

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

На правах рукописи

ДЕВЯШИНА ЛАРИСА ПАВЛОВНА

**АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ
НА ОСНОВЕ ГЛИНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

05.17.11–Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор Вакалова Т.В.

Томск – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И СТЕПЕНЬ ПРОРАБОТАНОСТИ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГЛИНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	13
1.1 Развитие технологии пропантов	16
1.2 Основные отечественные производители керамических пропантов.....	18
1.3 Сырьевые материалы для получения алюмосиликатных пропантов	20
1.4 Физико-химические процессы синтеза муллита из природного алюмосиликатного сырья.....	22
1.5 Способы активации процесса спекания керамики на основе глинистого сырья	23
1.5.1 Активация процесса синтеза муллита за счет введения минерализующих добавок	25
1.5.2 Механоактивация спекания алюмосиликатной керамики и синтеза муллита	29
1.5.3 Влияние температурного режима обжига на спекание алюмосиликатной керамики и синтез муллита.....	31
1.5.4 Влияние газовой среды на спекание керамики.....	32
1.6 Алюмосиликатные пропанты.....	33
1.6.1 Классификация и требования к алюмосиликатным пропантам	33
1.6.2 Технологические особенности получения алюмосиликатных пропантов	35
1.7 Постановка цели и задач исследований.....	37
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	39
2.1 Каолины Боровичско-Любытинского месторождения	40
2.2 Бокситы Тиманского месторождения	41
2.3 Бокситы Иксинского месторождения	42
2.4 Легкоплавкое глинистое сырье Красноярского края	43
2.5 Диабазы	44
2.6 Гранитоиды	45
2.7 Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и изделий на их основе	46
2.7.1 Рентгенофазовый анализ.....	46
2.7.2 Комплексный термический анализ	47
2.7.3 Гранулометрический анализ.....	48
2.7.4 Определение основных технологических свойств глинистых пород	49

2.7.5 Растровая электронная микроскопия.....	50
2.7.6 Исследование свойств готовых изделий – пропантов	51
2.7.6.1 Определение гранулометрического состава пропантов	51
2.7.6.2 Определение насыпной плотности пропантов.....	51
2.7.6.3 Определние сопротивления при раздавливании.....	52
2.8 Методологическая схема исследования.....	54
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ.....	56
3.1 Исследование высокоглиноземистого природного алюмосиликатного сырья – бокситовых пород с различным содержанием железистых примесей	56
3.2 Исследование химико-минералогического состава сухарных огнеупорных глинистых пород и структурно-фазовых изменений при их нагревании	65
3.3 Исследование особенностей состава и свойств легкоплавкого глинистого сырья.....	74
3.4 Исследование непластичного природного алюмосиликатного сырья	81
3.5 Выводы по главе 3.....	84
ГЛАВА 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ МУЛЛИТА И ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МУЛЛИТОСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ	86
4.1 Активация процесса спекания огнеупорного глинистого сырья (каолинов)	86
4.1.1 Исследование процессов формирования механических свойств алюмосиликатной керамики на основе композиций каолинов с добавками среднежелезистых бокситов (с содержанием Fe_2O_3 до 10%).....	87
4.1.2 Исследование процессов формирования механических свойств алюмосиликатной керамики на основе композиций каолинов с добавками высокожелезистых бокситов (с содержанием Fe_2O_3 более 15%)	97
4.1.3 Отработка условий предварительного прокаливания исследуемого сырья и установление их влияния на активацию процесса повышения прочности керамического материала в спекающем обжиге	105
4.1.4 Исследование комплексного влияния условий предварительного прокаливания глиносодержащего сырья и введения минерализующих добавок на активацию процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики.....	110
4.1.5 Комплексное влияние мокрого помола полусухарного каолина, режима предварительного прокаливания и введения добавок оксидов-минерализаторов на прочностные характеристики образцов полусухого прессования	124

4.2 Исследование возможности использования легкоплавкого глинистого сырья в технологии алюмосиликатных пропантов.....	132
4.2.1 Исследование процессов формирования механических свойств композиций на основе легкоплавкого глинистого сырья с непластичными природными добавками (гранитоидной и диабазовой породами)	132
4.2.2 Исследование процессов формирования структуры керамических материалов из композиций на основе легкоплавкого глинистого сырья с добавками технического глинозема	144
4.3 Выводы по главе 4.....	146
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	149
5.1 Исследование влияния температуры прокаливания исследуемых полусухарных каолинов на свойства пропантов на их основе	150
5.2 Разработка составов и технологических условий получения алюмосиликатных пропантов на основе полусухарных боровичско-любытинских каолинов.152	
5.2.1 Влияние добавок среднежелезистых иксинских бокситов на прочностные показатели пропантов на основе полусухарных боровичско-любытинских каолинов	153
5.2.2 Влияние добавок высокожелезистых иксинских бокситов на механические свойства пропантов на основе полусухарных каолинов.....	154
5.2.3 Влияние мокрого помола прокаленного полусухарного каолина на прочностные характеристики гранулированного материала	155
5.3 Опробование легкоплавкого глинистого сырья в технологии алюмосиликатных пропантов	158
5.3.1 Влияние добавок гранитоидной и диабазовой пород на процесс упрочнения керамических пропантов на основе легкоплавких глин	160
5.4 Выводы по главе 5.....	166
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
ВЫВОДЫ	169
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	171
ПРИЛОЖЕНИЕ А	190

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Россия является одним из крупнейших мировых производителей углеводородов, для увеличения объемов добычи которых отечественные нефтегазодобывающие компании все большее внимание обращают на нетрадиционные и трудноизвлекаемые запасы. В настоящее время доля трудноизвлекаемых запасов нефти в низкопроницаемых коллекторах в России достигает 40%, из которых 80% располагаются в Западной Сибири. Доля таких запасов ежегодно возрастает, так как запасы легко добываемой нефти, которая залегает близко к поверхности, неуклонно истощаются.

В современной добыче трудноизвлекаемых нефти и газа широко применяют такой способ повышения продуктивности скважин нефтей малой и средней вязкости как гидроразрыв пласта (ГРП) с закачкой совместно с флюидом разрыва керамических пропантов, которые выполняют функции расклинивающего агента, предотвращающего смыкание образовавшихся трещин, что обеспечивает увеличение темпов отбора нефти. Поэтому керамические пропанты играют важнейшую роль в технологии гидроразрыва, определяя его эффективность.

Среди потребителей пропантов такие крупные отечественные нефтяные компании, как ООО «РН-Юганскнефтегаз» (ПАО «НК Роснефть»), ОАО «ТНК-ВР Холдинг», ПАО «Газпром нефть», ОАО «Сургутнефтегаз», ПАО «ЛУКОЙЛ», а также отечественные и зарубежные сервисные компании ООО «Катконнефть», ООО «Катобнефть», «ПетроАльянс», NewCoWellServices, Halliburton, Schlumberger WellServices, VJ Services и др.

Производство керамических пропантов (высокопрочных гранулированных материалов размером от 2 до 0,2 мм, выдерживающих давление земляного пласта до 70–100 МПа) связано с большими материальными и энергетическими затратами. Для получения конкурентоспособного продукта, по эксплуатационным свойствам не уступающего зарубежным аналогам, необходимо изыскивать пути снижения издержек производства за счет использования недорогого отечественного природного сырья и интенсификации процесса спекания керамического материала.

ла. Поэтому разработка составов и технологии высококачественных керамических пропантов из отечественного природного сырья в современных геополитических условиях своевременна и актуальна.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках госзадания «Наука» Минобрнауки РФ 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов», договора с ООО «Красноярский завод пропантов» (2014–2015 гг.).

Степень разработанности темы

Свойства алюмосиликатной керамики определяются степенью ее спекания, фазовым составом и структурными особенностями кристаллической основы (муллита). Большой вклад в изучение процессов муллитообразования внесли П. П. Будников, Д. Н. Полубояринов, Г. Н. Масленникова, К. К. Стрелов, И. Д. Кашцев и др. В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт интенсификации процессов получения муллита, в том числе с использованием минерализующих железосодержащих добавок. В основном эти работы были направлены на совершенствование свойств огнеупорной муллитосодержащей керамики (сохранение огнеупорности, стойкости к деформации, высокотемпературной прочности). Это определило необходимость использования железистых добавок в минимальных количествах (не более 0,5–1%). В данной работе в качестве одного из направлений повышения низкотемпературной прочности алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глиносодержащего сырья рассматривается возможность активации процессов синтеза и спекания муллита в присутствии повышенного содержания железосодержащих компонентов.

Объект исследования – керамические пропанты алюмосиликатного состава на основе глиносодержащего сырья.

Предмет исследования – физико-химические процессы синтеза муллита, спекания и формирования структуры и свойств алюмосиликатных керамических пропантов из глиносодержащего сырья.

Цель работы – разработка составов и технологии облегченных и среднеплотных алюмосиликатных пропантов.

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

- исследование и анализ взаимосвязи особенностей химико-минералогического состава и технологических свойств огнеупорного и легкоплавкого отечественного глиносодержащего сырья;
- исследование процессов химической активации синтеза и спекания муллита из глиносодержащего сырья;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава алюмосиликатных материалов на основе композиций глиносодержащего сырья с природными и техническими добавками;
- разработка составов и технологических особенностей получения высокопрочных алюмосиликатных керамических материалов на основе природного сырья с использованием модифицирующих и упрочняющих добавок;
- разработка эффективных технологических схем получения алюмосиликатных керамических пропантов из отечественного сырья;
- реализация на практике научных результатов работы.

Научная новизна

1. Установлено, что в алюмосиликатных композициях с глиноземистым модулем от 1,0 до 1,4 (с содержанием Al_2O_3 45–50%) с добавками *высокожелезистых* бокситов (Fe_2O_3 – 15–25%) увеличение суммарного содержания Fe_2O_3 от 3,4 до 9,3 мас.% (Al_2O_3/Fe_2O_3 – 5–14) при температурах 1400–1500 °С обеспечивает увеличение в 1,5–1,8 раза (с 28–40 до 50–58%) количества маловязких железоалюмосиликатных расплавов с повышенной кристаллизационной способностью по отношению к муллиту. Выпадающий из расплава игольчатый муллит с длиной до 5–10 мкм кристаллизуется в порах, что обеспечивает снижение температуры полного спекания образцов из данных композиций с 1550 до 1450 °С и повышение их прочности на сжатие с 40–80 МПа (без добавок) до 85–135 МПа.

2. Установлено, что в алюмосиликатных композициях с глиноземистым модулем от 0,9 до 1,1 (с содержанием Al_2O_3 – 44–48% и Fe_2O_3 – 1,5–4%) добавки *среднежелезистого* боксита (Fe_2O_3 до 10%) оказывают как спекающее, так и упрочняющее действие за счет флюсующего влияния оксида железа, вносимого с

бокситом, интенсифицирующего процесс жидкофазного спекания в 1,3–1,5 раза в температурном интервале 1400–1500 °С, что сопровождается повышением прочности образцов с 40–80 МПа (без добавок) до 80–100 МПа.

В композициях с глиноземистым модулем от 1,2 до 1,9 (с суммарным содержанием Al_2O_3 – 50–60% и Fe_2O_3 – 1,5–3%) добавки *среднежелезистых* бокситов оказывают *упрочняющее* действие за счет увеличения суммарного содержания муллита (с 35–40 до 55–65%) путем твердофазного связывания кремнезема оксидом алюминия, вносимым с бокситом, во вторичный муллит. Это обеспечивает повышение прочности материала с 40–80 МПа (без добавок) до 90–120 МПа при температурах обжига 1450–1550 °С.

3. Установлено, что процессы формирования микроструктуры и физико-механических свойств керамических материалов из сухарного глинистого сырья определяются степенью дезагрегации его частиц. Полное разрушение агрегатного строения термообработанного при 980 °С полусухарного каолина в процессе мокрого измельчения по сравнению с сухим способом активизирует его спекание, обеспечивая снижение водопоглощения образцов с 5,5 до 0,5%, повышение прочности на сжатие с 90 до 160 МПа при температуре обжига 1450 °С за счет формирования однородной мелкопористой структуры спеченного материала.

4. Установлено, что упрочняющее действие добавок диабазовой и гранитоидной пород в количестве 20–30% к легкоплавким глинам при температуре 1050–1100 °С обусловлено увеличением суммарного содержания кристаллической фазы (с 18–20% в глинах без добавок до 24–28% – в смесях с диабазом и 31–34% – с добавками гранитоида) за счет интенсификации процессов синтеза муллита и кристаллизации кристобалита.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых знаний по синтезу муллита в композициях каолинов с глинистыми бокситами различного состава, процессу спекания и формирования структуры и свойств алюмосиликатных керамических пропантов на основе глиносодержащего сырья.

Практическая значимость работы

1. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения алюмосиликатных пропантов на основе композиций огнеупорного глинистого сырья (каолинов) со среднежелезистыми бокситами. Установлено, что использование минерализующих и упрочняющих добавок позволяет получить при температурах обжига 1500 °С среднеплотные алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,60–1,65 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 52 МПа (7500 psi).

2. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения алюмосиликатных пропантов на основе легкоплавких глин. Установлено, что использование добавок гранитоидной и диабазовой пород позволяет получить при пониженных температурах обжига (1050–1100 °С) облегченные алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,39–1,46 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 34,5–52 МПа (5000–7500 psi).

Методология работы

Методологической основой исследования явился комплексный подход к решению современных проблем в области повышения качества алюмосиликатных керамических материалов на основе природного сырья. Для направленного регулирования процессов формирования структуры и свойств керамических материалов в работе рассматривалось влияние активации процессов синтеза и спекания муллита в композициях на основе глиносодержащего сырья с модифицирующими и упрочняющими добавками, влияние механической и тепловой подготовки сырьевых компонентов, отработка температурных условий получения гранулированного керамического материала требуемой прочности.

Методы исследования

Для достижения поставленной цели в работе применялись современные физико-химические методы исследования, которые использовались комплексно для получения объективных результатов анализа с малой погрешностью: химический анализ, рентгеновский метод, термический анализ, оптическая и электронная микроскопия и др.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение о роли оксида железа в процессе синтеза муллита и спекании алюмосиликатных композиций на основе глиносодержащего сырья, которая определяется соотношением содержания в их составе оксидов алюминия и железа Al_2O_3/Fe_2O_3 (алюможелезистый модуль): при $Al_2O_3/Fe_2O_3 - 5-14$ и $Al_2O_3/Fe_2O_3 - 12-35$ – формирование твердых растворов железа в муллите, образование железоалюмосиликатного расплава и перекристаллизация игольчатого муллита; при $Al_2O_3/Fe_2O_3 - 18-35$ – формирование твердых растворов железа в муллите.

2. Положение о влиянии граничного содержания оксидов алюминия Al_2O_3 и железа Fe_2O_3 в бокситовых породах на процессы фазообразования и формирование структуры и свойств керамических материалов на основе их композиций с огнеупорным глинистым сырьем: добавки среднежелезистых бокситов (с содержанием в прокаленном состоянии до 10% Fe_2O_3 и 60–80% Al_2O_3) обеспечивают повышение прочности керамических материалов после обжига при 1450–1550 °С преимущественно за счет активации твердофазного спекания и увеличения выхода вторичного (призматического) муллита. Высокожелезистые бокситы (с содержанием Fe_2O_3 15–25% и Al_2O_3 55–60%) обеспечивают повышение прочностных характеристик алюмосиликатных композиций при температурах обжига 1400–1450 °С за счет активации жидкофазного спекания и перекристаллизации игольчатого муллита.

