

На правах рукописи



Решетова Антонина Александровна

**Керамические пропанты на основе
природного алюмосиликатного сырья**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск 2009 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета.

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Вакалова Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,

Заслуженный деятель

науки и техники РФ, профессор

Бердов Геннадий Ильич

доктор технических наук, профессор

Шильцина Антонида Даниловна

Ведущая организация:

ОАО «Восточный институт огнеупоров»

Защита состоится – **22 декабря 2009 г. в 14³⁰ час.** на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050 г., Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117. Тел.- 8(3822)563-169, факс - 8(3822)564-320

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан **20 ноября 2009 г.**

Ученый секретарь

Совета по защите докторских

и кандидатских диссертаций,

кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

Актуальность темы

Важным направлением расширения современных областей применения алюмосиликатных керамических материалов является использование их в качестве расклинивающих агентов (керамических пропантов) при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта (ГРП). Условия службы определяют основные функциональные свойства пропантов, которые должны выдерживать высокие пластовые давления и противостоять коррозирующему действию агрессивной среды (кислых газов, солевых растворов).

Особенностью керамических алюмосиликатных пропантов на основе каолинов и огнеупорных глин является их относительно невысокая прочность, что обуславливает необходимость изыскания путей улучшения механических свойств высокоплотных керамических изделий системы $Al_2O_3 - SiO_2$.

Практика использования алюмосиликатных пропантов свидетельствует о том, что основными причинами их невысокой прочности являются наличие в них стекловидной фазы и недостаточно плотная упаковка материала в гранулах. Поэтому основными направлениями получения высокопрочных керамических пропантов являются повышение в материале содержания кристаллических фаз, снижение содержания стеклообразующих компонентов, приобретение материалом таких свойств, которые обеспечивали бы максимально плотную укладку зерен при гранулировании и минимальную пористость гранулированного материала после обжига.

В настоящее время на территории России практически нет широкомаштабного производства керамических пропантов (за исключением Боровичского комбината огнеупоров, Новгородская область, ООО «Форэс», Свердловская обл., ЗАО «Трехгорный керамический завод», Челябинская обл.; ЗАО «Южноуральский завод строительной керамики», Челябинская обл.), в связи с чем большинство отечественных предприятий нефтегазодобывающей отрасли вынуждены закупать такого рода продукцию за рубежом. Поэтому разработка составов и технологии керамических пропантов из природного алюмосиликатного сырья актуальна.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках г/б работы 1.29.09 «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур», договора о научно-техническом сотрудничестве с ЗАО «Стройкерамика», г. Южноуральск (2007-2008 г.г.), программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2008-2009 г.г.), гранта Томского политехнического университета (2009 г.).

Объект исследования – алюмосиликатная керамика из огнеупорного глинистого сырья.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств керамических пропантов из огнеупорных глин.

Цель работы - Разработка составов и технологии легких и прочных керамических алюмосиликатных пропантов.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- обобщение накопленного экспериментального материала в области использования огнеупорного глинистого сырья в технологии алюмосиликатной керамики;
- исследование и анализ взаимосвязи особенностей химико-минералогического состава и технологических свойств огнеупорного глинистого сырья Урало-Сибирского региона;
- определение параметров оценки пригодности и физико-химических принципов использования глинистого и другого силикатного сырья для получения алюмосиликатной керамики различных областей применения;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава высокопрочных алюмосиликатных материалов;
- разработка составов и технологии высокопрочных керамических материалов на основе природного сырья с использованием модифицирующих добавок;
- разработка эффективных технологических схем получения высококачественных алюмосиликатных керамических пропантов из отечественного сырья.

Научная новизна

1. Установлены физико-химические *параметры оценки пригодности* огнеупорного глинистого сырья для получения керамических алюмосиликатных пропантов, к которым относятся минералогический (содержание каолинита не менее 65 мас. %, содержание свободного кварца не более 15 мас. %), химический (содержание Al_2O_3 в прокаленном состоянии не менее 35 мас. %, предпочтительно 40 – 45 мас. %, содержание щелочных оксидов - не более 1,2 %) составы, а также поведение в обжиге (прочность на сжатие в спеченном состоянии – не менее 70 МПа).

2. Установлено, что *активация процесса спекания* огнеупорного глинистого сырья обеспечивается как использованием добавок оксидов 3d- переходных элементов (Fe_2O_3 и MnO_2) в количестве 2 – 5 мас. % за счет образования дефектных твердых растворов с муллитом по механизму изовалентного замещения, так и флюсующих добавок щелочных и щелочноземельных оксидов (Na_2O , CaO , MgO) в количестве 2 мас. % за счет регулирования реологических свойств силикатных расплавов.

3. Установлено, что *предварительная термическая подготовка* огнеупорного глинистого сырья в температурном интервале 850 – 1100 °С в 1,5 - 2 раза усиливает активирующее действие минерализующих добавок на процесс спекания алюмосиликатного керамического материала. Предложен коэффициент термической активности добавок-минерализаторов и установлен ряд активности действия минерализаторов на упрочнение керамического материала в зависимости от температурных условий подготовки глинистого сырья и обжига гранулированного материала.

4. Предложена в системе R - Al_2O_3 - SiO_2 *область составов* огнеупорного глинистого сырья и его композиций с природными и техногенными компонентами для получения алюмосиликатных пропантов. В частности, для получения *легких пропантов* с насыпной плотностью 1,47 - 1,50 г/см³, выдерживающих разрушающие давления до 52 МПа, содержание SiO_2 должно быть в пределах

55 – 60 %, Al_2O_3 – 35-38 %, Fe_2O_3 – 5-10 %; *легких пропантов* с насыпной плотностью 1,52 - 1,57 г/см³, выдерживающих разрушающие давления до 52 - 70 МПа, содержание SiO_2 – 52-55 %, Al_2O_3 – 40-43 %, Fe_2O_3 – 4-14 %, *облегченных пропантов* с насыпной плотностью 1,62-1,65 г/см³, выдерживающих разрушающие давления до 70 МПа, содержание SiO_2 – 45-53 %, Al_2O_3 – 43-50 %, Fe_2O_3 – 10-12 %.

