - 1220 ° C. In [29] indicated the addition of sodium silicofluoride and colemanite in an amount of 0.12 - 0.6% by weight of the mixture.

## A.2 METHODS OF RESEARCH OF THE MAIN CHARACTERISTICS OF RAW MATERIALS AND CERAMICS

### A.2.1 X-Ray diffraction analysis

Method is based on X-Ray usage, X-Ray has electromagnetic waves with wavelength from 0.1 to 100 Å [18]. Wavelength of X-Ray correlates with the distance between atoms rows in the crystal structure of solids and, that is why, crystal lattice could be considered as diffraction grating for electromagnetic waves. The base of the method is analysis of diffraction pattern obtained by the reflection of X-rays from atomic planes in crystalline solids structure.

The X-ray diffraction crystals analysis is based on the Wulff-Bragg equation (A.1), which is used to calculate the interplanar distances, which are actually individual characteristic of a particular crystal lattice.

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda, \quad (\text{A.1})$$

Where  $d$  is interplanar distance, Å;

$\theta$  is X-Ray beam angle, °;

$\lambda$  is X-Ray wavelength, Å;

$n$  is reflection order (1, 2, 3...).

The intensity of the X-Ray diffraction maximum, fitting with the certain interplanar distance, corresponds to the intensity of the reflected beam and its magnitude will be proportional to the concentration of the atoms which are on certain groups of atomic planes.

Powders were used to obtain X-ray diffraction patterns. The materials were ground in an agate mortar with an agate pestle before passing through sieve No. 0063.

The measurement was carried out using the DRON-3M equipped with X-ray tubes (BSV-24) with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation (wavelength 1.54056 Å). Analysis parameters: anode-cathode voltage of 35 kV at an anode current value of 25 mA, velocity was 4 degrees/min.

Identification of crystalline phases was carried out by comparing obtained interplanar distances and peak intensities with corresponding etalon values.

### ***A.2.2 Analysis of water absorption and heat-treated samples density***

Apparent density equals the mass of specimen divided by its volume including pores. Water absorption equals the mass of water, which is absorbed by porous surface of sample in the saturation point, divided by the mass of absolutely dried sample.

Analysis was carried out according to [19]. At least three samples were weighed on the technical scales accurate to 0.01. Boiling or vacuuming methods were used for water saturation of samples. Samples saturated by water are weighed on the hydrostatic scales in water and in air.

While weighing, samples are placed on the or fixed with a wire tape. To weigh saturated samples in the air, excess water with wet tissue is removed from its surface beforehand.

Apparent density was calculated with the accuracy of 0.001 g/cm<sup>3</sup>, water absorption is to 0.1 %. These values were calculated by equations (A.2) and (A.3) respectively.

$$B = \frac{m_1 - m}{m} 100\%; \quad (\text{A.2})$$

$$\rho = \frac{m\gamma_w}{m_1 - m_2}; \quad (\text{A.3})$$

where m is mass of dried sample, g;

$m_1$  is saturated sample weighed in air mass, g;

$m_2$  is saturated sample weighed in water mass, g;

$\gamma_w$  is density of water, g/cm<sup>3</sup>.

### ***A.2.3 Analysis of calcination shrinking***

During ceramic materials calcination there are different physical and chemical processes including processes of heat and mass transfer. These processes are provided new crystalline phases formation and ceramic materials volume changes. Change in specimen size during calcination is called calcination shrinking and it characterizes the quantitative degree of sintering. Calcination shrinkage is a useful value to estimate ceramic mass behavior during calcination technologically. It depends on different

defects which could appear in ceramic materials (cracks and other). Also knowledge of shrinkage allows defining different technological parameters of calcination (acceptable gradient of temperature, temperature increase rate etc.).

Calcination shrinkage measurement also allows determining raw materials size to obtain a ceramic good with strictly determined dimensions. Calcination shrinkage was fixed on disk-shaped samples and calculated with equation (A.4) [19].

$$\Delta l_{calc} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} 100\%, \quad (\text{A.4})$$

Where  $l_0$  is diameter of disk-shaped sample before calcination, cm;

$l_1$  is diameter of disk-shaped sample after calcination, cm.

With burning temperature increase, the shrinkage usually increases but only to a certain limit after which it stops. In some cases, specimens may increase in size as a result of the gas release that occurs at high temperatures (which is actually higher than sintering temperature). The fire shrinkage is usually combined with sintering properties of the studied ceramic masses estimation.

#### ***A.2.4 Compressive strength analysis***

The main idea is to fix maximal compressive forces specimens which they are able to bear without destroying. Cylindrical specimens calcined at different temperatures were used in this analysis [19]. Cross-sectional area samples were measured by calipers.

Specimen is placed in the center of low plate and pressed down by top plate which must fit snugly over the entire top face of the sample. Mechanical stress increased continuously and uniformly. Maximum value on the gauge is fixed. Compressive strength is measured in MPa and calculated with equation (A.5).

$$\sigma_{comp} = k \frac{P}{S}, \quad (\text{A.5})$$

Where  $P$  is the force at which the specimen is destroyed, kgf;

$S$  is specimen cross-sectional area, cm<sup>2</sup>;

$k$  is conversion factor from kgf/cm<sup>2</sup> to MPa, equal to 0.098.