3. Положение о влиянии степени дезагрегации глиносодержащего сырья (диспергации глинистых агрегатов размером 3–5 мкм) на формирование микроструктуры и физико-механических свойств алюмосиликатных керамических материалов на его основе.

Личный вклад автора заключается в участии в планировании работы, обсуждении цели, задач и программы экспериментальных исследований; личном участии в обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов. Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследования с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, реализацией результатов на практике.

Реализация результатов работы

Разработанная технология алюмосиликатных пропантов на основе комбинаций легкоплавкого глинистого сырья с добавками диабазовой и гранитоидной пород прошла промышленную апробацию на ООО «Красноярский завод пропантов», г. Ачинск, Красноярского края.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях, симпозиумах и выставках регионального, всероссийского и международного уровней: VII Международном форуме по стратегическим технологиям IFOST–2012 (г. Томск, 2012 г.); IX Фестивале науки (г. Москва, 2014 г.); XVI, XVII, XIX, XX Международных научных симпозиумах имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2012, 2013, 2015, 2016 гг.); XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современная техника и технологии» (г. Томск, 2013 г.); XVI, XVII Международных научно-практических конференциях студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2015, 2016 гг.); XV Томском инновационном форуме INNOVUS–2013 (г. Томск, 2013 г.); 15-ой Межрегиональной специализированной выставке-конгрессе «Нефть. Газ. Геология. ТЭК–2014» (г. Томск, 2014 г.); V Международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (г. Томск, 2016 г.), XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием имени Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2012 г.); IV Всероссий-

ской конференции студентов Элитного технического образования «Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых» (г. Томск, 2013 г.).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 25 работах, включая 6 статей в изданиях, 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 191 странице машинописного текста, содержит 50 таблиц и 75 рисунков.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И СТЕПЕНЬ ПРОРАБОТАННОСТИ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГЛИНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

В настоящее время отечественная нефтегазодобывающая отрасль столкнулась с достаточно острой проблемой сохранения достигнутого уровня добычи нефти. Если на ранних этапах его можно было поддерживать путем освоения новых месторождений, то на данный момент, когда большинство месторождений, особенно на территории Российской Федерации, входят в свою позднюю стадию разработки и финансирование буровых работ резко сокращается, стабилизировать достигнутый уровень добычи нефти возможно путем увеличения нефтеотдачи старых эксплуатационных скважин.

По мнению экспертов, запасы нефти в Западной Сибири превышают 20 миллиардов тонн, уровень ее добычи может быть повышен в 3 раза по сравнению с нынешним, но ситуация осложняется плохими пластовыми условиями [1, 2].

Одним из путей интенсификации работ старых эксплуатационных скважин, а также увеличения нефтеотдачи сложных расчлененных коллекторов является применение инновационных технологий. В связи с этим в нефтегазодобывающей отрасли России большое внимание уделяют перспективам применения метода гидроразрыва нефтегазоносного пласта (ГРП).

Гидравлическим разрывом пласта называется процесс, при котором давление жидкости воздействует непосредственно на породу пласта вплоть до ее разрушения и возникновения трещины [2]. Этот технологический процесс позволяет увеличить проницаемость призабойной зоны путем расчленения породы пласта или расширения естественных трещин.

Сущность ГРП заключается в образовании и расширении трещин в пласте за счет создания высоких давлений, превышающих местное горное давление и прочность породы пласта, на забое скважины жидкостью, закачиваемой в сква-

жину. В образовавшиеся трещины нагнетается пропант, который не дает трещине сомкнуться после снятия давления [4, 5].

Исходя из условий эксплуатации, сформированы основные требования, которым должен удовлетворять расклинивающий агент: высокая механическая прочность, кислотостойкость, невысокая насыпная и истинная плотность, высокая степень сферичности и округлости [6].

В ствол скважины и в созданную трещину пропант доставляется в виде суспензии в жидкости разрыва. Поэтому плотность пропанта должна быть ниже плотности жидкости разрыва, чтобы обеспечить транспортировку и распределение пропанта вдоль трещины [7]. Пропанты, обладающие высокой плотностью, сложнее поддерживать в жидкости разрыва во взвешенном состоянии при их переносе вдоль трещины. Поэтому заполнение трещины разрыва высокоплотным пропантом может быть достигнуто двумя путями: либо с помощью использования жидкостей с высокой вязкостью, которые транспортируют пропант по длине трещины с минимальным осаждением, либо с помощью использования жидкостей с малой вязкостью, но при повышенном темпе их закачки. Обе эти процедуры влекут за собой повышение затрат на проведение операции ГРП, поэтому в последние годы зарубежные компании стали производить облегченные пропанты, которые характеризуются пониженной плотностью [8].

Форма пропанта должна быть максимально сферичной и округлой, так как такая форма способствует повышению проводимости пачки расклинивающего агента за счет пор, образующихся между гранулами [7]. Но в последние годы были разработаны пропанты различных форм, отличных от стандартной сферической формы, так был введен концепт использования удлиненных и палочковидных пропантов [9–12]. Более высокая проводимость таких пропантов при любых пластовых давлениях была доказана [9]. Но изменение соотношения длины стержня к его диаметру влияет на характер размещения пропанта в пачке, что может повлечь за собой снижение проводимости и снижение обратного притока флюида. Поэтому соотношение коротких и длинных стержней должно строго регламентироваться [7].

Основным критерием при выборе пропантов для определенных пластовых условий является его механическая прочность на сжатие, удовлетворительные значения которой позволяют поддерживать трещину в открытом состоянии длительное время. Прочность пропантов оценивают по доле разрушенных гранул при определенном давлении, которое характеризует напряжение смыкания в породе [13, 14].

Кроме того, очень важен для операции гидравлического разрыва пласта выбор фракции пропанта. Размер пропанта, как правило, указывается в мешах и лежит в пределах от 8 до 140 меш (от 105 мкм до 2,38 мм). Меш указывает на количество отверстий на один линейный дюйм экрана сита. Как правило, более крупная фракция пропанта обеспечивает более высокую проводимость трещины, благодаря большому количеству пор между гранулами пропанта. Но крупные фракции пропанта больше подвержены разрушению, поэтому при проведении операции ГРП часто используют смеси из различных фракций пропанта [15, 16].

Выбор пропанта для гидравлического разрыва пласта является одним из важнейших экономических и технических решений, которое влияет на выработку скважины и экономику ее разработки. Максимальное увеличение производительности скважины является желаемым результатом ГРП, но при этом затраты на проведение самой операции должны быть сведены к минимуму [7].

На данный момент используемые в операции ГРП пропанты можно условно разделить на 5 видов:

- природный кварцевый песок;
- алюмосиликатные пропанты (на основе бокситов, огнеупорных, каолинов и их смесей);
- магнезиально-силикатные пропанты (на основе серпентинитов, оливинитов и их природных смесей – дунитов);
- пропанты с полимерными покрытиями.

Основные свойства данных видов расклинивающих агентов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Свойства пропантов различных видов [17, 18]

Вид пропантов	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Давление на сжатие не более МПа	Сферичность	Растворимость в кислотах, %
кварцевый песок	~ 1,4	2,7	28	<0,7	-
алюмосиликатные пропанты на основе боксита	1,85–2,00	3,56	100	0,9	3,5
алюмосиликатные пропанты на основе смеси боксита и каолина	1,57–1,85	2,7–3,3	85	0,9	4,5
алюмосиликатные пропанты на основе каолина	1,57	2,7	52–70	0,9	1,7
магнезиально-силикатные пропанты	1,55	2,7	52–70	0,9	7,8
керамические пропанты с полимерным покрытием	1,63–1,68	2,89–2,94	100	0,9	0,9–2,5

Приведенные данные свидетельствуют о том, что наиболее оптимальными эксплуатационными свойствами обладают алюмосиликатные пропанты: они сочетают в себе достаточно высокую прочность при сохранении невысокой насыпной плотности и, ввиду алюмосиликатной природы, имеют малую растворимость в кислотах.

1.1 Развитие технологии пропантов

В период развития метода ГРП в качестве расклинивающих агентов предлагалось использовать различные материалы: песок, стеклянные шарики, стальную дробь, алюминиевую стружку, зольные отходы и др. [19, 20].

Первоначально самое широкое применения в качестве расклинивающего агента нашел кварцевый песок [21, 22], который пригоден для всех пластов, доступен и имеет невысокую стоимость. Но наряду с этим песок имеет ряд значительных недостатков: во-первых, разрушается при давлении около 28 МПа, следовательно, не может быть использован в скважинах на большой глубине; во-вторых, при использовании песка в трещинах из рыхлой породы, он может внедряться в нее; в-третьих, при плохой очистке или нетщательном просеве попадание мелких частиц приводит к снижению проводимости упаковки пропанта [23].

Эти очевидные недостатки кварцевого песка послужили толчком к поиску новых материалов, обладающих лучшими эксплуатационными свойствами. Было предложено использовать в качестве пропанта гранулы из спеченного алюминия, однако, наряду с превосходными прочностными характеристиками, этот материал отличался высокой стоимостью. Поэтому были предложены расклинивающие материалы со средним уровнем прочности, которые представляли собой смесь алюминиевой руды и кремнезема. Такой пропант имел промежуточный уровень прочности между песком и алюминиевыми гранулами [19].

Расклинивающий материал на основе боксита близок по составу и свойствам к спеченным гранулам из алюминия: обеспечивает проводимость трещины на порядок выше, чем песок или другие перечисленные выше материалы; выдерживает давление при смыкании трещины на уровне 68–90 МПа. Однако применение такого вида пропанта целесообразно лишь при гидроразрыве твердых пластов высокой и средней проницаемости или на больших глубинах. Это связано с высокой насыпной плотностью данного материала, что влечет за собой необходимость применения жидкости разрыва с высокой вязкостью. А это, в свою очередь, повышает стоимость проведения операции ГРП [23].

После многолетних исследований предпочтение было отдано керамическим пропантам, так как они сочетают в себе высокую прочность, невысокую насыпную плотность, химическую стойкость и высокую проводимость [24].

Впервые в России технология производства пропантов была разработана в 1994 г. на ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» (г. Боровичи, Новгородская область), первая производственная линия по выпуску пропантов мощностью 15 тысяч тонн в год была введена в 1998 г. [18].

К условиям, определяющим требуемые эксплуатационные свойства пропантов, относятся: глубина скважины, температура и давление внутри пласта, его нефтегазонасыщенность, заводненность. Давление внутри пласта напрямую зависит от глубины его залегания, то есть от глубины скважины. Именно эта величина является определяющей при выборе пропанта по характеристике прочности. Вязкость флюидов, от которой зависит выбор плотности расклинивающего агента,

определяют заводненность и нефтегазонасыщенность пласта. Эффективность проведения операции ГРП будет всецело зависеть от правильно сформированного баланса этих характеристик [4].

Потребность нефтегазодобывающей промышленности в пропантах растет с каждым годом. На данный момент российские производители пропантов не способны удовлетворить спрос нефтегазодобывающих компаний, в связи с чем на рынке пропантов высока доля импорта.

1.2 Основные отечественные производители керамических пропантов

Мировое производство керамических пропантов в 2000-2003 гг. находилось на уровне 0,3–0,5 млн. тонн, а в период 2006-2009 гг. выросло до 1,1–1,3 млн. тонн. Выпуск полимерно-покрытых пропантов растет менее значительно и на протяжении последних 6 лет находится на уровне 0,4–0,5 млн. тонн. В период с 2000 по 2009 гг. выпуск пропантов в России вырос почти в 16 раз и достиг 437,8 тыс. тонн [25].

С 2006 г. лидирующее положение по производству пропантов в России занимает компания ООО «Форэс» (Fores) (Свердловская область), созданная в 2002 г. Её доля в производстве пропантов в России в 2006 г. составила 54%, а в 2009 г. – 61% [25]. ООО «ФОРЭС» специализируется на выпуске магнезиально-силикатных керамических пропантов. Основные физические характеристики выпускаемых пропантов ООО «Форэс» приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные характеристики среднечного керамического пропанта ForesMgLight, выпускаемого ООО «Форэс» [17]

Физико-механические показатели	фракция	
	20/40	30/50
доля разрушенных гранул при давлении 7500 psi (51,7 МПа)	2,5	1,6
доля разрушенных гранул при давлении 10000 psi (69 МПа)	6,0	4,0
насыпная плотность, г/см ³	1,55	1,55
удельный вес, г/см ³	2,71	2,71
сферичность	0,9	0,9
округлость	0,9	0,9
растворимость в кислотах	7,8	7,8

Еще одним крупным производителем пропантов является АО «Боровичский комбинат огнеупоров» (г. Боровичи, Новгородская область). В 2004 г. комбинат выпустил 104,2 тыс. тонн пропантов (62% от общего производства в России). В 2005 г. – 130,5 тыс. тонн (57%) [25]. На данный момент АО «БКО» выпускает 4 вида пропантов: алюмосиликатные, осмоленные, сверхпрочные (может эффективно использоваться на сверхглубоких скважинах с высоким пластовым давлением свыше 15 000 psi) и легкие (является оптимальным решением для скважин с небольшими глубинами и давлением до 6000 psi) [18].

Основные физические характеристики алюмосиликатного пропанта Borprop приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Основные характеристики алюмосиликатного пропанта Borprop [18]

Физико-механические показатели	Фракция					
	10/14	12/18	16/20	16/30	20/40	30/60
содержание основной фракции, %	не менее 90					
насыпная плотность, г/см ³	1,8	1,83	1,83	1,8	1,79	1,7
удельный вес, г/см ³	3,06	3,08	3,11	3,14	3,16	3,13
сферичность	0,89	0,89	0,88	0,87	0,86	0,85
округлость	0,89	0,88	0,87	0,83	0,75	0,85
растворимость в кислотах HCl + HF, %	3,8	3,5	3,7	4,6	4,7	4,8
Сопротивление раздавливанию (доля разрушенных гранул), %						
при давлении 7500psi	18,8	9,2	5	2,9	1,7	2,7
при давлении 10 000psi	-	17,5	12,2	6,8	4,6	5,7
при давлении 12 500psi	-	22,7	18,6	12	7,8	9,1
при давлении 15 000psi	-	-	24,4	17,8	9,9	-

Предприятие ОАО «Карбо Керамикс (Евразия)» в г. Копейске (Челябинская область) имеет мощность 45–50 тыс. тонн. В основном оно нацелено на реализацию своей продукции за рубежом [25].

В 2015 году в городе Ачинске на базе керамзитового завода было организовано предприятие ООО «Красноярский завод пропантов» (г. Ачинск, Краснояр-

ский край), которое занимается выпуском алюмосиликатных пропантов с насыпной плотностью 1,59–1,65 г/см³, выдерживающих нагрузки до 10000 psi [26].

Еще одним молодым производителем пропантов в России является компания NIKA PetroTech (г. Семилуки, Воронежская обл.), специализирующаяся на выпуске керамического пропанта на магнезиально-силикатной основе средней прочности и керамического пропанта с отверждаемым полимерным покрытием. Данные расклинивающие агенты имеют насыпную плотность 1,54 г/см³ и могут применяться для скважин различных глубин (до 10000 psi) [27].

Одним из основных ориентиров, определяющим расположение вышеуказанных предприятий, была близость месторождений соответствующих сырьевых материалов, так как их высокое качество во многом определяет будущие эксплуатационные свойства готовой продукции – пропантов.

1.3 Сырьевые материалы для получения алюмосиликатных пропантов

Для получения алюмосиликатных пропантов основными сырьевыми компонентами являются каолины, бокситы и огнеупорные глины, а также различные добавки природного и техногенного происхождения, интенсифицирующие процесс спекания материала и повышающие прочностные показатели конечного продукта.