Практическая ценность работы

Разработаны составы и предложены технологические режимы получения высокопрочных пропантов на основе композиций огнеупорного глинистого сырья с природными (высокожелезистым глинистым бокситом, железной рудой) породами и техногенными (техническим глиноземом, пиритными огарками) компонентами, по свойствам, отвечающих требованиям, предъявляемым к высококачественным алюмосиликатным пропантам.

Установлено, что использование минерализующих и упрочняющих добавок позволяет получить при пониженных температурах обжига (1400–1450 °С) алюмосиликатные пропанты на основе огнеупорного глинистого сырья с насыпной плотностью 1,47-1,65 г/см³, способных выдерживать высокие пластовые давления сжатия (до 52 – 70 МПа).

Реализация результатов работы

Разработанная технология алюмосиликатных пропантов на основе кампановского и гавриловского каолинов прошла промышленную апробацию на ООО «Сибирский силикатный центр», г. Томск.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: IX, X Всероссийских научно-практических конференциях «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2008, 2009 гг.); XI, XII, XIII Международных научных симпозиумах им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2007 – 2009 гг.); XIV, XV Международных научно-практических конференциях «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2008, 2009 гг.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (г. Москва, 2007, 2009 гг.); Международном семинаре «Applied Particle Technology Proceedings» (г. Томск, 2008 г.); Международной конференции «Sino-Russia International Conference on Materials» (Китай, г. Шеньян, 2009 г).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 15 работах, включая 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 153 наименований и приложений. Работа изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 42 таблицы и 65 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Современные представления о физико-химических и технологических процессах формирования алюмосиликатной керамики на основе природного огнеупорного сырья*) рассматриваются вопросы состояния сырьевой базы огнеупорного глинистого сырья Урало-Сибирского региона, активации процессов структурообразования в керамических материалах на основе каолинов и огнеупорных глин, особенности процесса синтеза муллита из глинистого сырья, физико-химические основы получения керамических алюмосиликатных пропантов для нефтегазодобывающей отрасли.

Во второй главе (*Характеристика сырьевых материалов, методы и методология исследования*) при характеристике объектов исследования излагаются основные физико-химические и технологические свойства огнеупорного глинистого сырья Урало-Сибирского региона: каолина месторождения «Журавлиный Лог» Челябинской области, каолина Кампановского месторождения Красноярского края; каолина и высокожелезистых глинистых бокситов Гавриловского участка Барзасского месторождения Кемеровской области. За объект сравнения выбран высококачественный, широко применяемый в различных керамических технологиях каолин Просяновского месторождения (Украина). В качестве добавок, регулирующих свойства алюмосиликатных масс и изделий, рассматриваются природные алюмосиликатные (гавриловский глинистый боксит и диабазовый порфирит Васильевского месторождения Кемеровской области), природные и техногенные железистые (бакчарская железная руда и пиритные огарки) и высокоглиноземистые (технический глинозем) компоненты.

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования в исследуемых объектах при нагревании в работе применялись физико-химические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500 D, термоанализатор фирмы «Шимадзу» и дифференциально-сканирующий калориметр), ИК-спектроскопия (Nicolet 6700), оптическая и электронная микроскопия (SEM «НІТАСНІ S-570», РЭМ JSM-840 фирмы «Jeol») и др. Приводится и обосновывается структурно-методологическая схема исследований.

Третья глава (*Физико-химические процессы при термической обработке огнеупорного глинистого сырья и его композиций с другими компонентами*) посвящена вопросам исследования влияния структурно-минералогических особенностей огнеупорного глинистого сырья на процессы фазообразования в алюмосиликатных массах, активации процессов синтеза муллита и спекания муллитосодержащей керамики на основе композиций глинистого сырья с другими природными и техногенными компонентами.

По химическому составу (таблица 1) в зависимости от содержания Al_2O_3 в прокаленном состоянии просяновский, журавлиноложский и гавриловский

каолины относятся к группе высокоосновного глинистого сырья (содержание Al_2O_3 более 40 %). При этом обогащенные просяновский и журавлиноложский каолины, в отличие от гавриловского каолина-сырца, характеризуются низким содержанием красящих оксидов (до 1,5 мас. %). Обе пробы кампановского каолина – основное глинистое сырье со средним содержанием красящих (до 3,5 мас. %) и повышенным содержанием щелочных (до 2,5 мас. %) оксидов.

По данным рентгеновского анализа все пробы исследуемых каолинов представляют собой полиминеральную породу, тонкодисперсная (глинистая) часть которой представлена каолинитом различной степени упорядоченности структуры с примесями гидрослюда типа иллита. Грубодисперсная часть каолинов сложена, в основном, кварцем. В кампановском и гавриловском каолинах зафиксировано наличие гематита. Главным отличием гавриловского каолина-сырца от других исследуемых каолинов является наличие в минералогическом составе гидраргиллита (гиббсита), что обуславливает повышенные потери массы при прокаливании в его химическом составе (таблица 1).

Таблица 1 - Химический состав сырьевых компонентов

Вид сырья	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	$\Delta m_{\text{прк}}$
каолины:									
просяновский	46,51	37,79	0,64	0,67	0,45	сл.	0,65	0,22	13,07
журавлиноложский	47,25	36,44	0,21	1,01	0,80	0,20	0,73	0,29	13,06
гавриловский	35,75	36,71	4,72	4,32	0,44	2,39	0,17	0,05	15,46
кампановский-1*	49,76	33,04	0,87	1,80	0,18	0,18	1,24	-	12,93
кампановский-2**	53,72	30,98	0,71	1,73	0,16	0,17	1,96	-	10,57
гавриловский глинистый боксит	19,70	36,09	4,35	16,35	0,81	2,96	0,35	0,08	19,31
васильевский диабазовый порфирит	30,80	4,77	0,43	0,48	47,47	1,81	0,98	1,94	11,32
бакчарская железная руда	17,40	2,13	0,46	64,41	0,24	1,26	0,71	0,07	13,32
пиритные огарки	15,75	1,99	0,21	73,29	0,57	0,75	0,36	0,14	6,94

Примечание: *- продукт обогащения в рукавном фильтре, ** - продукт обогащения в батарейном циклоне

Сопоставление рентгеновских данных позволяет провести ранжирование каолинов по преобладающему содержанию и уменьшению степени кристалличности (по значению индекса упорядоченности структуры по Хинкли – ИУ) основного глинообразующего минерала (каолинита) в следующей последовательности: просяновский (ИУ-1,2) - гавриловский (ИУ-1,0) - журавлиноложский (ИУ-0,9) - кампановский-1 (ИУ-0,6) - кампановский-2 (ИУ-0,6).