Каолин – типичная осадочная пелитовая горная порода, важнейшими минералами которой являются каолинит и кварц. По генезису каолины классифицируются на элювиальные (первичные) и переотложенные (вторичные). Для первичных каолинов характерен довольно грубый гранулометрический состав, для вторичных – более тонкий, кроме того переотложенные каолины характеризуются большей однородностью, разнообразием минералогического состава, наличием органических примесей, более высокими пластичностью и связностью. Переотложенные каолины по гранулометрическому составу настолько близки к глинам, что иногда сложно провести грань между ними. Поэтому переходные типы могут с равным правом называться и каолинами, и глинами [28–30].

Глины – землистые обломочные породы осадочного происхождения, состоящие в основном из высокодисперсных гидроалюмосиликатов, дающие при затворении с водой пластичное тесто, сохраняющее при высыхании форму, и приобретающее после обжига прочность камня [31].

Пластичная часть глин и каолинов представлена такими глинистыми минералами, как каолинит, галлуазит, пиррофиллит, монтмориллонит, монотермит [31]. Глинообразующим минералам сопутствуют минеральные примеси, неглинистые минералы – кварц, кальцит, полевой шпат, пирит и др. Состав неглинистых минералов, их форма и относительное количество, а также гранулометрический состав отдельных минералов оказывают заметное влияние на свойства глин [28].

Кроме каолинов и глин среди глинистых материалов можно выделить в отдельный класс непластичные камнеподобные глины – «сухари» [32, 33]. В свете расширенных представлений для сухарных глин характерно агрегирование за счет цементирующего действия алюмокремневых коллоидов сложного состава [34].

Для «сухарных» глин характерны отсутствие слоистости, камнеподобный вид, отсутствие пластичности. Типичные «сухари» лишены связующей способности и не распускаются в воде. Сухарные глины засорены главным образом песком, в гранулометрическом составе преобладает тонкозернистая фракция с величиной зерна менее 0,001 мм. По минералогическому составу «сухари» характеризуются в основном каолинитовой составляющей частью [32].

Также для производства пропантов часто применяются низкосортные бокситы, непригодные для переработки на глинозем. Бокситы представляют собой полиминеральную горную породу, содержащую в качестве глиноземсодержащих минералов гиббсит, бемит и диаспор, которые в тесной парагенетической ассоциации и в различных количественных соотношениях содержат различные алюмосиликаты (каолинит и минералы его группы, хлориты, слюды и т.п.), железосодержащие минералы, минералы титана и кальция. Кроме того, бокситы многих месторождений содержат карбонаты, сульфаты, сульфиды, соединения хрома, органические вещества и другие компоненты [33, 35].

По одним данным боксит представлен химической осадочной породой, по другим – конечным продуктом латеритного выветривания магматических, метаморфических и осадочных пород или продуктами растворения известняков [33].

Химический состав бокситов непостоянен и колеблется в широких пределах, так содержание глинозема варьируется от 36 до 80%, оксида железа – от незначительных долей до 30%. В бокситах присутствуют оксиды кальция, магния, марганца, реже встречаются оксиды калия и натрия. Кремнезем в бокситах является вредной примесью, его содержание может достигать до 10%, он присутствует в виде геля, кварца или составной части алюмосиликатов [33].

1.4 Физико-химические процессы синтеза муллита из природного алюмосиликатного сырья

Основной кристаллической фазой, образующейся при высокотемпературном обжиге природного алюмосиликатного сырья, является муллит [31]. Муллит имеет переменный состав, колеблющийся в пределах $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Его высокие показатели огнеупорности, плотности, химической стойкости и механической прочности обуславливают его широкое применение [36, 37].

Муллит представляет собой фазу алюмосиликата, занимающую промежуточное положение между упорядоченными фазами – силлиманитом и андалузитом. Элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода, при этом вакансии распределены статистически [38].

Кристаллическая решетка муллита построена из цепей, образованных октаэдрами кислородных атомов вокруг части ионов алюминия, соединенных ребрами. Другая часть ионов алюминия и ионы кремния образуют с кислородом тетраэдры [36].

Выявлено [39], что в кристаллической решетке муллита имеются пустоты размером до 0,067 нм, в которые без нарушения кристаллической структуры могут внедряться изоморфные ионы, создавая широкий круг твердых растворов.

В керамике, получаемой из глин, кристаллы муллита имеют игольчатый габитус, а из технического глинозема и соединений кремния – короткопризматический [40].

Параметры кристаллической решетки муллита: (нм): $a_0 - 0,7550$; $b_0 - 0,7690$; $c_0 - 0,2885$; угол оптических осей $45-60^\circ$; спайность по (010), плотность нитевидного муллита $3,10 \text{ г/см}^3$ [41]. Твердость муллита по шкале Мооса $6-7$ [42]. Высокие армирующие свойства, которыми обладает муллит, позволяют использовать его при создании композиций с повышенной прочностью [40].

Один из основных способов синтеза муллита – это высокотемпературный обжиг каолинита, при котором протекают следующие процессы.

1. При температуре около 500°C происходит дегидратация каолинита и образование метакаолинита.

2. При температуре 925°C с выделением кремнезема образуется фаза шпинелевого типа, имеющая приблизительный состав $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$.

3. В интервале температур $1050-1100^\circ\text{C}$ фаза шпинелевого типа переходит в псевдомуллит с выделением кремнезема в виде кристобалита.

4. При дальнейшем повышении температуры из псевдомуллитовой фазы образуется собственно муллит, данная реакция сопровождается выделением оксида кремния в форме кристобалита [42].

При синтезе муллита из природных алюмосиликатов никогда не достигается его теоретическое количество, при температуре 1500°C даже в относительно чистых материалах практический выход муллита составляет не более $50-60\%$ от теоретического [43].

Таким образом, целесообразным является рассмотрение способов увеличения выхода и активации синтеза муллита.

1.5 Способы активации процесса спекания керамики на основе глинистого сырья

В процессах силикатообразования направленный синтез обеспечивает получение изделий заданной структуры, характеризуемой размером и формой зерен,

их распределением, направлением и контактностью между зернами, количеством и качеством фазового состава, пористостью. Таким образом, в процессе обжига формируется весь комплекс физических, механических и химических свойств керамики [44, 45].

В целом, керамические материалы на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ имеют сложный механизм спекания. Перенос вещества происходит как за счет вязкого течения образующегося кремнеземистого расплава, так и за счет диффузионных процессов и твердофазовых реакций [46].

Спекание муллитовой керамики происходит за счет рекристаллизации муллита в присутствии жидкой фазы, то есть носит комбинированный твердожидкостный характер. При синтезе муллитовой керамики из глин и глинозема процесс спекания завершается при температуре порядка 1570–1650 °С и сильно зависит от технологических факторов [47].

После завершения реакции мулитообразования (1400–1500 °С) начинается спекание муллита, синтезированного из глин и глинозема. При этом появляются различимые под микроскопом кристаллы муллита, далее продолжается их рост и происходит уплотнение спекаемой структуры. При обжиге глин наряду с муллитом из свободного кремнезема образуется кристобалит. Щелочи, взаимодействуя с кристобалитом, переводят его в жидкую фазу, количество которой напрямую зависит от содержания в алюмосиликатах щелочей [31, 47].

Соотношение и состав фаз, синтезированных в процессе обжига алюмосиликатов, определяют важнейшие свойства материалов. Кристаллическая фаза более стабильна, так как ее потенциальная энергия более низкая. Стекловидная фаза, образующаяся из расплава, метастабильна ввиду высокой потенциальной энергии. Поэтому при моделировании составов керамических материалов следует стремиться к получению изделий с возможно высоким содержанием кристаллической фазы [31].

Направленный синтез муллита, как основной кристаллической фазы алюмосиликатной керамики, в процессе формирования структуры обеспечивает получение изделий с заданными физико-техническими свойствами: прочностью,

термической и коррозионной устойчивостью и др. Этому способствуют игольчатые кристаллы муллита, которые образуют густую сетку в участках расположения расплава, образуя жесткий каркас [45].

На процесс формирования муллита и спекание алюмосиликатной керамики оказывает влияние большое количество факторов: наличие примесей в сырьевых материалах, введение минерализующих добавок, степень измельчения сырьевых компонентов, газовая среда в печи при обжиге, скорость нагрева и длительность выдержки при максимальной температуре в процессе обжига и др.

1.5.1 Активация процесса синтеза муллита за счет введения минерализующих добавок

Важный фактор, влияющий на спекание керамического материала, – степень дефектности кристаллической решетки спекаемого материала. Применение исходных компонентов, имеющих сильно искаженную кристаллическую решетку, позволяет значительно повысить скорость спекания, так как при этом резко возрастает коэффициент термодиффузии, то есть ускоряется процесс массопереноса.

Активность исходных материалов можно повысить введением небольшого количества добавок, образующих с основным веществом твердые растворы и вызывающих образование дополнительных вакансий в кристаллической решетке, за счет чего увеличивается коэффициент термодиффузии [48].

Кроме повышения дефектности кристаллической решетки минерализаторы существенно изменяют ход процесса жидкофазного структурообразования, активизируя вязкое течение расплава и термодиффузионные процессы [48].

Одним из самых распространенных путей повышения выхода муллита является введение в состав природного алюмосиликатного сырья глиноземистых материалов, что позволяет связать выделяющийся в процессе образования муллита свободный кремнезем во вторичный муллит [43]:





На полноту и температуру образования вторичного муллита оказывают влияние зерновой состав и структурное состояние Al_2O_3 , так при прочих равных условиях введение добавки электроплавленного корунда дает в 2–4 раза меньший выход муллита, чем введение добавки технического глинозема [49–51].

Среди минерализаторов, повышающих дефектность кристаллической решетки, наиболее эффективное действие на процесс спекания огнеупорного глинистого сырья оказывают добавки оксидов 3d-переходных элементов (Fe_2O_3 и MnO_2), которые способны образовывать дефектные твердые растворы с муллитом [52]. Кроме того, отмечается [53] положительное влияние данных оксидов на спекание глиноземистых материалов.

Авторами [54] установлено, что при температурах обжига 1150–1200 °С в присутствии оксида железа в керамических массах происходит образование более совершенной структуры муллита, при этом совершенствование структуры может происходить в твердых растворах на его основе.

Введение добавки MnO_2 в состав масс на основе боксита усиливает кристалличность структуры спеченного материала и способствует образованию более плотной микроструктуры [55].

Как уже отмечалось ранее, введение минерализующих добавок может способствовать образованию расплава с желаемыми свойствами [47]. Так введение добавок щелочных оксидов способствует снижению поверхностного натяжения расплава и его вязкости, но в то же время удлиняет интервал спекшегося состояния материала. При наличии K_2O , PbO , P_2O_5 и других оксидов введение дополнительного количества кремнезема повышает вязкость расплава, в других случаях – снижает. Добавка глинозема всегда повышает поверхностное натяжение расплава.

Оксиды ZnO , TiO_2 , MgO и фторид CaF_2 повышают реакционную способность расплава, увеличивая его количество и изменяя строение [45]. Кроме того, введение в алюмосиликатную керамику оксидов магния и цинка снижает температуру появления жидкой фазы на 50–100 °С [56]. Авторы [48] связывают дей-

ствии добавок оксидов типа RO со сдвигом максимума экзотермического эффекта (900–920 °C) в более низкую температурную область. Этот эффект связан с сегрегацией оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , последующим образованием кластеров по схеме $n(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) \cdot m\text{SiO}_2 \rightarrow (1-n)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-m)\text{SiO}_2$, которые служат основой для дальнейшего образования муллита.

Установлено [48], что оксиды CaO, MgO и ZnO оказывают влияние на активацию процесса спекания керамики на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, что подтверждается уменьшением водопоглощения образцов. Данные добавки также способствуют повышению механической прочности материала за счет снижения его пористости.

Оксид кальция также может повышать количество расплава в керамических массах при обжиге, так как он, имея высокую температуру плавления, в глинодержащих массах играет роль сильного плавня вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений – анортита и геленита [36]. При введении добавок оксидов двухвалентных катионов (CaO и BaO) в состав керамических масс на основе природного алюмосиликатного сырья увеличивается прочность и спеченность обожженных образцов. Это связано с образованием более обильной жидкой фазы, в пределах которой развивается кристаллическая фаза [57].

Отмечается положительное влияние модифицирующих добавок MgO и TiO_2 на прочностные характеристики и уплотнение черепка корундомуллитовых огнеупоров. При этом указывается, что добавка MgO интенсифицирует синтез муллита [58–59].

При использовании фторидных добавок (AlF_3 и CaF_2) муллит синтезируется в алюмосиликатной композиции при 1300 °C. При тех же условиях добавка сульфата бария не приводит к образованию муллита [60]. Кроме того, фториды интенсифицируют превращения гидратов глинозема в корунд [61].

Согласно исследованиям [8] при спекании алюмосиликатной керамики в интервале температур 1400–1450 °C эффективность добавок оксидов-минерализаторов в ряду Fe_2O_3 , MnO_2 , Na_2O , CaO снижается.

Авторами [62] отмечается, что катионы щелочноземельных металлов (Ca^{2+} и Mg^{2+}) способствуют частичному переходу группы AlO_4 в AlO_6 и не создают условий для возникновения крупных комплексов из групп SiO_4 и AlO_4 , что приводит к снижению вязкости расплава и создает лучшие условия для образования новых кристаллических фаз.

В меньшей мере на процесс образования муллита влияют анионы из-за большого размера и меньшей подвижности, чем у катионов. Малые ионы имеют размер примерно 0,0016 мкм и замедляют процесс образования муллита. Ионы действуют на процесс муллитизации в следующей последовательности: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ [45].

Отмечается [63], что эффективность действия добавок на спекание зависит от расплава. Спекание улучшается при образовании в расплаве упорядоченных групп, сходных по строению со спекающейся твердой фазой. Следовательно, для синтеза муллита нужно, чтобы алюмокислородные комплексы находились частично в четверной и частично в шестерной координации.

Эффективность спекающих добавок оценивается по следующим параметрам [43].

1. Разностью электроотрицательности $\Delta\chi$ катионов добавки и основного оксида: $\Delta\chi$ больше у более активных добавок.

2. Относительной разницей ионных радиусов катиона добавки и основного оксида $\Delta r / r_{\text{ок}}$: у более активных добавок эта разница меньше, так как по мере увеличения $\Delta r / r_{\text{ок}}$ растворимость добавки в оксиде уменьшается.

3. Разницей силы связи катионов с кислородом: сила связи катиона к кислороду основного оксида должна быть меньше, чем сила связи катиона добавки к кислороду.

Кроме того, эффективность добавок зависит от концентрации: она не должна превышать концентрации, приводящей к синтезу побочных кристаллических фаз, и должна лежать в пределах растворимости [43].

Отмечается, что свойства керамических материалов зависят не только от вида и количества добавки, но и от технологического приема ее введения в ке-

рамику. Так введение малых добавок из водных растворов солей позволяет достичь более равномерного распределения добавки и позволяет ввести добавку в активном состоянии, так как соль в растворе диссоциирует на ионы [64].

Таким образом, спектр минерализующих добавок достаточно широк, их влияние на спекаемость сырья и фазовый состав продуктов обжига, зачастую, связано с индивидуальными особенностями сырья. Выбор оптимальных добавок, максимально интенсифицирующих спекание и регулирующих структуру обожженного материала, может существенно снизить себестоимость керамической продукции за счет понижения расходов дорогостоящего сырья и энергии.

1.5.2 Механоактивация спекания алюмосиликатной керамики и синтеза муллита

Известно что, основным энергетическим источником процесса спекания является свободная энергия поверхности частиц на границах раздела фаз (кристалл – газ и жидкость – газ) [44].

Скорость взаимодействия различных минералов, образующих легкоплавкие эвтектики или взаимодействующих друг с другом, находится в прямой зависимости от дисперсности исходных компонентов. Поэтому при определении степени помола компонентов массы исходят из того, что скорость гетерогенного взаимодействия между веществами пропорциональна площади поверхности контакта реагирующих фаз [45].

Отмечается [65], что при синтезе муллита из алюмосиликатов в большей степени имеет значение дисперсность оксида алюминия, так как оксид кремния разрыхляется в ходе полиморфных превращений.

Большинство исследований [66–69], посвященных механоактивации синтеза муллита, отмечают, что она положительно влияет на строение муллита, снижает температуры его образования, повышает прочностные характеристики керамики и реакционную способность компонентов при обжиге.

При синтезе муллита из глин механоактивация оказывает существенное влияние на процесс их муллитизации, это проявляется в повышении реакционной

способности глин при обжиге и в увеличении прочности получаемой на их основе керамики [69]. При синтезе муллита из смеси каолинита с гидроксидом алюминия в активированной смеси муллит появлялся при температуре 1350 °С [70].

Установлено [36], что при равной дисперсности порошки длительного сухого помола проявляют большую активность при спекании, чем порошки мокрого помола. Это можно объяснить образованием при сухом помоле более мощного аморфизированного слоя Бейбли.

Но автором [71] отмечается, что при мокром помоле достигается более высокая степень измельчения, чем при сухом, даже при меньших энергетических затратах. Это связано с дополнительным расклинивающим действием жидкости в устье микротрещин, которые присутствуют на поверхности материалов – эффект Ребиндера [72].

В технологии пропантов подготовка сырья может вестись как по сухой, так и по мокрой схеме. При этом отмечается [73], что при использовании сухого помола в технологии магнезиальнокварцевых пропантов содержание фракции менее 5 мкм в молотой шихте не превышает 35–40 мас.%. В результате чего после спекания керамика содержит остаточную пористость в пределах 5–8 об.%, отрицательно влияющую на прочность гранулированного материала.

По мнению авторов [74], средний размер кристаллов керамических изделий, полученных методом сухого помола, колеблется в пределах 20–30 мкм, в то время как для получения изделий муллитового состава высокой прочности размер кристаллов в изделии не должен превышать 10–15 мкм.

Таким образом, увеличение дисперсности материала положительно сказывается на прочностных свойствах керамических материалов и синтезе муллита, но операция тонкого измельчения сырья является весьма энергозатратной, поэтому изыскание путей снижения длительности помола позволит снизить себестоимость продукции.

1.5.3 Влияние температурного режима обжига на спекание алюмосиликатной керамики и синтез муллита

Большое практическое значение в процессах спекания и формирования новых кристаллических фаз имеют температура обжига и длительность нагрева [45].

По данным [75] минимальная продолжительность нагрева каолиновых масс для образования муллита составляет 1,6 часа, в том числе стадия образования вторичного муллита занимает 0,3 часа.

С повышением температуры обжига возрастает объемная диффузия на первой стадии спекания, снижается вязкость жидкой фазы, повышается ее реакционная способность, это интенсифицирует процесс спекания и образования кристаллических фаз [76].

Установлено, что на синтез муллита оказывает влияние не только максимальная температура обжига, но и скорость нагрева смеси. При высокой скорости нагрева в большей степени сохраняется активность исходных тонкодисперсных компонентов и, так как в реакциях участвуют компоненты с дефектной кристаллической решеткой, это приводит к ускорению реакций между твердыми веществами и к повышению их растворимости в жидкой фазе. Кроме того, быстрый нагрев снижает вязкость образующегося расплава, так как для растворения SiO_2 и Al_2O_3 , повышающих вязкость, необходима не только высокая температура, но и время [77].

Кроме температуры обжига на синтез муллита может оказывать влияние температура предварительного прокаливания. Данная операция проводится с целью приведения кристаллической решетки каолинита в активное состояние за счет увеличения ее дефектности.

Отмечается [78], что при температуре порядка 550 °С каолинит разрушается с образованием аморфного метакаолинита, который при обжиге будет проявлять более высокую активность.

Из других литературных источников [79] известно, что для получения метакаолина исходный материал необходимо прокаливать в интервале температур

700–900 °С, поскольку в этот период происходит максимальное удаление химически связанной воды, а кристаллизация первичного муллита еще не начинается.

В результате исследований [80] установлено, что наибольшую активность проявляет метакаолин, полученный при прокаливании каолина при температуре 760–780 °С, причем рекомендуется достаточно быстрый темп нагрева природного каолина со скоростью (5–6) °С/мин и выдержкой при максимальной температуре на протяжении 15 минут.

При проведении термической обработки глинистого сырья при температурах от 1025 до 1145 °С наблюдается положительное влияние на синтез муллита, которое связано завершением разложения структуры каолинита и началом синтеза кристаллов муллита [81].

Стадии термической обработки являются одними из самых дорогостоящих в керамической технологии, поэтому такие противоречивые данные об оптимальных температурных режимах термоподготовки и обжига алюмосиликатного сырья обуславливают необходимость дальнейшего изучения данного вопроса.

1.5.4 Влияние газовой среды на спекание керамики

Газовая среда изменяет состав и свойства поверхностных слоев зерен и влияет на процесс спекания керамических масс [36].

Активное воздействие оказывает восстановительная среда, при которой оксид железа переходит из трехвалентной в двухвалентную форму с образованием более легкоплавких эвтектик, например фаялита, обуславливающего снижение температуры образования жидкой фазы и кристаллизации муллита при температуре около 850 °С [45].

По данным А. Маккензи процесс образования муллита в присутствии водяного пара ускоряется в 3,5 раза, в присутствии водорода – в 2 раза, в присутствии азота – в 1,6 раза по сравнению со скоростью муллитизации в воздушной среде.

Садунас А.С. [82] наблюдал появление рефлексов муллита на дифрактограммах при нагревании просяновского каолина в восстановительной среде (H₂, СО) уже при температуре 850 °С.

По данным авторов [83] ранее спекание сукпакской глины (при температуре 900 °С) происходит в восстановительной среде и при пониженном давлении.

Таким образом, все технологические параметры производства алюмосиликатной керамики оказывают влияние на структуру и свойства конечного продукта.

Технология алюмосиликатных пропантов несколько отличается от традиционной керамической технологии, поэтому следует уделить внимание ее особенностям и рассмотреть возможные пути повышения прочностных характеристик расклинивающих агентов на основе природного глинистого сырья.

1.6 Алумосиликатные пропанты

Алюмосиликатные пропанты сочетают в себе высокую прочность, относительно невысокую плотность, повышенную способность противостоять воздействию кислот, высокие показатели сферичности и округлости, поэтому на данный момент они являются одним из самых востребованных видов керамических пропантов.

1.6.1 Классификация и требования к алюмосиликатным пропантам

Алюмосиликатные пропанты согласно своей прочности и относительной плотности делятся на три большие группы: высокопрочные, пропанты промежуточной плотности и пропанты низкой плотности.

Высокопрочным пропантом является керамический агломерированный боксит, который изготавливают из качественных бокситовых или смеси бокситов и каолиновых руд. Конечный продукт обычно содержит до 85% оксида алюминия, оставшиеся 15% приходятся на оксиды железа, титана и кремния. Удельная плотность такого пропанта 3,65 г/см³. Агломерированные бокситы применяются в основном в глубоких (более 3500 м) скважинах [25].

Пропанты промежуточной плотности на основе смеси бокситов и каолинов (удельная плотность 3,15 г/см³) по сравнению с агломерированными бокситами содержат меньше оксида алюминия и больше оксида кремния. При пластовых

давлениях до 80 МПа они близки по проницаемости к агломерированным бокситам, поэтому в таких случаях, благодаря их более низкой стоимости, ими заменяют бокситы [25].

Пропанты низкой плотности на основе каолинов (удельная плотность 2,72 г/см³) имеют главную отличительную особенность, они содержат около 49% оксида алюминия и 45% оксида кремния [25].

Кроме того, были созданы полимерно-покрытые смолой пропанты, пригодные для использования там, где естественные пропанты неприменимы. За счет полимеризации покрытия под воздействием высоких температур и давления происходит прочное сцепление пропантов. В результате минимизируется вынос пропантов в процессе эксплуатации скважины после ГРП. При этом сохраняется высокое значение проницаемости даже при воздействии на полимерно-покрытые пропанты высоких давлений [25, 84–86].

Качество алюмосиликатных пропантов оценивается исходя из их следующих характеристик: прочность, насыпная и истинная плотность, сферичность и округлость гранул, растворимость в кислотах, размер гранул и гранулометрический состав [14, 23]. Основные требования к алюмосиликатным керамическим пропантам регламентируются ГОСТ Р 51761–2013 (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Требования к алюмосиликатным пропанам согласно ГОСТ Р 51761-2013 [14]

Показатель	Норма для фракций							
	10/14	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
Сопротивление раздавливанию, %, не более, при давлении, МПа								
51,7	25,0	20,0	20,0	20,0	15,0	7,0	7,0	5,0
68,9	-	25,0	25,0	25,0	20,0	10,0	10,0	8,0
Массовая доля Al ₂ O ₃ , %, не менее	50							
Массовая доля гранул основной фракции, %, не менее	90							
Сферичность, условные единицы, не менее	0,7							
Округлость, условные единицы, не менее	0,7							
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	1,9							

Продолжение таблицы 1.4

Показатель	Норма для фракций							
	10/14	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
Растворимость в смеси соляной и фтористоводородной кислот, %, не более	8,0							
Растворимость в соляной кислоте, %, не более	1,0							
Мутность, ЕМФ, не более	200							

Как уже отмечалось ранее, основной характеристикой, играющей основополагающую роль при выборе пропанта, является его механическая прочность, так как именно высокое сопротивление пластовому давлению позволяет поддерживать трещину, сформированную в результате проведения ГРП, длительное время в открытом состоянии.

1.6.2 Технологические особенности получения алюмосиликатных пропантов

В химический состав алюмосиликатных пропантов, как правило, в различных соотношениях входят глинозем (оксид алюминия) и кремнезем (оксид кремния) [87–91]. Содержание этих оксидов в гранулированном материале определяет эксплуатационные характеристики пропантов: глинозем придает пропантам прочность, а кремнезем – эластичность, которая имеет определяющее значение в процессе формирования гранул для последующей муллитизации [8].

Основными сырьевыми материалами для получения алюмосиликатных пропантов являются каолины (поставщики каолинита и других глинистых минералов, играющих связующую роль и служащих основным источником муллита при обжиге) и бокситы (поставщики глинозема, играющего упрочняющую роль как за счет синтеза корунда, так и за счет синтеза вторичного муллита) [87–89, 92, 93]. В качестве добавок к природному сырью, а также в качестве основного сырья для производства алюмосиликатных пропантов используются отходы производства, такие как: белитовый шлам (отход глиноземного производства), зола от сжигания углей, шламовые отходы глиноземного производства, железистые, медные,

никелевые, фосфорные, свинцовые, свинцово-цинковые, цинковые, алюминиевые, титановые и другие шлаки [94–96].

В состав шихты для получения пропантов также могут вводиться различные модифицирующие добавки: карбид кремния, карбид титана, нитрид кремния, нитрид титана, оксинитриды кремния, соединения типа СИАЛОН, ферромарганец, силикомарганец и др. [97, 98]. Авторы [55] отмечают положительное влияние добавок CaO и MnO_2 на упрочнение пропантов на основе бокситов. Введение указанных добавок способствует образованию низкотемпературной жидкой фазы, что позволяет снизить температуру спекания бокситов до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Введение в состав бокситов добавок CaO и MnO_2 в количестве 2 мас.% позволяет снизить долю разрушенных гранул за счет упрочнения структуры муллитом игольчатого габитуса.

В настоящее время ведутся исследования, направленные на расширение ассортимента сырьевой базы для керамических пропантов [99–103], рассматривается возможность получения расклинивающих агентов с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками на основе клиноэнстатита, форстерита, кордиерита, силлиманита и т.д.

Технология алюмосиликатных пропантов включает в себя перечисленные ниже стадии.

1. Дробление исходного кускового алюмосиликатного сырья.
2. Предварительное прокаливание сырья с целью удаления адсорбированной и химически связанной влаги из структуры глинистых минералов.
3. Дробление и тонкий помол (до размера частиц менее 63 мкм), которые призваны обеспечить плотную упаковку частиц в грануле и способствовать интенсификации процесса спекания керамического изделия.
4. Грануляция в грануляторах интенсивного или тарельчатого типа полученного тонкодисперсного порошка с использованием в качестве связующего раствора карбоксиметилцеллюлозы, метилцеллюлозы, лигносульфонатов технических, также в качестве связующего может использоваться смесь органического связующего с соляной, плавиковой и серной кислотами и др. [104].

5. Сушка гранул и их рассев на целевые фракции;
6. Обжиг гранул во вращающейся печи и охлаждение гранул;
7. Рассев обожженных гранул на целевые фракции [8, 105, 106].

С целью улучшения эксплуатационных свойств пропантов разрабатываются новые модифицированные технологии их производства. Так предлагаются технологии, согласно которым грануляция проводится не в грануляторах, а путем распыления шликера в башенных распылительных сушилах [106]. Также существуют методы получения керамических пропантов в реакторе газоразрядной низкотемпературной плазмы из плавленного сырья [107].

Как видно из приведенной технологической схемы, технология алюмосиликатных пропантов весьма энергозатратна и во многом зависит от индивидуальных особенностей исходного керамического сырья. Поэтому, чтобы получить импортозамещающий продукт, по эксплуатационным свойствам не уступающий зарубежным аналогам, необходимо досконально изучить физико-химические и структурно-минералогические особенности алюмосиликатного сырья и с их учетом изыскать пути снижения себестоимости конечного продукта за счет интенсификации процесса его спекания.

1.7 Постановка цели и задач исследований

Целью данной работы явилась разработка составов и технологии облегченных и среднеплотных алюмосиликатных пропантов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- исследование и анализ взаимосвязи особенностей химико-минералогического состава и технологических свойств огнеупорного и легкоплавкого отечественного глиносодержащего сырья;
- исследование процессов химической активации синтеза и спекания муллита из глиносодержащего сырья;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава алюмосиликатных материалов на основе композиций глиносодержащего сырья с природными и техническими добавками;

- разработка составов и технологических особенностей получения высокопрочных алюмосиликатных керамических материалов на основе природного сырья с использованием модифицирующих и упрочняющих добавок;
- разработка эффективных технологических схем получения алюмосиликатных керамических пропантов из отечественного сырья;
- реализация на практике научных результатов работы.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения алюмосиликатных пропантов основными сырьевыми компонентами являются каолины, бокситы и огнеупорные глины, а также различные добавки природного и техногенного происхождения, интенсифицирующие процесс спекания материала и повышающие прочностные характеристики конечного продукта.

Комплексное исследование алюмосиликатного сырья Северо-Западного и Сибирского регионов России позволит оценить возможность использования его в технологии алюмосиликатных пропантов, а также наметить пути улучшения свойств расклинивающего агента на его основе.

С этой целью в данной работе опробовалось использование каолинов Боровичско-Любытинского месторождения Новгородской области, легкоплавкого глинистого сырья Первомайского и Кольцовского месторождений Красноярского края, бокситов Иксинского месторождения Архангельской области и Тиманского месторождений Республики Коми.

Причем бокситовое сырье представляет интерес как с точки зрения применения в качестве основного алюмосиликатного сырья в технологии пропантов, так и с точки зрения использования его в качестве высокоглиноземистых добавок, регулирующих свойства алюмосиликатных масс и изделий.