О низкой степени упорядоченности каолинита кампановского каолина свидетельствует также диффузность полос поглощения при 1100 и 1035 cm^{-1} и неразрешимость двух средних полос поглощения каолинита в области валентных и деформационных колебаний гидроксильной воды при 3000–4000 cm^{-1} на ИК-спектрах каолинов, а также более раннее выделение гидроксильной воды

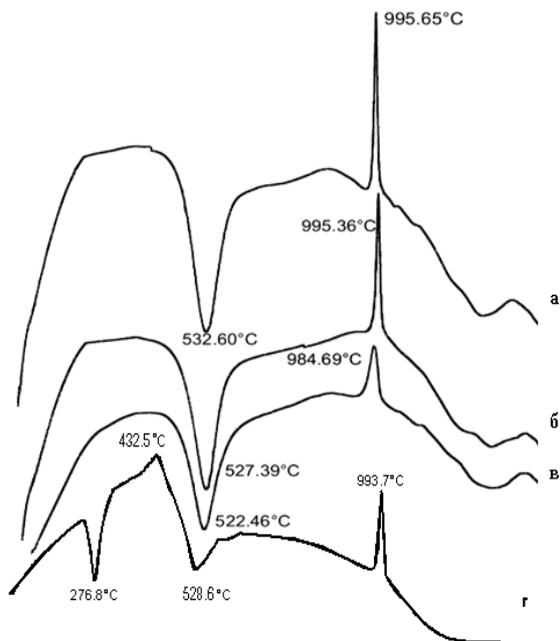


Рисунок 1 – Кривые ДТА просяновского (а), журавлиноложского (б), кампановского (в) и гавриловского (г) каолинов

при его термическом разложении (рисунок 1) по сравнению с хорошо окристаллизованным каолинитом просяновского, гавриловского и журавлиноложского каолинов. Кроме того, превышение интенсивности экзотермического эффекта на кривых ДТА просяновского и журавлиноложского каолинов в 2 – 3 раза по сравнению с кампановским каолином свидетельствует о более энергичном протекании в них процесса синтеза муллита.

Исследование поведения обогащенных каолинов в обжиге показало, что каолин кампановский-1 благодаря особенностям своего химико-минералогического состава спекается уже при температуре 1350 °С, просяновский – при температуре 1370 °С, в

то время как журавлиноложский, кампановский-2 и гавриловский каолины - только при температурах 1400 °С и более.

Сопоставление комплекса полученных данных позволило количественно оценить минералогический состав исследуемого глинистого сырья и провести сравнительный анализ его основных физико-химических и технологических свойств (таблица 2).

Предварительное практическое опробование исследуемых каолинов показало, что все четыре каолина по-разному проявляют себя в технологии алюмосиликатных пропантов. В частности, при применении просяновского каолина необходимая прочность гранул достигается при температуре обжига 1450 °С. Несколько меньшую прочность при этой же температуре показали пропанты на основе обеих проб обогащения кампановского каолина и гавриловского каолина-сырца, в то время как при использовании журавлиноложского каолина для обеспечения требуемых прочностных показателей необходимо повышение температуры обжига до 1500 °С.

Таким образом, основными физико-химическими параметрами оценки пригодности огнеупорного глинистого сырья для получения алюмосиликатных керамических пропантов являются минералогический (содержание каолинита не менее 65 мас. %, содержание свободного кварца не более 15 мас. %), химический (содержание Al_2O_3 в прокаленном состоянии не менее 35 мас. %, предпочтительно 40 – 45 мас. %, содержание щелочных оксидов - не более 1,2 %) составы, а также поведение в обжиге (прочность на сжатие в спеченном состоянии – не менее 70 МПа).

Для изыскания путей повышения прочности высокоплотных алюмосиликатных керамических материалов рассматривалась возможность улучшения

Таблица 2 – Характеристика химико-минералогического состава и поведения в обжиге исследуемых каолинов

Характеристика	Разновидность каолинов				
	просяновский	гавриловский	журавлиноложский	кампаповский-1	кампаповский-2
минералогический состав, мас. %:					
каолинит	95,5	65,5	91,9*	83,5	78,0
кварц	2,0	4,0	4,8	10,9	17,1
гиббсит	-	11,0	-	-	-
другие минералы	2,5	19,5	3,8	5,6	4,9
индекс упорядоченности	1,2	1,0	0,9	0,6	0,6
размер частиц, мкм	0,5 – 2	0,5-1	менее 1	0,5-1	не опр.
содержание оксидов в прокаленном состоянии, мас.%, в т.ч.:					
Al ₂ O ₃	43,5	43,4	41,9	37,9	34,6
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	1,5	10,7	1,4	3,1	2,7
K ₂ O+ Na ₂ O	1,0	0,3	1,2	1,4	2,2
температура полного спекания, °С	1370	>1400	1400	1350	1400
прочность на сжатие в спеченном состоянии, МПа	не опр.	не опр.	102,0	82,5	72,7

* - смесь каолинита и галлуазита

функциональных свойств керамических материалов системы (RO, R₂O, RO₂, R₂O₃) - Al₂O₃ - SiO₂ за счет активации процессов синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе природного огнеупорного сырья (журавлиноложского каолина) малыми добавками оксидов-минерализаторов (2 мас. % сверх 100 % в пересчете на оксид).

Основанием для выбора минерализующих добавок явился прогнозируемый характер их воздействия на процессы фазообразования и спекания алюмосиликатной керамики: а) *образование твердых растворов* (по механизму ионообменного замещения атомов алюминия на переходные металлы в октаэдрических позициях кристаллической решетки муллита вследствие близости ионных радиусов их катионов) – добавки оксидов 3d- переходных элементов (Ti, Mn, Fe) в виде оксидов и соединений: рутила TiO₂; железной руды (Fe₂O₃), марганцевого концентрата (MnO₂) и карбоната марганца Mn(CO₃)₂; б) *флюсующее действие и регулирование реологических свойств расплава* - добавки диоксида циркония ZrO₂ и соединений щелочных и щелочно-земельных оксидов K₂O, Na₂O, MgO и CaO - в виде бадделеита (ZrO₂), поташа (K₂CO₃), соды (Na₂CO₃), талька (3MgO·4SiO₂·H₂O), мела (CaCO₃); в) *комплексное флюсующее и минерализующее действие* - добавки легкоплавких реакционно активных фторсодержащих соединений – добавки CaF₂, и NaF.