В связи с необходимостью расширения сырьевой базы керамической промышленности в данной работе опробовалась возможность использования в качестве одного из компонентов керамических масс таких каменистых пород как диабазы Назаровского месторождения и гранитоиды Чернореченского месторождения.

Выбор основных сырьевых компонентов обусловлен близостью месторождений к действующим предприятиям, выпускающим алюмосиликатные пропанты.

2.1 Каолины Боровичско-Любытинского месторождения

Боровичско Любытинское месторождение – обширная, вытянутая вдоль реки Мсты территория, где огнеупорные глины залегают попутно с бурым углем [108].

Боровичско-Любытинский район обладает крупнейшими залежами огнеупорных глин различных сортов, которые являются мощной сырьевой базой для огнеупорной промышленности. Месторождения этого района разрабатывается с 1855 г. В основе геологического разреза залегают породы, представленные пестроокрашенными, зеленоватыми и коричневатыми глинами с пропластками мергелей. Нижний слой сложен разнообразными песками и огнеупорными глинами с пропластками каменного угля.

Огнеупорные глины Боровичско-Любытинского района разделяются на три основных типа.

- Непластичные камнеподобные глины, так называемые «сухари», у которых отсутствует слоистость и пластичность, они имеют камнеподобный вид. Данный вид глинистого сырья лишен пластичности и не распускается в воде. Главной примесью «сухарей» является песок. В гранулометрическом составе преобладает тонкозернистая фракция. Минералогический состав представлен в основном каолинитом с примесью кварца и редкими включениями пирита, рутила, циркона, мусковита, гематита и органических веществ. Огнеупорность колеблется от 1670 °С до 1710 °С.

- Малопластичные глины – «полусухари» представляют собой переходный по пластичности тип глинистого сырья, их пластичность и связующая способность невысоки, но достаточны для использования полусухарных глин в качестве связующей добавки. По составу полусухарные глины неоднородны и загрязнены примесями кварца, угля, пирита и т.д. Содержание глинозема может колебаться от 26 до 36%, оксида железа от 1,8 до 3,2%. Огнеупорность лежит в пределах 1670–1750 °С.

- Пластичные глины («мыленки») уступают по качеству сухарным и полусухарным. Содержание глинозема составляет 26–32%, оксида железа – 1,5–5,7%, потери массы при прокаливании достигают 16%. Огнеупорность лежит в пределах 1580–1730 °С. «Мыленки» характеризуются высокой связанностью и низкой спекаемостью [32].

Средний химический состав полусухарного каолина Боровичско-Любытинского месторождения представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав полусухарного каолина Боровичско-Любытинского месторождения [32]

Содержание оксидов, мас.%								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
42,76– 53,71	26,93– 40,03	0,80– 5,90	0,36– 2,58	0,37– 1,30	0,06– 1,32	1,17– 2,65	0,45– 1,34	0,02– 16,82

По минералогическому составу полусухарный каолин представляет собой каолинитовую породу, почти полностью состоящую из каолинита с небольшой примесью кварца, гидраргиллита и мусковита. Встречаются примеси пирита, бурых оксидов железа, в малом количестве встречается рутил, циркон [32].

2.2 Бокситы Тиманского месторождения

По разведанным запасам бокситов Россия занимает седьмое место в мире. В настоящее время на территории Российской Федерации разведано 44 месторождения. Крупные месторождения бокситов находятся на Урале, в Ленинградской области, в Алтайском и Красноярском краях [109]. Значительные запасы бокситов сосредоточены в двух крупнейших месторождениях России – Вежаю-Ворыквинском (Тиманская бокситорудная провинция, Республика Коми) и Висловском (Белгородская область) [110].

Тиманская бокситорудная провинция располагается на севере Европейской части России, имеет вытянутую в субмеридиональном направлении форму (400 км в длину при ширине 100 км). Провинция включает два бокситорудных района: Среднетиманский и Южно-Тиманский. Большая часть Среднетиманского

бокситового района расположена в Республике Коми и только Ямозерское проявление Ворыквинского рудного узла находится на крайнем востоке Архангельской области [111]. Основными месторождениями Среднетиманского района являются: Верхнешугорское, Вежаю-Ворыквинское и Восточное; Южно-Тиманского района: Пузлинское, Тимшерское, Верхневольское, Кедвинское и др. [112].

Бокситоносный горизонт Среднетиманского бокситорудного района перекрыт базальтами верхнего девона и песчано-глинистыми прибрежно-морскими отложениями. Глубина залегания кровли бокситов доходит до 350 м.

По химическому составу бокситы малокремнистые, железистые, железо присутствует в окисленной форме [113]. Химический состав бокситов Среднетиманского бокситорудного района приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав бокситов Среднетиманского бокситорудного района [113]

Содержание оксидов, мас. %							
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO	MgO	K ₂ O и Na ₂ O
36,50– 55,20	2,00– 12,30	20,20– 35,00	2,10– 4,00	0,11– 0,56	1,00– 1,70	0,47– 1,70	0,00– 0,50

По минералогическому составу бокситы тиманского месторождения относятся к гематит-бёмитовому и гематит-шамозит-бёмитовому типам, главные слагающими минералами которых являются бёмит, диаспор, второстепенными — шамозит, гётит, гематит и гидрогематит [112].

2.3 Бокситы Иксинского месторождения

Северо-Онежский бокситовый район сложен бокситами осадочного генезиса. Три крупнейших месторождения Северо-Онежского бокситового района: Иксинское, Плесецкое и Дениславское.

Иксинское месторождение расположено на северо-западе европейской части России, в Плесецком районе Архангельской области. Оно представлено шестью залежами и расположено по обоим берегам реки Онега. Общая площадь ме-

сторождения составляет около 120 км² при мощности пластов от 0,8 до 16,0 м [111].

Отличительной особенностью бокситов и огнеупорных глин Иксинского месторождения является высокое содержание в них глинозема при высоком, не характерном для других бокситовых месторождений мира, содержании кремнезема и относительно низком количестве оксидов железа [114].

Содержание глинозема, кремнезема и оксида железа по участкам и залежам месторождения варьирует от 49,9 до 55,09, от 16,68 до 21,00 и от 5,1 до 12,61 мас.% соответственно (таблица 2.3) [115].

Таблица 2.3 – Средний химический состав бокситов Иксинского месторождения [115]

Содержание оксидов, мас.%							
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	S	CO ₂
53,29	17,99	8,21	2,80	0,47	0,60	0,24	0,20

По минералогическому составу бокситы относятся к каолинит-бемитовому, реже к каолинит-гиббсит-бемитовому типу [111].

2.4 Легкоплавкое глинистое сырье Красноярского края

Легкоплавкие глины представляют собой полиминеральное глинистое сырьё, имеющее железисто-монтмориллонитовый и гидрослюдистый состав, в них часто присутствуют примеси песка и органических веществ. Показатель огнеупорности легкоплавких глин менее 1350 °С. Используются для приготовления грубокерамических изделий, строительного глиняного кирпича, черепицы, дренажных труб, цемента, гончарной посуды, скульптуры, керамзита. Вредными примесями являются грубообломочные включения, особенно известняка и гипса.

Месторождения легкоплавкого глинистого сырья есть во многих регионах России. Как правило, они имеют региональное значения и разрабатываются для применения на местных предприятиях, выпускающих строительные материалы.

В частности, легкоплавкие глины широко распространены на территории Красноярского края, главнейшими месторождениям являются Арбузовское, Красноярское, Коркинское, Балайское, Абаканское и др.

Как правило, легкоплавкие глины залегают пластами и имеют неоднородный химический состав (таблица 2.4) [32].

Таблица 2.4 – Химический состав легкоплавких глин месторождений Красноярского края

Содержание оксидов, мас.%						
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O и Na ₂ O	Δm _{прк}
15,20– 13,70	57,60– 60,10	4,70– 4,90	7,50– 7,70	1,90–2,20	3,70–4,40	7,60– 8,50

Особенности минералогического и химического составов определяют область применения легкоплавких глин. Они могут применяться в технологии различных строительных материалов: кирпича, керамической плитки, керамзита и др.

2.5 Диабазы

Минеральный состав диабазов сложен основным плагиоклазом и пироксеном, которые обычно присутствуют примерно в равных количествах. Плагиоклаз, как правило, представлен лабрадором. Плагиоклазовые кристаллы часто содержат включения стекла. Вулканическое стекло встречается только в краевых частях диабазовых тел. В качестве второй пироксеновой составной части встречаются авгит, гиперстен и пижонит. Оливин в большинстве диабазов частично переходит в серпентин. Кварц является второстепенной составной частью многих диабазов. Структура диабаза в основном средне- и крупнозернистая. Цвет диабазов колеблется от тёмно-серого до зеленовато-чёрного [112].

Диабазовые породы отличаются высокой твердостью, прочностью на сжатие до 300–400 МПа и ударной вязкостью, это связано со свойственной этим породам структурой и повышенным содержанием в их составе железомagneзиаль-

ных силикатов. Плотность диабаза составляет 2790–3300 кг/м³, температура плавления варьируется от 1005 до 1250 °С [116].

Средний химический состав диабазовых пород представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Средний химический состав диабазовых пород

Содержание оксидов, мас.%										
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	TiO ₂	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
15,68	49,04	4,04	7,70	9,28	1,46	5,88	0,26	0,92	2,84	0,26

Назаровское месторождение долеритового базальта (диабаз) находится в 7 км от г. Назарово Красноярского края. Разрабатывается Назаровским заводом ЖБК, на базе которого выпускается щебень [117].

2.6 Гранитоиды

Гранитоиды представляют собой зернистые полевошпатовые породы, одним из основных минералов в составе которых является кварц (его количество достигает 15–25%). Содержание темноцветных минералов в гранодиоритах варьирует от 15 до 20%. По минеральному составу гранитоиды делятся в зависимости от содержания кварца, соотношения калиевого полевого шпата и плагиоклаза, содержания анортита в плагиоклазе, состава и количества темноцветных минералов.

В гранитоидах содержится более 65% SiO₂, они характеризуются повышенным содержанием щелочей (6,5–9%), пониженным количеством оксидов кальция (0,5–4,5%) и железа (2–6%), оксид магния в гранитоидах содержится в незначительном количестве (менее 2%). Отдельные разновидности четко различаются по содержанию кремнезема, кальция и щелочей [118].

"Чернореченский" гранитный карьер – крупное месторождение гранита, с запасом горной массы около 40 млн.м³. Месторождение находится в 6,5 км к юго-западу от пгт. Новочернореченский Козульского района, 120 км от Красноярска в сторону Ачинска [119].

2.7 Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и изделий на их основе

Для достижения поставленной цели в работе применялись современные физико-химические методы исследования, которые использовались комплексно для получения объективных результатов анализа с малой погрешностью: рентгеновский метод, термический анализ, оптическая и электронная микроскопия и др.

2.7.1 Рентгенофазовый анализ

Определение минералогического состава сырьевых материалов и фазового состава готовых керамических изделий осуществлялось с помощью качественного и количественного рентгенофазового анализа.

Рентгенографический анализ основан на том, что каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную картину расположения дифракционных линий и их интенсивностей [120]. Основой рентгенофазового анализа является явление дифракции рентгеновских лучей кристаллами. Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом [121]. Формула Вульфа–Бреггов выражает математическую связь между межплоскостным расстоянием в кристалле и геометрией дифракционной картины:

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

где d – межплоскостное расстояние, нм;

Θ – угол падения рентгеновского луча, град;

$n = 1, 2, 3$ (целое число длин волн);

λ – длина волны рентгеновского луча, нм [121].

Данное уравнение является основой всех рентгеновских методов исследования кристаллических тел и используется для расчета межплоскостных расстояний d , собственно являющихся характеристикой конкретной кристаллической решетки. Сущность метода заключается в сопоставлении значений межплоскост-

ных расстояний (d) и относительной интенсивности (I) рефлексов определенных экспериментально с эталонными рентгенограммами [120].

Выделяют качественные и количественные методы рентгенофазового анализа. Задачей качественного анализа является определение природы кристаллических фаз, которые содержатся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую дифракционную картину с определенным набором максимумов. Задачей количественного анализа является определение количества тех или иных фаз в смеси. Данный вид анализа основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте [122].

В данной работе рентгенографическое исследование минералогического состава анализируемого алюмосиликатного сырья проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении, при напряжении на трубке 40 кВ и токе 25 мА, скорость вращения гониометра 4 градуса в минуту, предел измерения (чувствительность съемки) от 2000 до 4000 имп/с.

2.7.2 Комплексный термический анализ

Комплексный термический анализ объединяет в себе методы, в основе которых лежит исследование зависимости какого-либо физического параметра системы от температуры, при этом данный физический параметр регистрируется как динамическая функция температуры. Основными методами термического анализа являются динамическая термогравиметрия (ТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

В термогравиметрии регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая в результате проведения эксперимента кривая зависимости позволяет делать выводы о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, а также о термостабильности и составе веществ, образующихся в результате нагревания, и о составе остатка, при его наличии [123].

Дифференциальный термический анализ основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и эталона – термически инертного в

данном интервале температур вещества. Регистрируемый параметр – разность их температур, которая измеряется при нагревании или охлаждении образца и эталона с постоянной скоростью. Физические переходы и химические реакции связаны с изменениями энтальпии и вызывают изменение разности температур. К таким явлениям относятся: фазовые переходы, плавление, перестройка кристаллической структуры, кипение, возгонка, испарение, дегидратация, диссоциация, разложение, окисление, восстановление, разрушение кристаллической решетки и др. Эти превращения сопровождаются выделением или поглощением тепла [123].

Дифференциальная сканирующая калориметрия основывается на измерении разности тепловых потоков между исследуемым образцом и эталоном, которые нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, при этом их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока dH/dt (мккал/с) от температуры. Кривые ДСК и ДТА внешне очень похожи, но имеют разные единицы измерения по оси ординат. Как и в методе ДТА, площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии [123].

Термический анализ исследуемых проб выполнялся на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600 при следующих условиях съемки: скорость поднятия температуры – 10 градусов в минуту, среда – воздушная, тигли – корундовые, навеска – 20–40 мг.

2.7.3 Гранулометрический анализ

Гранулометрический состав исследуемого глинистого сырья определялся седиментационным методом, основанным на законе Стокса, согласно которому частицы шарообразной формы, оседающие в вязкой среде, имеют скорость осаждения пропорциональную своему диаметру. Общая формула, устанавливающая зависимость между размерами частиц и условиями осаждения:

$$d = 10 \sqrt{\frac{3,06 \cdot H \cdot \eta \cdot 10}{(\rho - \rho_{ж}) \cdot \tau}}, \quad (2.2)$$

где, d – диаметр частицы, мкм;

H – высота осаждения, см;

η – вязкость жидкости, Па·с;

ρ и $\rho_{жс}$ – плотность материала и жидкости, г/см³;

τ – продолжительность оседания, мин. [124].

2.7.4 Определение основных технологических свойств глинистых пород

Основными технологическими свойствами глин являются пластичность, поведение при сушке и обжиге. Данные свойства определяют поведение глинистого сырья и изготовленных на его основе полуфабрикатов на всех этапах керамической технологии.

Под пластичностью затворенных водой глин принято понимать их способность принимать любую форму под воздействием внешних усилий без разрыва сплошности (образования трещин) и сохранять ее после снятия усилий [124]. В данной работе пластические свойства исследуемых проб глинистых пород характеризовались числом пластичности по методу Аттерберга согласно ГОСТ 21216.1–81.

Чувствительность глин к сушке определяет способность сырца, отформованного из глины, противостоять внутренним напряжениям, развивающимся в результате удаления усадочной воды, без трещин и деформаций. Эта способность численно выражается величиной коэффициента чувствительности к сушке [124].

Спекание материала – это самый важный процесс, который протекает при обжиге. В результате спекания происходит уплотнение и упрочнение изделия. Процесс спекания оценивается по изменению плотности обжигаемого материала: спекшимися считают материалы, достигшие в процессе обжига определенного минимального водопоглощения (открытой пористости), значение которого зависит от назначения и предъявляемых к соответствующим изделиям требований [124].

В данной работе водопоглощение обожженных образцов из керамических масс определялось согласно ГОСТ 2409–2014 методом вакууммирования, в качестве пропитывающей жидкости использовалась вода.

Под прочностью при сжатии понимают максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения [124].

В работе прочность при сжатии определялась согласно ГОСТ Р 53065.2–2008 на образцах пластического (кубики) и полусухого (цилиндры) формования с использованием гидравлического пресса.

2.7.5 Растровая электронная микроскопия

Электронная микроскопия позволяет оценить формы и размеры отдельных кристаллов, частиц, зерен в структуре материала, изучить процессы, протекающие на их границах и процессы образования новых кристаллических фаз, а также оценить пористость структуры материала.

Суть растровой электронной микроскопии (РЭМ) заключается в сканировании участка исследуемого образца узко сфокусированным электронным зондом и детектировании сигналов, возникающих при этом. При взаимодействии электронов пучка с образцом происходят следующие явления: эмиссия вторичных, отраженных и Оже-электронов, рентгеновское излучение, генерация электронно-дырочных пар и др. [125].

В растровой электронной микроскопии наибольший интерес представляют сигналы, создаваемые вторичными и отраженными электронами, так как они меняются при изменении топографии поверхности исследуемого образца. Вторичная электронная эмиссия возникает в объеме вблизи области падения пучка, это позволяет получить изображение высокого разрешения. За счет большой глубины фокуса растрового электронного микроскопа и эффекта отнения рельефа контраста во вторичных электронах возникает объемность изображения [125].

Определение микроструктурных характеристик исследуемых объектов осуществлялось с помощью сканирующих (растровых) электронных микроскопов SEM «НИТАСНІ S-570», РЭМ JSM-840 фирмы «Jeol».

2.7.6 Исследование свойств готовых изделий – пропантов

К физическим характеристикам пропантов, влияющим на проводимость трещины, относятся такие параметры, как гранулометрический состав, прочность, размер, форма и плотность. В данной работе исследование свойств пропантов проводилось согласно ГОСТ Р 51761–2013.

2.7.6.1 Определение гранулометрического состава пропантов

Для проведения испытания используется набор из семи сит с поддоном (таблица 2.6)

Таблица 2.6 – Набор сит для отсева фракции

Номер сита в наборе для отсева фракций						
10/14	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	40/70
7	8	8	12	12	16	30
10	12	12	16	16	20	40
12	14	14	18	18	25	45
14	16	16	20	20	30	50
16	18	18	25	25	35	60
18	20	20	30	30	40	70
20	30	30	40	40	50	100

Две параллельные пробы массой 100 грамм помещают на верхнее сито соответствующего набора, после чего просеивают на лабораторном вибраторе в течение 10 минут. После окончания просеивания с каждого сита и поддона с помощью щетки извлекают остатки пропантов, а затем взвешивают. Массовая доля пропантов на каждом сите вычисляется с точностью до второго знака после запятой. За результат испытания принимают среднеарифметическое значение массовых долей пропантов на каждом из сит и поддоне [14].

2.7.6.2 Определение насыпной плотности пропантов

Насыпная плотность – это масса единицы объема свободно насыпанного материала. Для пропантов это одна из ключевых характеристик, так как именно насыпная плотность определяет вязкость жидкости разрыва, которая будет при-

меняться при проведении операции ГРП. Чем меньше насыпная плотность пропанта, тем меньшей вязкостью должна обладать жидкость, чтобы поддерживать пропант во взвешенном состоянии. Следовательно, тем менее энергозатратна операция ГРП.

Для определения насыпной плотности пропанты взвешивают в мерном сосуде. Для этого предварительно взвешивают сухой мерный сосуд с погрешностью не более 0,02 г, затем через воронку заполняют сосуд лабораторной пробой пропантов до отметки 100 см³, не встряхивая и не трамбуя. Для обеспечения равномерной засыпки точку истечения пропантов перемещают. После этого мерный сосуд с пропантами взвешивают с погрешностью не более 0,02 г.

Насыпную плотность $\rho_{\text{нсп}}$, г/см³, вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{нсп}} = \frac{m_{\text{с.п}} - m_{\text{с}}}{V_{\text{п}}}, \quad (2.3)$$

где $m_{\text{с.п}}$ – масса сосуда с пропантами, г;

$m_{\text{с}}$ – масса сосуда, г;

$V_{\text{п}}$ – объем пропантов в сосуде, равный 100 см³ [14].

2.7.6.3 Определение сопротивления при раздавливании

Сопротивление раздавливанию – это прочностная характеристика пропанта, которая определяется совершенством структуры материала, наличием дефектов, распределением и выраженности границ соприкосновения фаз. Величина сопротивления раздавливанию определяет глубину трещины, на которой может применяться пропант.

Сущность метода заключается в определении массовой доли разрушенных при заданной сжимающей нагрузке гранул. Испытание проводится на гидравлическом или механическом прессе, обеспечивающем постепенное и плавное увеличение давления.

Пробу массой 100–120 г просеивают на ситовом лабораторном вибраторе в течение 10 минут через соответствующий той или иной фракции набор сит. Пропанты, не прошедшие через верхнее сито и прошедшие через нижнее, отбрасывают, а остальные используют для испытания.

Серию испытаний проводят на восьми навесках: по две параллельные навески при значениях давлений P , равных 51,7; 68,9; 86,2 и 103,4 МПа.

Формула для расчета необходимой навески m , г:

$$m = 1,22\rho_{\text{нсп}} \frac{\pi d_{\text{вн}}^2}{4}, \quad (2.4)$$

где 1,22 – постоянная приспособления для раздавливания гранул, учитывающая объем пропантов, который должен быть нагружен на 1 см^2 площади дна приспособления, $\text{см}^3/\text{см}^2$;

$\rho_{\text{нсп}}$ – насыпная плотность (рассчитанная по формуле 2.3), $\text{г}/\text{см}^3$;

$d_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр приспособления для раздавливания гранул, см.

Необходимое количество пропантов взвешивают с погрешностью не более 0,02 г и засыпают при помощи воронки в приспособление для раздавливания гранул (рисунок 2.1), для равномерного распределения гранул при засыпании пере-

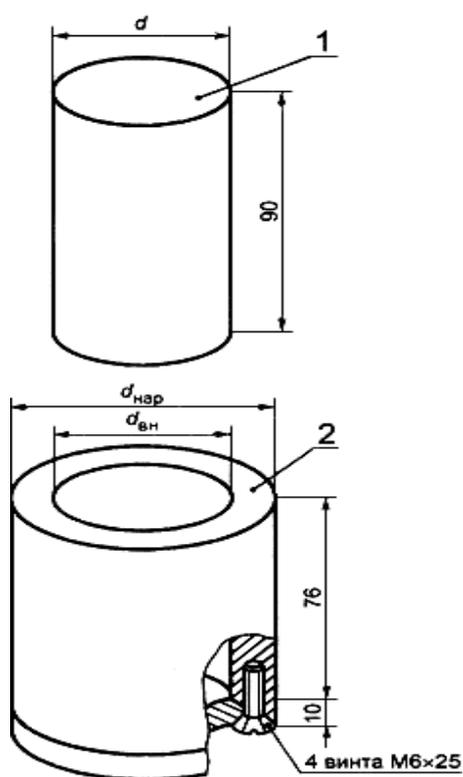


Рисунок 2.1 – Приспособление для раздавливания: 1 – пуансон; 2 – форма

мещают точку истечения пропантов. Поворотом пуансона на 180° без применения усилия выравнивают поверхность гранул. После чего приспособление для раздавливания помещают в пресс для испытания на сжатие.

Усилие F , Н, необходимое для обеспечения заданного давления, рассчитывают по формуле:

$$F = p \frac{\pi d_{\text{вн}}^2}{4}, \quad (2.5)$$

где p – давление, МПа;

$d_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр приспособления для раздавливания гранул, мм.

В течение минуты равномерно увеличивают нагрузку до достижения усилия, рассчитанного по формуле 2.5, которое поддерживают в течение 2 минут. После чего усилие снимают, содержимое из приспособления для

раздавливания гранул переносят на набор сит для отсева на лабораторном вибраторе в течение 10 минут. После отсева разрушенные гранулы из поддона взвешивают с погрешностью не более 0,02 г. Массовую долю разрушенных гранул f , %, вычисляют по формуле:

$$f = \frac{m_1}{m} \times 100\%, \quad (2.6)$$

где m_1 – масса разрушенных гранул, г;

m – навеска для испытания, г [14].

2.8 Методологическая схема исследования

Проведенные сведения об алюмосиликатном сырье Северо-Западного региона (каолины Боровичско-Любытинского месторождения, бокситы Иксинского и Тиманского месторождений), легкоплавком глинистом сырье Красноярского края, а также о каменистых породах Назаровского и Чернореченского месторождений позволяют сделать предположение о перспективности их применения в качестве основного сырья в технологии облепченных и среднеплотных алюмосиликатных пропантов.

Для получения материалов с заданными характеристиками и удовлетворительными эксплуатационными свойствами планируется введение в состав керамических масс на основе указанного выше сырья природных и техногенных добавок минерализующего, спекающего и упрочняющего действия.

Принятая в работе структурно-методологическая схема исследований приведена на рисунке 2.2.

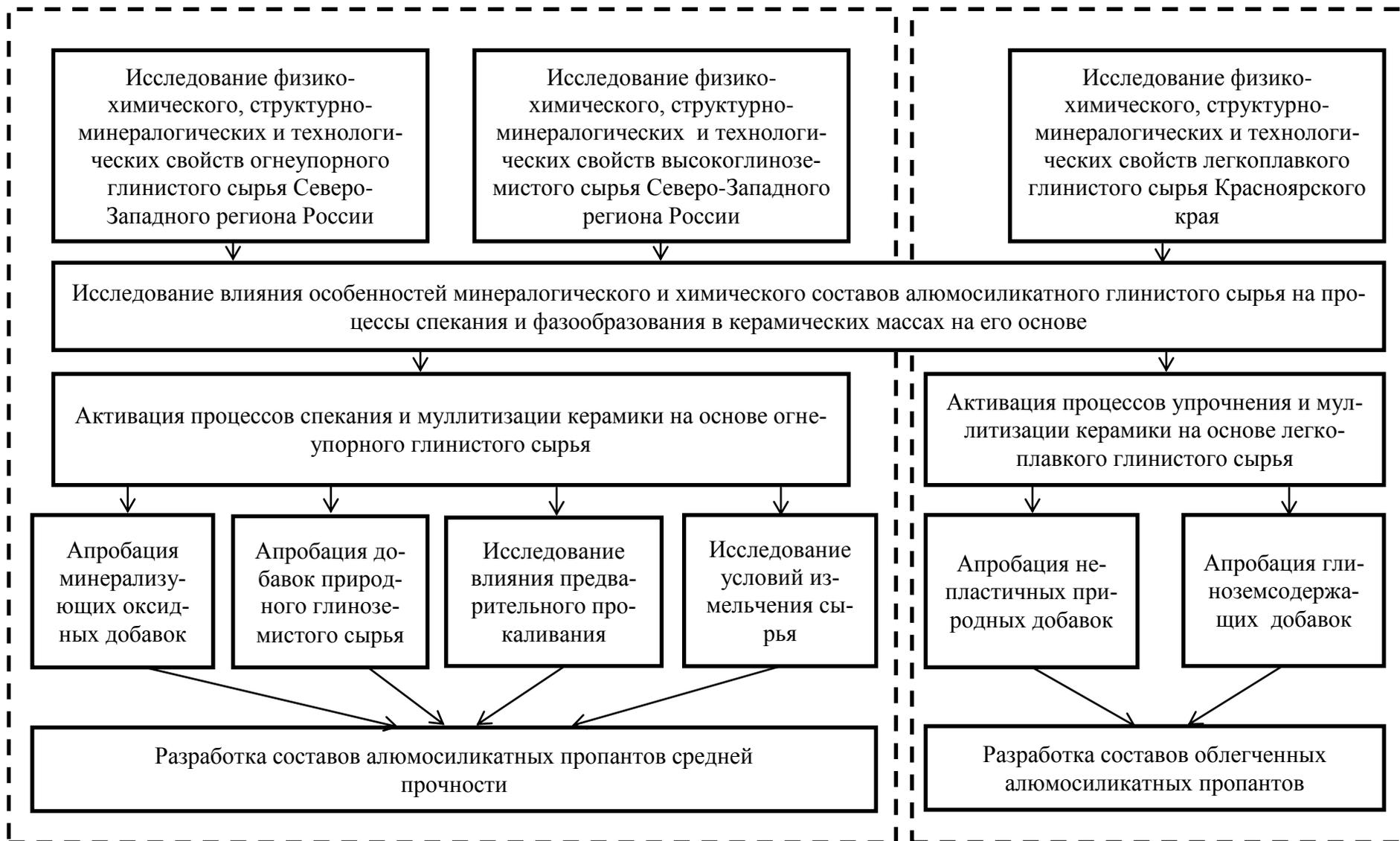


Рисунок 2.2 – Структурно-методологическая схема исследования

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Традиционным природным сырьем для получения алюмосиликатных керамических пропантов являются каолины, огнеупорные глины и глинистые бокситы. Преобладающей кристаллической фазой алюмосиликатных пропантов является муллит игольчатого габитуса, который армирует структуру и препятствует хрупкому разрушению керамического материала. Однако многие виды алюмосиликатных пропантов не удовлетворяют современным требованиям из-за их высокой насыпной плотности.

Несмотря на то, что активно ведутся исследования по расширению сырьевой базы для производства пропантов, ни в отечественной, ни в зарубежной практике получения керамических пропантов до сих пор не разработано четких требований к сырьевым материалам для получения высококачественных пропантов, сочетающих высокую прочность с пониженной плотностью. Формирование требуемых свойств керамических изделий предопределяет правильный подбор сырьевых компонентов, рецептуры масс и технологии получения керамики, что невозможно без комплексного исследования исходного сырья, в частности, глинодержащего сырья как основного компонента керамических масс для получения алюмосиликатных пропантов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Многообразие глинистого сырья для получения алюмосиликатных пропантов обуславливает необходимость его дифференцированного исследования в соответствии с видовой принадлежностью – огнеупорные, тугоплавкие, легкоплавкие глинистые породы и глинистые бокситы.

3.1. Исследование высокоглиноземистого природного алюмосиликатного сырья – бокситовых пород с различным содержанием железистых примесей

В данной работе комплексное исследование бокситовых пород проводилось с целью выяснения перспектив их использования в технологии алюмосиликатных

пропантов в качестве: а) основного компонента и б) как природных упрочняющих добавок в составе керамических масс.

Объектом исследований явились 4 пробы отечественных бокситов: 2 пробы глинистых бокситов Иксинского месторождения Архангельской области (И-2 и И-5) и 2 пробы глинистых бокситов Тиманского месторождения (Т-1 и Т-2).

Анализ гранулометрических составов бокситов, определенных по ГОСТ 21216.2–81, показал, что пробы иксинского глинистого боксита представляют собой низкодисперсное сырье, а тиманские бокситы являются грубодисперсным сырьем (таблицы 3.1).