Проведенные исследования позволили выявить высокую активность действия добавок оксидов железа и марганца (Fe₂O₃ и MnO₂), и добавок щелочных

и щелочноземельных оксидов (Na_2O и CaO) на процесс уплотнения и упрочнения обожженного каолина, а также установить оптимальные температуры обжига, при которых характерно наиболее активное действие каждого вида минерализатора на процесс синтеза и спекания алюмосиликатной керамики из глинистого сырья.

По эффективности влияния на спекание алюмосиликатной керамики в интервале температур 1400 – 1450 °С выбранные добавки можно расположить в следующий ряд: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO}$, т.е наиболее активное действие на процессы уплотнения и упрочнения керамической матрицы оказывают добавки оксидов 3d- переходных элементов, образующие дефектные твердые растворы с муллитом (Fe_2O_3 и MnO_2), в меньшей степени – добавки щелочных и щелочноземельных оксидов, регулирующие реологические свойства силикатных расплавов (Na_2O и CaO) (таблица 3).

Таблица 3– Характеристика влияния добавок-минерализаторов на процессы фазообразования и спекания журавлиноложского каолина при температуре обжига 1400-1450°С

Добавка	Свойства изделий					
	интенсивность рентгеновского рефлекса, имп/с				водопоглощение, %	прочность при сжатии, МПа
	муллит, d_{α}/n , нм			кристобалит (0,403 нм)		
	0,54 (101)	0,288 (002)	0,254 (060)			
<i>при температуре обжига 1400 °С</i>						
без добавки	12250	7182	11864	8594	1,1	105
оксид железа	12763	6580	8512	26069	0,4	158
диоксид марганца	12400	6423	9663	32767	3,9	120
оксид натрия	13050	6932	11416	0	2,1	80
оксид кальция	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,3	85
<i>при температуре обжига 1450 °С</i>						
без добавки	15200	6211	11544	14184	0,3	83
оксид железа	16347	6168	7975	20450	0,2	150
диоксид марганца	15734	6123	9663	29945	1,1	148
оксид натрия	14750	7394	12410	0	0,3	125
оксид кальция	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0,2	110

В частности, повышение прочности обожженного материала в присутствии марганец - и железоксидных добавок (при температуре обжига 1450 °С с 83 МПа до 148 и 150 МПа соответственно) обусловлено внедрением катионов Mn^{+4} (Mn^{+2}) и Fe^{+3} в решетку муллита и формированием дефектных твердых растворов марганца и железа в муллите (о чем косвенно свидетельствует уменьшение интенсивности дифракционных максимумов муллита, соответствующих значениям индексов плоскостей hkl (002) и (060), обеспечивающих активное спекание каолина с закономерным повышением прочностных характеристик продуктов обжига в указанном температурном интервале. Кроме того, обе эти добавки ускоряют процесс кристаллизации аморфного кремнезема, вы-

деляющегося из структуры каолинита в кристобалит, увеличение содержания и совершенствование структуры которого также благоприятно сказываются на прочности изделий.

В случае добавки оксида натрия на процессы фазообразования при нагреве каолина, установлено, что основное действие катионов натрия Na^+ и Ca^{+2} , по всей вероятности, сводится к регулированию вязкости расплава, образующегося в исходном сырье в интервале температур 1300 – 1450 °С. Это сопровождается созданием благоприятных условий для активации процессов растворения кристобалита и первичного муллита и перекристаллизации вторичного муллита за счет уменьшения высокотемпературной вязкости образующегося силикатного расплава, что приводит к повышению плотности и прочности изделий при температуре обжига 1450 °С с 83 МПа до 125 (в случае добавки Na_2O) и до 110 МПа (с добавкой CaO).

Проведенные исследования по интенсификации процесса спекания трудносжигающегося гавриловского каолина добавками природного сырья в количестве 10 - 30 мас. % (глинистого боксита того же месторождения и диабазового порфирита Васильевского месторождения), показали, что использование высокожелезистого глинистого боксита способствует более интенсивному спеканию гавриловского каолина, поскольку уже при температуре 1400 °С образцы спекаются до плотнопеченного состояния (с водопоглощением от 9 до 2 % соответственно) с увеличением прочности более чем в 1,5 раза.

Оптимальные условия спекающе-упрочняющего действия добавки диабазовой породы обеспечиваются при содержании добавки 10 – 30 мас. % и температуре обжига 1350 °С, что обусловлено, как и в случае с добавкой глинистого боксита, образованием реакционно-активного железисто-силикатного расплава в системе и, как следствие, повышением прочности материала в 1,5 – 2 раза при температуре обжига 1350 °С. Дальнейшее повышение температуры обжига с 1350 до 1400 °С композиций из гавриловского каолина с диабазовой породой приводит к резкому увеличению количества расплава за счет плавления полевошпатовой составляющей диабаза, падению прочностных показателей материала и, как результат, полному расплавлению образцов к температуре 1450 °С.

Таким образом, основными *физико-химическими принципами* использования огнеупорного глинистого сырья в технологии керамических пропантов является создание благоприятных условий для формирования механических свойств гранулированного материала за счет направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования, обеспечивающих формирование необходимой кристаллической фазы (в данном случае муллита и кристобалита) с максимально возможным выходом.

В четвертой главе (Пути и способы повышения качества плотнопеченной алюмосиликатной керамики из огнеупорных глин) рассматриваются вопросы отработки технологических параметров повышения прочности гранулированной алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья.

На практике это реализовалось двумя приемами: а) повышением плотности

исходной гранулы на стадии гранулирования путем отработки технологических параметров получения гранулированного материала, б) повышением прочности обожженного гранулированного материала за счет активации процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики.

В направлении повышения плотности гранулированного (вибробрикетированного) материала опробовалось пластифицирующее действие водных растворов органических связующих (0,05 - 1,0 %-ные растворы карбоксиметилцеллюлозы; 0,5 - 2,0 %-ные растворы метилцеллюлозы; 0,05 - 20,0 %-ные растворы лигносульфоната кальция) и водной глиняной суспензии (лигносульфонатного глиняного шликера плотностью 1,21 - 1,26 г/см³).