Таблица 3.1 – Гранулометрический состав исследуемых бокситов

Шифр пробы	Содержание, %, фракции размером, мм				
	1–0,06	0,06–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001
<i>бокситы Иксинского месторождения</i>					
И-2	9,97	27,99	7,76	25,28	29,00
И-5	14,79	37,65	7,52	19,08	20,96
<i>бокситы Тиманского месторождения</i>					
Т-1	37,15	39,53	6,92	6,16	10,24
Т-2	57,04	19,68	6,36	5,48	11,44

Первоначальный визуальный осмотр проб бокситового сырья указывает на то, что наименьшее количество оксида железа содержит проба иксинского боксита И-2, так как она имеет кремовый цвет. Проба И-5 рыжего цвета, а Т-1 и Т-2 – красно-коричневого, что свидетельствует о высоком содержании в их валовом химическом составе Fe_2O_3 . Это подтверждается результатами химического анализа (таблица 3.2, 3.3).

Таблица 3.2 – Химический состав исследуемых бокситов в исходном состоянии

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк}$
<i>бокситы иксинские</i>										
И-2	9,23	60,86	3,63	3,11	0,03	0,17	1,21	0,51	0,15	21,10
И-5	21,86	50,56	3,65	6,19	0,03	0,44	1,00	0,48	0,17	15,62
<i>бокситы тиманские</i>										
Т-1	9,50	51,97	2,29	22,12	0,46	0,41	1,30	0,33	0,04	11,58
Т-2	17,62	47,80	2,73	13,88	0,41	1,80	1,25	0,22	0,06	14,23

Таблица 3.3 – Химический состав исследуемых бокситов в прокаленном состоянии

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	MnO
бокситы иксинские									
И-2	11,70	77,13	4,60	3,94	0,22	1,53	0,65	0,19	0,04
И-5	25,90	59,91	4,33	7,34	0,52	1,19	0,57	0,20	0,04
бокситы тиманские									
Т-1	10,74	58,78	2,59	25,02	0,46	1,47	0,37	0,05	0,52
Т-2	20,54	55,72	3,18	16,18	2,10	1,46	0,27	0,07	0,48

Из полученных данных видно, что обе исследуемые пробы бокситов Иксинского месторождения в прокаленном состоянии представляют собой высокоглиноземистые породы (содержание Al₂O₃ – 60–77 мас.%) с невысоким содержанием щелочных и щелочноземельных оксидов и с высоким содержанием красящих оксидов Fe₂O₃ (от 3,94 до 7,34 мас.%) и TiO₂ (от 4,33 до 4,60 мас.%) [126, 127].

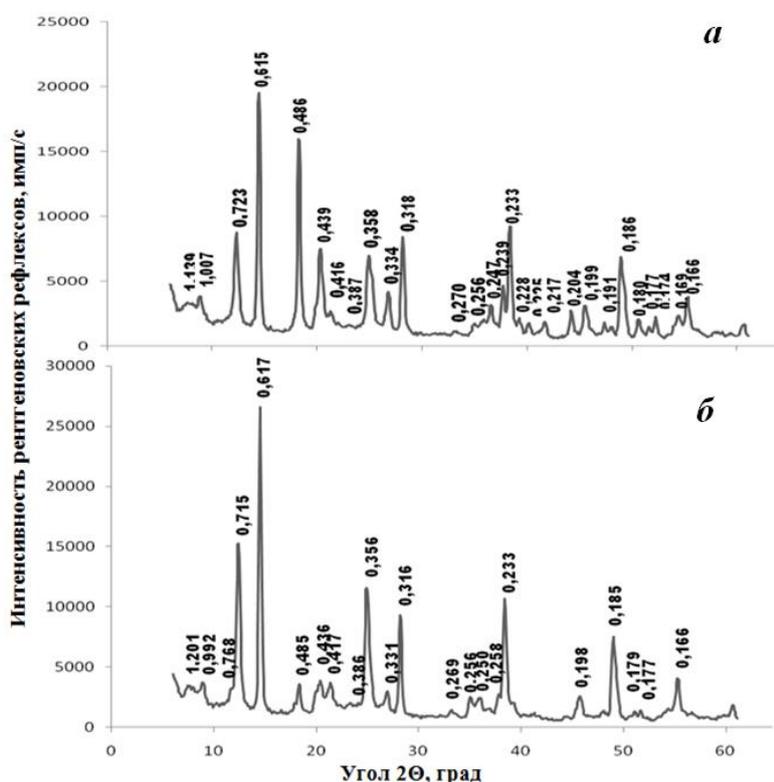


Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы бокситов Иксинского месторождения: а – боксит марки И-2; б – боксит марки И-5

Тиманские бокситы характеризуются повышенным содержанием в валовом химическом составе кремнезема (10,74 мас.% в случае боксита марки Т-1 и 20,54 мас.% для боксита Т-2) и содержат в 1,5–2,5 раза больше оксида железа (от 16,18 до 25,02 мас.%) [128, 129].

С целью установления минералогического состава исследуемых бокситовых пород были проведены рентгенофазовый и комплексный термический анализы.

Анализ результатов обработки дифрактограмм проб иксинских бокситов указывает на их качественную идентичность. Разница заключается в интенсивностях соответствующих рентгеновских рефлексов, по которым можно косвенно судить о количественном содержании выявленных минералов (рисунок 3.1).

Исследуемые иксинские бокситы представляют собой полиминеральные глиносодержащие породы, сложенные смесью таких глинистых минералов как каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рефлексы с межплоскостными расстояниями 0,717–0,720; 0,356 и 0,247 нм) с незначительным содержанием гидрослюды типа иллита $0,2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (0,992; 0,444 нм). Рентгеновские рефлексы каолинита хорошо очерчены и весьма интенсивны, что свидетельствует о его доминирующем содержании в смеси с гидрослюдой (иллитом) и его хорошей окристаллизованности [130].

Особенностью иксинских бокситов является присутствие в их минералогическом составе глиноземистых минералов в форме гидратов оксида алюминия различной водности – гидраргиллита (гиббсита) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (характерные пики с межплоскостным расстоянием 0,484 и 0,316 нм) и бемита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (характерные пики с межплоскостным расстоянием 0,615 и 0,185 нм), с преобладанием последнего в обеих пробах. В случае пробы И-5 преобладание бемита особенно велико

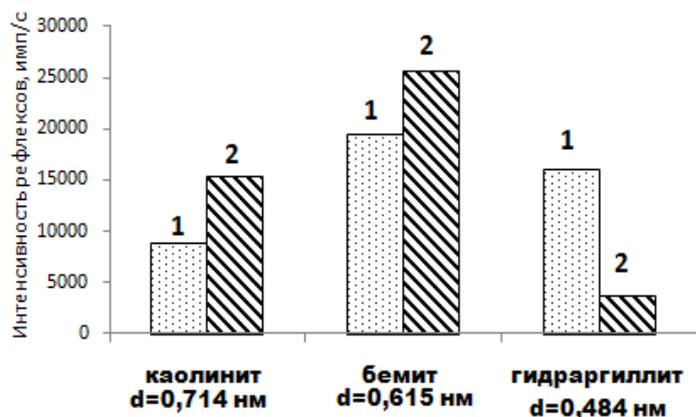


Рисунок 3.2 – Интенсивность рентгеновских рефлексов порообразующих минералов на дифрактограммах исследуемых иксинских бокситов, где 1 – боксит И-2, 2 – боксит И-5

(рисунок 3.2), это определяет меньшие значения потерь массы при прокаливании боксита И-5 по сравнению с И-2 (15,62 и 21,10% соответственно) [130].

Выводы об особенностях минералогического состава иксинских бокситов (по данным рентгеновского анализа) согласуются с результатами комплексного термического анализа исследуемого сырья. На при-

сутствие каолинита в минералогическом составе исследуемых глинистых бокси-

тов указывают эндотермический эффект на кривых ДСК при 520 °С, связанный с удалением химически связанной влаги из решетки каолинита, и экзотермического эффекта при 970 °С, вызванный разложением решетки метакаолинита (рисунок 3.3). Большая интенсивность эндотермического эффекта с минимумом при 270–290 °С, обусловленного процессами разложения гидратных глиноземистых минералов, на кривой ДСК (рисунок 3.3) и потери массы на кривых ТГ (рисунок 3.5) пробы И-2 подтверждают, что в ее минералогическом составе присутствует большее количество обводненной формы гидрата глинозема в форме гидраргиллита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ по сравнению с пробой И-5 [130].

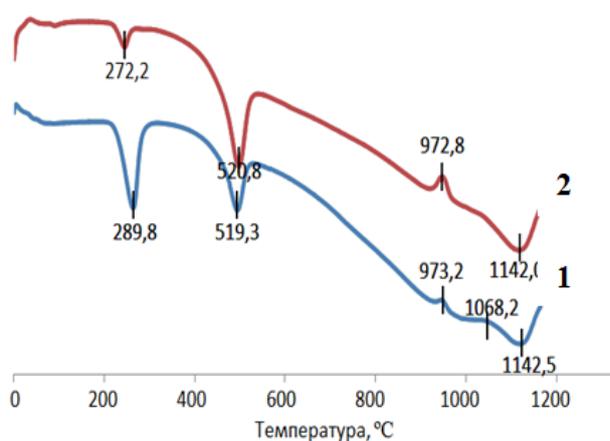


Рисунок 3.3 – ДСК-кривые бокситов Иксинского месторождения: 1 – боксит марки И-2; 2 – боксит марки И-5

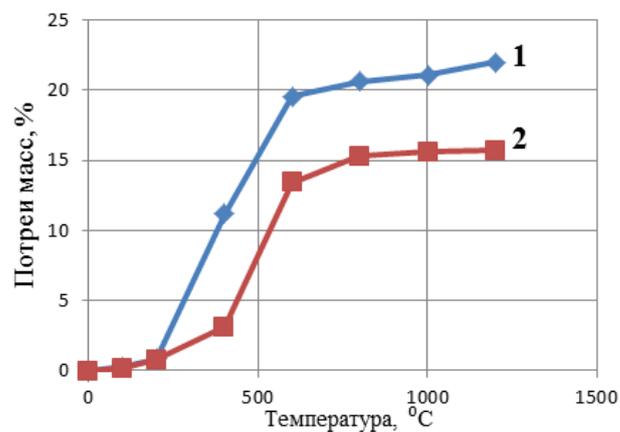


Рисунок 3.4 – ТГ-кривые бокситов Иксинского месторождения: 1 – боксит марки И-2; 2 – боксит марки И-5

Таким образом, обе пробы иксинских бокситов представляют собой разновидности глинистых бокситов бемито-гидраргиллито-каолинитового типа, что хорошо согласуется с данными их химического состава.

Сопоставительный анализ результатов рентгенофазового и термического анализов позволил выявить, что пробы *тиманских* бокситов представляют собой полиминеральное глиноземистое сырье, основными породообразующими минералами которых являются гидрат глинозема в форме бемита (рентгеновские рефлексы с $d = 0,609, 0,233$ нм; эндотермический эффект при 260–310 °С), железистые минералы в форме гематита, гетита, и магнетита с преобладанием в смеси гематита, и глинистый минерал в форме каолинита (рисунки 3.5–3.7).

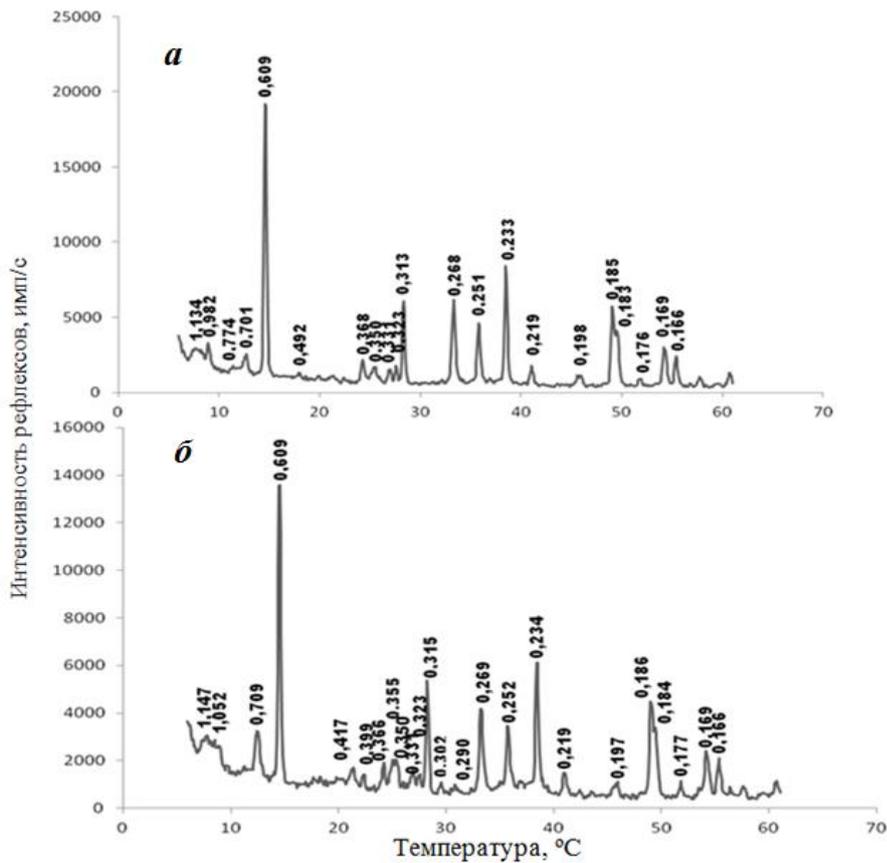


Рисунок 3.5 – Рентгеновские дифрактограммы бокситов Тиманского месторождения: а – боксит Т-1, б – боксит Т-2

О присутствии каолинита свидетельствуют характерные для ТГ-кривой потери массы в интервале температур 400–600 °С, составляющие 65–75% от суммарных потерь, обусловленные процессами дегидратации каолинита, которые на кривой ДСК сопровождаются появлением интенсивного эндотермического эффекта с минимумом при температуре 530–535 °С.