Установлено, что прочность брикетированных образцов зависит от вида связующего, количества связки и концентрации связующего в водном растворе.

Наиболее эффективное уплотняющее и упрочняющее действие проявили связующие компоненты в виде 15%-ого раствора лигносульфоната кальция (при влажности массы 22 - 24%) и лигносульфонатного глиняного шликера плотностью 1,20 г/см³ (при влажности массы 24 - 26%), обеспечивающие активацию процесса зародышеобразования гранулы, интенсификацию развития коагуляционных структур с пластифицирующими прослойками, способствующими снижению коэффициента трения между частицами и создающими более плотную упаковку частиц в грануле (образце).

Традиционно для получения плотного обожженного гранулированного материала в технологии алюмосиликатных пропантов применяется предварительная термообработка глинистого сырья (каолина или огнеупорной глины) для осуществления процесса дегидратации каолинита с разуплотняющим выделением гидроксильной воды в исходном сырье, а не в спекающем обжиге сформированной гранулы. Проведенные исследования по оценке влияния температуры предварительной подготовки алюмосиликатного сырья (при температуре 900 и 980 °С) на прочностные показатели брикетированных керамических материалов позволили предложить *коэффициент термического упрочнения* как количественный показатель целесообразности и эффективности проведения данной технологической операции и провести ранжирование каолинов по увеличению коэффициента термического упрочнения при температуре спекающего обжига 1450 °С (рисунок 2). Дифференцированное изменение коэффициента упрочнения образцов из исследуемых каолинов в зависимости от температуры их предварительной термообработки обусловлено не только степенью спекания образцов, но и их фазовым составом при температуре спекающего обжига. Выявлено, что на прочность изделий из исследуемых предварительно термообработанных каолинов в значительной степени влияет соотношение кристаллической и аморфной фаз. При этом основная ответственность за снижение термического упрочнения принадлежит количественному содержанию стеклофазы.

Далее проблема повышения прочности обожженного гранулированного алюмосиликатного материала решалась за счет *комплексного влияния* условий *термоподготовки* каолина при температурах 900, 980, 1100 °С и введения *минерализующих добавок* на процесс активации синтеза муллита и спекания алюмо-



Рисунок 2 – Влияние температуры предварительной подготовки каолина (900 и 980°С) на коэффициент термического упрочнения и фазовый состав изделий при температуре обжига 1450°С

силикатной керамики на основе журавлиноложского каолина (при температуре спекающего обжига в интервале температур 1300 - 1450°С).

В качестве минерализующих добавок использовались положительно зарекомендовавшие себя добавки оксидов железа Fe_2O_3 (в виде пиритных огарков) и марганца MnO_2 (в виде марганцевого концентрата) в количестве 2 и 5 мас. %; оксидов натрия Na_2O (в виде соды), кальция CaO (в виде мела), магния MgO (в виде каустического магнезита) и бора B_2O_3 (в виде

борной кислоты) в количестве 2 мас. % сверх 100 % (в пересчете на оксид).

В целом установлено, что все используемые добавки активируют процесс спекания каолина в выбранных температурных условиях проведения процесса.

Для количественной оценки активности действия минерализаторов на процесс упрочнения каолина при различной температуре его предварительной термообработки и спекающего обжига предложен коэффициент термической активности минерализатора, который определяется как отношение прочности образцов с добавкой минерализатора к прочности образцов без добавок при одинаковых температурах термической обработки и спекающего обжига.

По характеру действия добавок на процесс спекания и активность действия минерализатора предложен ряд термической активности для каждой группы минерализаторов в зависимости от температурных условий ведения процесса (рисунок 3, 4).

Полученные данные позволили определиться с оптимальными условиями проведения процесса активации спекания каолина для каждого вида минерализующей добавки.

В частности, в случае добавок оксидов 3d-переходных элементов (Mn, Fe), способных образовывать твердые растворы с муллитом наибольшую активность проявила добавка оксида железа Fe_2O_3 , причем как в общепринятом для всех добавок количестве 2 мас. %, так и в количестве 5 мас. %, обеспечивая увеличение прочностных характеристик в 1,7 (в количестве 2 мас.% при температуре подготовки 1100 °С и температуре спекающего обжига 1400 °С) – 1,9 раза (в количестве 5 мас. % при температуре подготовки 980 °С и темпера-

Температура термоподготовки каолина, °С	Добавки, способные образовывать твердых растворов	$T_{обж}$ изделий °С
980	2% Fe ₂ O ₃ 5% Fe ₂ O ₃	1400
1100	5% MnO ₂ 2% Fe ₂ O ₃	
Кoeffициент термической активности	1,13 1,32 1,34 1,4 1,65 1,71 1,89	
1100	5% MnO ₂ 2% MnO ₂ 5% Fe ₂ O ₃	1450

Рисунок 3 - Ряд термической активности добавок – минерализаторов, образующих твердые растворы с муллитом, на спекание и упрочнение каолина в зависимости от режима термической обработки сырья и композиций

в виде соды, наиболее эффективна при термообработке каолина при температуре 1100 °С и спекающего обжига изделий при температуре 1400 °С. Ее действие

Температура термоподготовки каолина, °С	Добавки, воздействующие на свойства расплава	$T_{обж}$ изделий °С
900	MgO + CaO MgO	1350
Кoeffициент термической активности	1,15 1,18 1,22 1,23 1,25 1,28 1,29 1,38 1,41 1,97	
900	Na ₂ O CaO MgO	1400
980	MgO B ₂ O ₃	
1100	CaO MgO + CaO Na ₂ O	

Рисунок 4 - Ряд термической активности добавок – минерализаторов, регулирующих свойства расплава, на спекание и упрочнение каолина в зависимости от от режима термической обработки сырья и композиций

изделий. Аналогично и для менее эффективной легкоплавкой добавки оксида бора.

туре спекающего обжига 1400 °С) (рисунок 3). Аналогичное действие проявляет добавка оксида марганца, хотя и менее эффективное, чем однотипная по действию добавка оксида железа.

Что касается добавок, флюсующих и регулирующих свойства расплава, то интенсивность их действия также определяется природой определяющего оксида (рисунок 4).

В частности добавка щелочного оксида натрия Na₂O, вводимого в виде соды, наиболее эффективна при термообработке каолина при температуре 1100 °С и спекающего обжига изделий при температуре 1400 °С. Ее действие сводится к понижению вязкости силикатного расплава, образующегося при обжиге каолина, главным образом, за счет плавления легкоплавких примесей. Это сопровождается созданием благоприятных условий для активации процессов растворения образующихся кристаллических фаз (кristобалита и первичного муллита) и перекристаллизации вторичного муллита из маловязкого расплава, приводя к повышению плотности и прочности

В случае влияния соединений щелочно-земельных оксидов установлено, что в этой группе используемых добавок наибольшую активность, причем при низких температурах, показала добавка оксида магния MgO в виде реакционно-активного каустического магнезита по сравнению с оксидом кальция CaO в виде мела и их совместной смеси.

В пятой главе (Разработка составов и технологии керамических алюмосиликатных пропантов на основе сырья Урало-Сибирского региона) рассматриваются вопросы разработки эффективных технологических схем получения алюмосиликатных керамических пропантов из отечественного огнеупорного глинистого сырья - промышленно обогащенных журавлиноложского и кампановского каолинов и каолина-сырца Гавриловского участка Барзасского месторождения.

Получение алюмосиликатных пропантов на основе исследуемых каолинов осуществлялось по традиционной технологической схеме, включающей операции брикетирования каолина, термообработку брикетов, помол продукта термообработки каолина до размера частиц менее 10 мкм, гранулирование до насыпной плотности 0,9 - 1,0 г/см³ (в сухом состоянии) с использованием вод-

ного раствора пластифицирующей добавки в количестве, обеспечивающем влажность материала 16–26 %, сушку гранул, промежуточный рассев, спекающий обжиг в интервале температур 1400 – 1450 °С, окончательный рассев на товарные фракции пропантов.

Зафиксированное влияние условий термopодготовки каолина на интенсификацию процесса спекания брикетированных изделий на его основе нашло подтверждение и на активации процесса упрочнения гранулированного материала (на примере журавлиноложского каолина) (рисунок 5). При этом установлено, что наиболее значительно прочность пропантов повышается с увеличением температуры предварительной термopодготовки журавлиноложского каолина с температуры 900 до

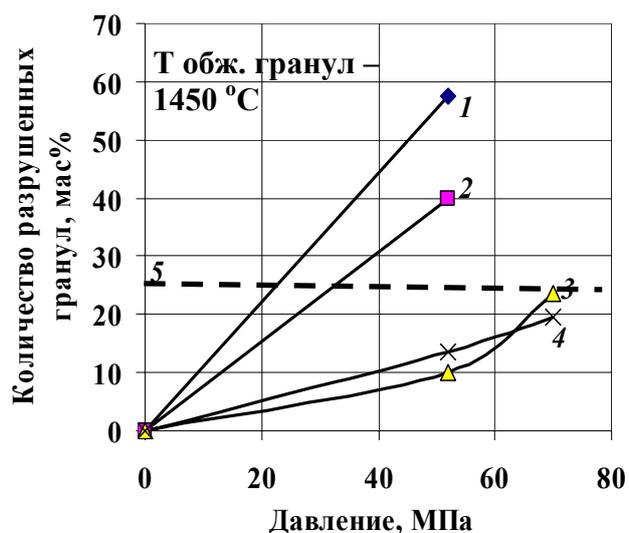


Рисунок 5 - Зависимость прочности гранул (фракция 16/20) из журавлиноложского каолина от температуры предварительной термической обработки каолина: 1 - без прокаливания, 2 - прокаливание при температуре 900°С, 3 - при температуре 980°С, 4- при температуре 1100°С, 5 - предельно допустимое значение по ГОСТ Р 51761-2005

температуры 980 и 1100 °С. Причем прокаливание каолина при обеих этих температурах с последующим обжигом гранул при температуре 1450 °С позволяет получить достаточно плотные пропанты, способные выдерживать разрушающее давление на сжатие до 70 МПа (рисунок 5, кривые 3 и 4). Повышение прочностных характеристик пропантов из данного каолина обусловлено интен-

сификацией процесса спекания гранулированного материала при температуре спекающего обжига 1450 °С вследствие незавершенности процессов формирования муллита (или муллитоподобной фазы) на стадии предварительной термopодготовки каолина при температурах 980 и 1100 °С. При этом активная кристаллизация кристобалита из расплава в процессе спекающего обжига уменьшает общее содержание стеклофазы в материале, что, в свою очередь, также благоприятно сказывается на повышении прочностных характеристик алюмосиликатных пропантов.

При проектировании составов керамических масс для получения легких и прочных алюмосиликатных пропантов ориентировались на установленные физико-химические и технологические принципы активации процесса спекания композиций огнеупорного глинистого сырья с природными (высокожелезистым глинистым бокситом, железной рудой) породами и техногенными (техническим глиноземом, пиритными огарками) компонентами (таблица 4).

Таблица 4 - Оптимальные компонентные составы керамических масс и свойства пропантов из исследуемых каолинов

Количество добавки, %	Температура прокаливания каолина/обжига гранул, °С	Свойства пропантов фракцией 20/40 (0,4 - 0,8 мм)			
		насыпная плотность, г/см ³	доля разрушенных гранул при давлении 52 МПа, %	доля разрушенных гранул при давлении 70 МПа, %	сферичность и округлость гранул
Пропанты на основе журавлиноложского каолина					
<i>без добавки</i>					
0	850/1450	1,41	25,4	-	0,8-0,9
0	850/1500	1,45	6,3	-	0,8-0,9
0	980/1400	1,51	8,2	15,2	0,8-0,9
0	980/1450	1,62	4,1	12,1	0,8-0,9
<i>с железоксидной добавкой</i>					
7-11	900/1400	1,56-1,57	4,6-6,3	10,4 - 13,1	0,8-0,9
<i>с комплексной добавкой - технический глинозем/оксид железа</i>					
10/7	850/1400	1,61	-	12,1	0,8-0,9
	850/1450	1,65	-	9,6	0,8-0,9
Пропанты на основе кампановского каолина					
<i>кампановский-1</i>					
0	900/1450	1,49	10,4	-	0,8-0,9
<i>кампановский-2</i>					
0	900/1450	1,47	10,5	-	0,8-0,9
Пропанты на основе гавриловского каолина					
<i>с железоксидной добавкой</i>					
2	900/1450	1,63	7,8	16,9	0,8-0,9
<i>с добавкой глинистого боксита</i>					
25	900/1400	1,62	10,6	13,6	0,8-0,9

Установлено, что получение прочных алюмосиликатных пропантов при относительно невысоких температурах обжига (1400 – 1450 °С) на основе каолинов Урало- Сибирского региона в зависимости от вида пропантов возможно при условии использования соответствующих корректирующих природных и технических добавок: для пропантов средней прочности (выдерживающих разрушающие давления до 52 МПа) и низкой насыпной плотности (до 1,58 г/см³) - использование железоксидных природных и техногенных добавок; для пропантов средней прочности, выдерживающих разрушающие давления до 70 МПа - добавок технического глинозема в комбинациях с железоксидной добавкой.

В случае использования гавриловского каолина в качестве спекающе-упрочняющей добавки перспективно использование глинистого боксита того же месторождения.

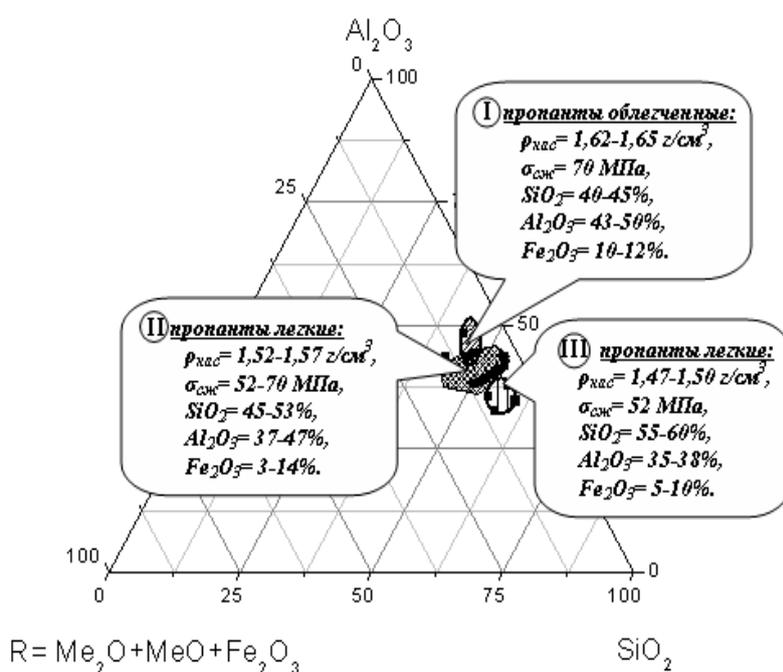


Рисунок 6 - Диаграмма расположения областей составов огнеупорного глинистого сырья и его композиций с природными и техногенными компонентами для получения алюмосиликатных пропантов

Приведение областей варьирования химических составов используемых каолинов, а также его композиций с природными и техногенными компонентами к системе $Al_2O_3 - SiO_2 - R$ (где R - сумма всех остальных оксидов в прокаленном состоянии, мас. %) позволяет прогнозировать возможность и целесообразность использования огнеупорного алюмосиликатного сырья для получения керамических пропантов (рисунок 6).

В частности, первая область соответствует области составов из журавлиноложского каолина с комплексной добавкой из технического глинозема и железоксидного компонента.

Пропанты данного химического состава способны выдерживать разрушающие давления до 70 МПа. Повышение содержания оксида алюминия в химическом составе положительно сказывается на прочности пропантов (способности выдерживать давления разрушения до 70 МПа), но вызывает увеличение их истиной и насыпной плотностей. Кроме того, обеспечение указанной прочности гранулированного материала обуславливает необходимость повышения температуры спекающего обжига (с 1400 до 1450°С).

Вторая область диаграммы соответствует области химических составов пропантов, полученных из просяновского и журавлиноложского каолинов, а

также составов на основе *гавриловского каолина-сырца* с добавлением минерализующих (железосодержащих) добавок. Все пропанты с химическим составом из данной области способны выдерживать разрушающие давления до 52 - 70 МПа. Увеличение содержания железосодержащей добавки до 11 мас. % Fe_2O_3 обеспечивает возможность снижения температуры обжига гранул до температуры 1400°C с сохранением прочностных свойств. Увеличение содержания оксида Fe_2O_3 свыше указанных пределов приводит к сокращению интервала спекания материала, что обуславливает опасность пережога гранулированного материала и образования спеков.

Третья область составов принадлежит области пропантов на основе *кампановского каолина*. Для них характерно повышенное содержание в химическом составе оксида кремнезема (до 55 – 60 %), которое ограничивает их стойкость к разрушению до значений давления не более 52 МПа. Достоинством пропантов такого химического состава является низкая насыпная плотность (до 1,50 г/см³), что определяет их перспективность в технологиях нефте- и газодобычи методом ГРП.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими параметрами оценки пригодности глинистого сырья для изготовления прочных алюмосиликатных пропантов являются преимущественно каолинитовый состав с содержанием каолинита не ниже 65 мас. %; содержание оксида Al_2O_3 в химическом составе в прокаленном состоянии не менее 35 мас. % (предпочтительно 40 - 45 мас. %); предельно допустимое содержание свободного кварца не более 15 мас. %; содержание щелочных и щелочно-земельных оксидов не более 1,2 %, а также прочность на сжатие в спеченном состоянии не менее 70 МПа.

2. Эффективность действия добавок оксидов 3d- переходных элементов, образующих дефектные твердые растворы с муллитом (Fe_2O_3 и MnO_2) и добавок щелочных и щелочно-земельных оксидов, регулирующих реологические свойства силикатных расплавов (Na_2O и CaO) на процесс уплотнения и упрочнения каолина определяется температурой обжига композиций из глинистого сырья. По эффективности влияния на спекание алюмосиликатной керамики в интервале температур 1400 - 1450°C, выбранные добавки можно расположить в следующий ряд: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO}$.

3. Активирующее действие железоксидных добавок в виде пиритных огарков и железной руды (с содержанием оксида железа Fe_2O_3 не менее 65 мас. %) в количестве 2 – 11 % на спекание огнеупорного глинистого сырья заключается как в образовании дефектных твердых растворов с муллитом, так в образовании легкоплавких эвтектик, обеспечивающих снижение температуры спекания каолина на 100 - 150°C.

4. Использование высокожелезистого (содержание Fe_2O_3 – 16-17 %) глинистого боксита в 2 раза интенсифицирует процесс спекания каолина, обеспечивая при температуре 1400 °C увеличение прочностных характеристик раза.

5. Добавка диабазового порфирита в огнеупорное глинистое сырье в количестве 10 - 30 мас. % оказывает спекающе-упрочняющее действие за счет

образования железисто-силикатного расплава, обеспечивая повышение прочности материала в 1,5 – 2 раза при температуре обжига 1350 °С.

6. Использование комплексной добавки в виде смеси диабазовой породы (10 – 20 %) с пиритными огарками (5 % сверх 100%) резко активизирует процесс спекания каолина в температурном интервале 1350 – 1450 °С за счет изменения реологических свойств и повышения реакционной способности железисто-силикатного расплава, приводя к расплавлению каолино-диабазовых композиций при температуре обжига 1450°С.

7. Для повышения прочностных характеристик гранулированного материала доказана необходимость технологической операции предварительной термоподготовки огнеупорного глинистого сырья. Термообработка каолина при температуре 980 - 1100 °С способствует интенсификации процесса спекания изделий при температуре обжига 1450 °С за счет незавершенности процессов формирования муллита, определяющей высокую дефектность его кристаллической решетки и повышенную активность в последующем спекающем обжиге. При этом активная кристаллизация кристобалита из расплава в процессе спекающего обжига уменьшает общее содержание стеклофазы в материале, что также благоприятно сказывается на повышении прочностных характеристик алюмосиликатных пропантов.

8. Использование железоксидных природных и техногенных добавок в количестве 2 - 11 мас. % (в пересчете на оксид) в композициях с огнеупорным глинистым сырьем обеспечивает получение при температуре предварительной термоподготовки сырья 850 - 1100°С и обжига гранул 1400 – 1450 °С алюмосиликатных пропантов средней прочности (выдерживающих разрушающие давления до 52 МПа) и низкой насыпной плотности (до 1,58 г/см³).

Применение комплексной добавки минерализующе-упрочняющего действия (технического глинозема в комбинации с железоксидной добавкой) при тех же температурных условиях обеспечивает получение пропантов средней прочности, выдерживающих разрушающие давления до 70 МПа, с насыпной плотностью до 1,62 - 1,65 г/см³.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., *Решетова А.А.* Критерии выбора глинистого сырья для получения алюмосиликатных пропантов //Стекло и керамика. – 2009 г. - № 9 - С. 10 - 14.

2. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Верещагин В.И., *Решетова А.А.* и др. Перспективы использования отечественного огнеупорного сырья в технологии керамических материалов для цветной металлургии и нефтегазодобывающей отрасли//Новые огнеупоры – 2009. - № 4.- С. 10 - 11.

3. Вакалова Т.В., *Решетова А.А.*, Погребенков В.И., Верещагин В.И. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья //Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. - № 7 – 8. – С. 74 - 80.

4. Вакалова Т.В., Верещагин В.И., Егорова Е.Ю., *Решетова А.А.* и др. Огнеупорные барьерные материалы для алюминиевых электролизеров на основе обогащенного кампановского каолина //Новые огнеупоры, 2006, № 11, с.36-40.

5. Vakalova T.V, **Reshetova A.A.**, Pogrebenkov V.M. Ceramic materials for metal manufacture and gas-and-oil producing industry based on refractory raw material //Symposium of Sino-Russia International Conference on Materials Science and Technology - Shenyang China, September 24-26 2009. - Shenyang China: электронный ресурс, 2009. - с. 81 - 85.
6. Vakalova T.V., Revva I.B , **Reshetova A.A.**, Egorova E.Yu. Refractory ceramics for aluminum electrolyzers based on clay raw material //Applied Particle Technology Proceedings 2008: International seminar at Tomsk Polytechnic University - Sept. 22 - 24, 2008. – p. 61 - 68.
7. **Решетова А.А.**, Алферова А.И., Юрьева Ю.С. Возможность использования продуктов обогащения каолина Кампановского месторождения для получения керамических расклинивателей (пропантов) //Проблемы геологии и освоения недр: Труды XI Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова – Томск, 9 – 14 апреля 2007 г. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. - С. 709 - 711.
8. **Решетова А.А.**, Алферова А.И. Использование каолинов Урало-Сибирского региона в технологии керамических алюмосиликатных пропантов // Труды XIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» - Томск, 24-28 марта 2008г. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. - С. 156 - 157.
9. **Решетова А.А.**, Егорова Е.Ю. Исследование процессов синтеза и спекания композиций в системе «муллит - кордиерит» на основе природных сырьевых материалов // Тезисы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» - Томск, 14-16 мая – Томск: Изд. ТПУ, 2008 - С. 47.
10. **Решетова А.А.** Критерии оценки пригодности каолинового сырья для получения алюмосиликатных пропантов // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XII Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова – Томск, 14 – 18 апреля 2008 г. – С. 835 - 837.
11. Алферова А.И, **Решетова А.А.** Пути и способы повышения прочности алюмосиликатных керамических пропантов на основе каолинов // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XII Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова – Томск, 14 – 18 апреля 2008 г. – С. 806 - 808.
12. **Решетова А.А.**, Адамчук К.В. Влияние степени обогащения каолинового сырья на формирование прочностных свойств алюмосиликатных пропантов // Труды XIII Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр»– Томск, 6 – 11 апреля 2009 г. – С. 822 – 825.
13. **Решетова А.А.**, Адамчук К.В. Влияние условий термоподготовки огнеупорного глинистого сырья на эксплуатационные свойства алюмосиликатных пропантов //Труды XIII Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр»– Томск, 6 – 11 апреля 2009 г. – С. 863 – 865.
14. **Решетова А.А.**, Адамчук К.В. Факторы, влияющие на прочностные свойства гранул пропантов на стадии гранулирования //XV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» - Томск, 4-8 мая 2009г. Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 118 – 120.
15. **Решетова А.А.**, Алферова А.И. Влияние добавок-минерализаторов на прочностные свойства алюмосиликатных пропантов //Тезисы X Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» - Томск, 14-16 мая – Томск: Изд. ТПУ, 2009. – С. 60 - 61.

Подписано к печати 17.11.09. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».
Печать RISO. Усл. печ. л. 1,22. Уч.-изд. л. 1,10.