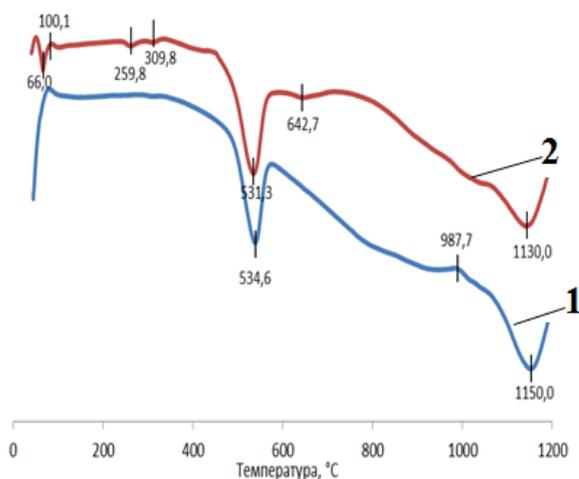


Рисунок 3.6 – ДСК-кривые бокситов Тиманского месторождения: 1 – боксит Т-1, 2 – боксит Т-2

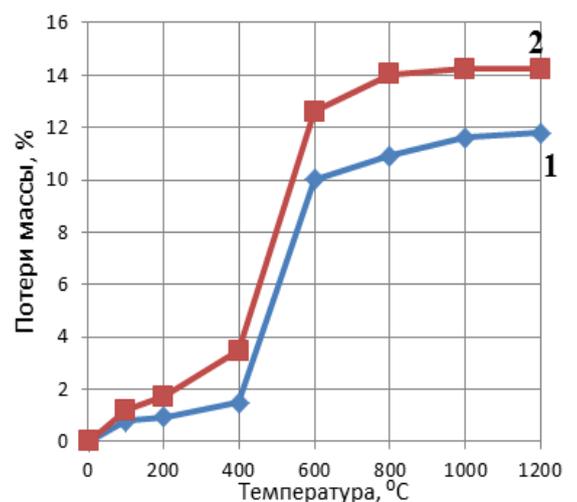


Рисунок 3.7 – ТГ-кривые тиманских бокситов: 1 – боксит Т-1, 2 – боксит Т-2

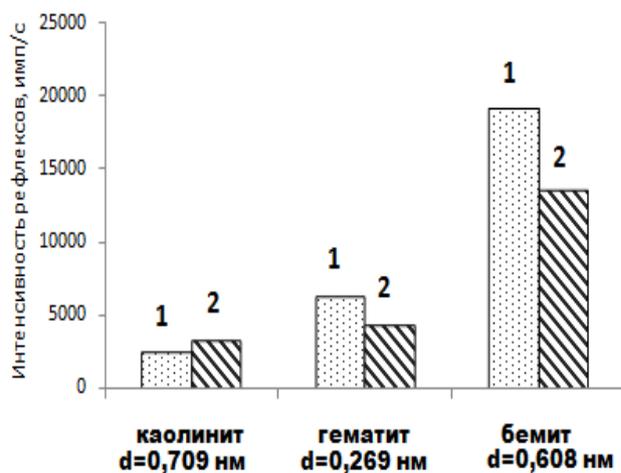


Рисунок 3.8 – Интенсивность рентгеновских рефлексов породобразующих минералов на дифрактограммах тиманских бокситов: 1 – боксит Т-1, 2 – боксит Т-2

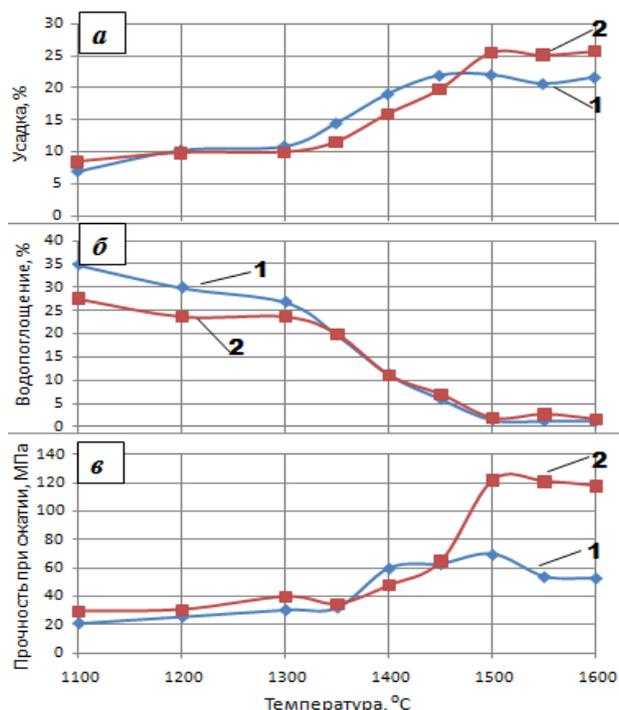


Рисунок 3.9 – Кривые спекания иксинских бокситов: а – усадка, б – водопоглощение, в – прочность при сжатии, где 1 – боксит марки И-2, 2 – боксит марки И-5

Химико-минералогические особенности исследуемых бокситов оказывают влияние на их поведение при обжиге. Так спекание обеих проб бокситов Иксинского месторождения полностью завершается при температуре 1500 °C,

На дифрактограммах обеих проб рефлексы бемита весьма интенсивны, что указывает на значительное содержание его в данных бокситовых породах. Причем проба Т-1 содержит больше бемита и гематита, но меньше каолинита, чем проба Т-2, что хорошо коррелирует с данными химического состава этих проб (рисунок 3.8, таблица 3.1).

Необходимо отметить, что для дифрактограммы пробы Т-2 характерно наличие рефлексов кальцита ($d = 0,302$ нм), который в химическом составе бок-бокситов (таблица 3.1) проявляется в виде СаО, содержание которого в пробе Т-2 в прокаленном состоянии в 5 раз больше по сравнению с пробой Т-1 (2,10 и 0,46 мас.% соответственно). О наличии кальцита в пробе Т-2 также свидетельствует эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом при 642 °C. Таким образом, тиманские бокситы представляют собой разновидность высокожелезистых глинистых бокситов гематит-бемит-каолининовой

что характеризуется достижением образцами значений водопоглощения менее 2% (рисунок 3.9). Причем прочностные характеристики спеченных образцов пластичного формования из пробы И-5 (115–120 МПа) почти в 2 раза превосходят прочностные характеристики образцов из пробы И-2 (53–70 МПа) [130]. Такая особенность может быть связана с отличием в соотношении минералов, синтезирующихся в процессе обжига.

Исследование процессов фазообразования при нагреве иксинских бокситов от 1100 до 1400 °С показали, что в процессе обжига синтезируется корунд как продукт терморазложения гидратов глинозема, присутствующих в исходных пробах в форме бемита и гидраргиллита. Кроме того наблюдается синтез муллита из присутствующего в минералогическом составе каолинита (рисунок 3.10). Причем в продуктах обжига пробы И-5 присутствует большее количество муллита, который способствует армированию стеклофазы, чем можно объяснить более высокие

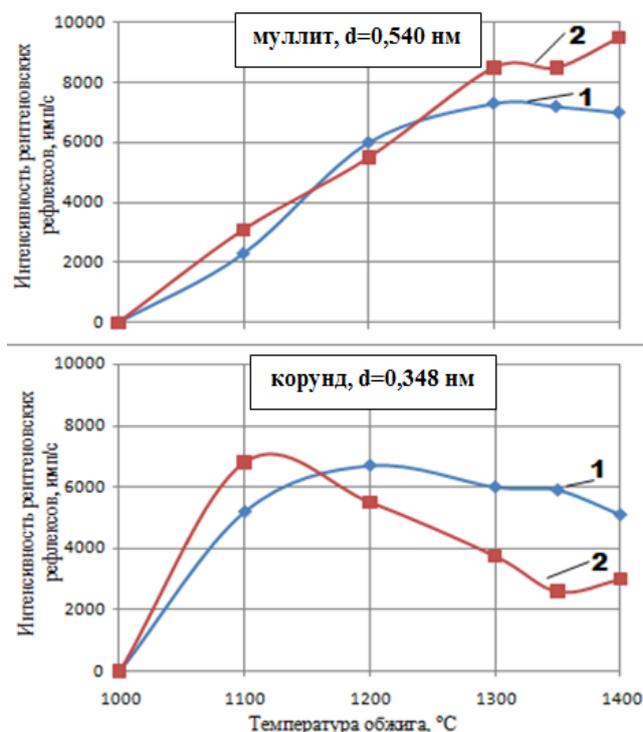


Рисунок 3.10 – Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов синтезируемых кристаллических фаз (муллита и корунда) в иксинских бокситах в температурном интервале 1000–1400 °С: 1 – боксит И-2, 2 – боксит И-5

прочностные характеристики обожженных образцов на основе данного боксита [130].

Учитывая тот факт, что при синтезе муллита из каолинита выделяется аморфный кремнезем, который может частично растворяться в расплаве, а частично кристаллизоваться в форме кристобалита, уменьшение интенсивности рефлексов корунда при повышении температуры до 1400 °С (особенно в случае пробы И-5), по всей вероятности, вызвано его связыванием этим кремнеземом во вторичный муллит.

Полное отсутствие на дифрактограммах обожженных иксинских бокси-

тов кремнеземистой составляющей также можно объяснить образованием вторичного муллита из продуктов распада гидратов глинозема и каолинита.

Тиманские глинистые бокситы вследствие высокого содержания железистых примесей, которые способствуют образованию расплава, полностью спекаются уже при температуре 1350 °С, обеспечивая формирование достаточно прочных структур с механическими характеристиками (прочностью на сжатие) на уровне 50–55 МПа (рисунок 3.11). При температуре 1400 °С наблюдается пережог образцов, сопровождающийся их деформацией и оплавлением поверхности.

Как и в случае иксинских бокситов обжиг тиманских высокожелезистых глинистых бокситов бемито-каолининовой природы сопровождается синтезом муллита из каолинита и образованием корунда из бемита (рисунок 3.12).

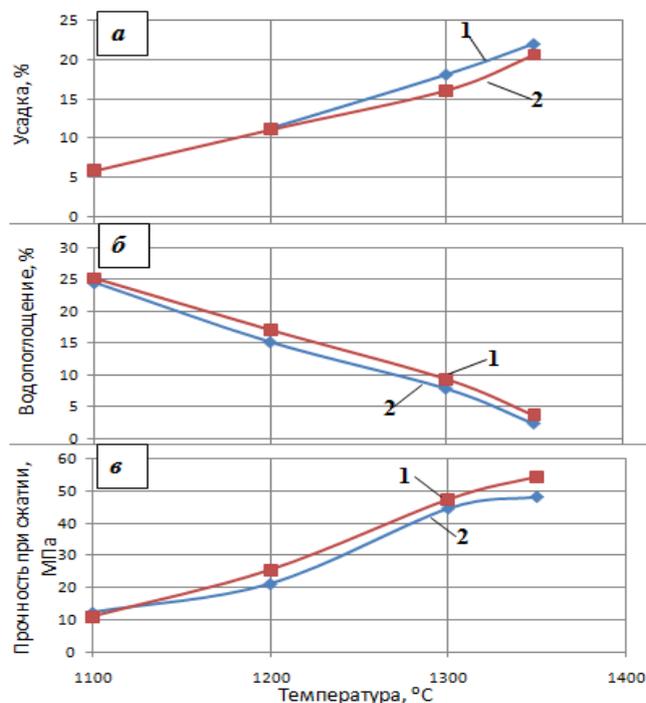


Рисунок 3.11 – Кривые спекания тиманских бокситов: а – усадка (%), б – водопоглощение (%), в – прочность при сжатии (МПа), где 1 – боксит марки Т-1, 2 – боксит марки Т-2

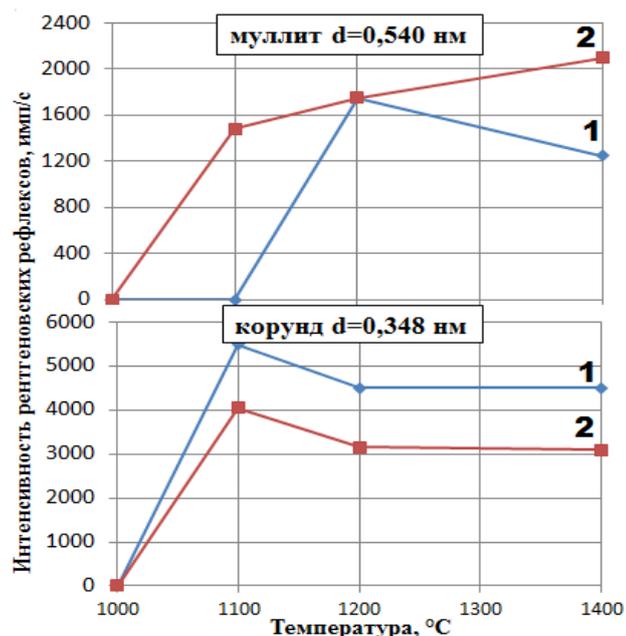


Рисунок 3.12 – Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов муллита и корунда в тиманских бокситах в температурном интервале 1000–1400 °С: 1 – боксит марки Т-1, 2 – боксит марки Т-2

Таким образом, исследуемые средне- и высокожелезистые бокситы представляют собой перспективное сырье с точки зрения применения их в технологии

алюмосиликатных пропантов как в чистом виде, так и в качестве глиноземсодержащих добавок [127, 128, 131].

3.2 Исследование химико-минералогического состава сухарных огнеупорных глинистых пород и структурно-фазовых изменений при их нагревании

В современных геополитических условиях возрастает актуальность исследования отечественных огнеупорных глин и каолинов с целью изыскания путей и возможностей использования их в керамических технологиях, а также технологических приемов улучшения эксплуатационных свойств алюмосиликатных керамических материалов.

В Новгородской области сосредоточены большие запасы огнеупорного глинистого сырья, перспективного с точки зрения применения в технологии алюмосиликатных пропантов. В связи с этим объектом исследований явились 3 пробы каолинов Боровичско-Любытинского месторождения Новгородской области России (шифры К-1, К-2 и К-3).

Согласно ГОСТ 9169–75 все исследуемые каолины относятся к высокодисперсному глинистому сырью (таблица 3.4, 3.5).

Таблица 3.4 – Гранулометрический состав исследуемых каолинов

Шифр пробы	Содержание, %, фракции размером, мм				
	1–0,06	0,06–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001
<i>каолины боровичско-любытинские</i>					
К-1	2,63	28,69	5,08	4,88	58,72
К-2	8,84	16,36	4,08	6,84	63,88
К-3	6,02	16,46	4,60	5,52	67,40

Таблица 3.5 – Гранулометрический состав сырья, приведенный к тройной диаграмме распределение частиц

Шифр пробы	Содержание, %, фракции размером, мм			классификация
	песчаные (1–0,06) мм	пылеватые (0,06–0,005) мм	глинистые < 0,005 мм	
<i>каолины боровичско-любытинские</i>				
К-1	2,63	33,77	63,60	среднедисперсное
К-2	8,84	20,44	70,72	высокодисперсное
К-3	6,02	21,06	72,92	высокодисперсное

Химический анализ проб исследуемых каолинов свидетельствует о том, что каолин пробы К-1 по содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии представляет собой высокоосновное глинистое сырье (Al_2O_3 – 45,31 мас.%) со средним содержанием красящих оксидов (TiO_2 – 2,64 мас.% и Fe_2O_3 – 0,88 мас.%) и невысоким содержанием щелочных (суммарное содержание K_2O и Na_2O – 0,41 мас.%) и щелочноземельных оксидов (суммарное содержание CaO и MgO – 1,02 мас.%) (таблицы 3.6, 3.7) [132, 133].

Таблица 3.6 – Химический состав исследуемых каолинов в исходном состоянии

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк}$
каолины боровичско-любыйтинские										
К-1	42,61	38,80	2,26	0,75	-	0,17	0,70	0,22	0,13	14,36
К-2	45,70	34,96	1,92	2,06	-	0,11	0,68	0,17	0,19	14,21
К-3	48,93	33,40	1,76	0,63	-	0,15	0,68	0,21	0,19	14,05

Таблица 3.7 – Химический состав исследуемых каолинов в прокаленном состоянии

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	
каолины боровичско-любыйтинские									
К-1	49,74	45,31	2,64	0,88	0,20	0,82	0,26	0,15	
К-2	53,27	40,75	2,24	2,40	0,13	0,79	0,20	0,22	
К-3	56,93	38,86	2,05	0,74	0,18	0,79	0,24	0,22	

Две другие пробы боровичско-любыйтинского каолина (К-2 и К-3) также имеют невысокое содержание щелочных и щелочноземельных оксидов (0,42–0,46 и 0,92–0,97 мас.% соответственно), но по содержанию оксида алюминия представляет собой основное глинистое сырье. По содержания красящих оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 , обе пробы представляют собой глинистое сырье со средним содержанием красящих оксидов, но проба К-3 содержит железистых примесей почти в 3 раза меньше, чем проба К-2 (таблица 3.6, 3.7) [133].

Оценка минералогического состава исследуемых каолинов, проведенная путем сопоставления результатов рентгенофазового (рисунок 3.13) и комплексного термического анализов (рисунок 3.14, 3.15), позволила установить, что породообразующим минералом всех проб является каолинит.

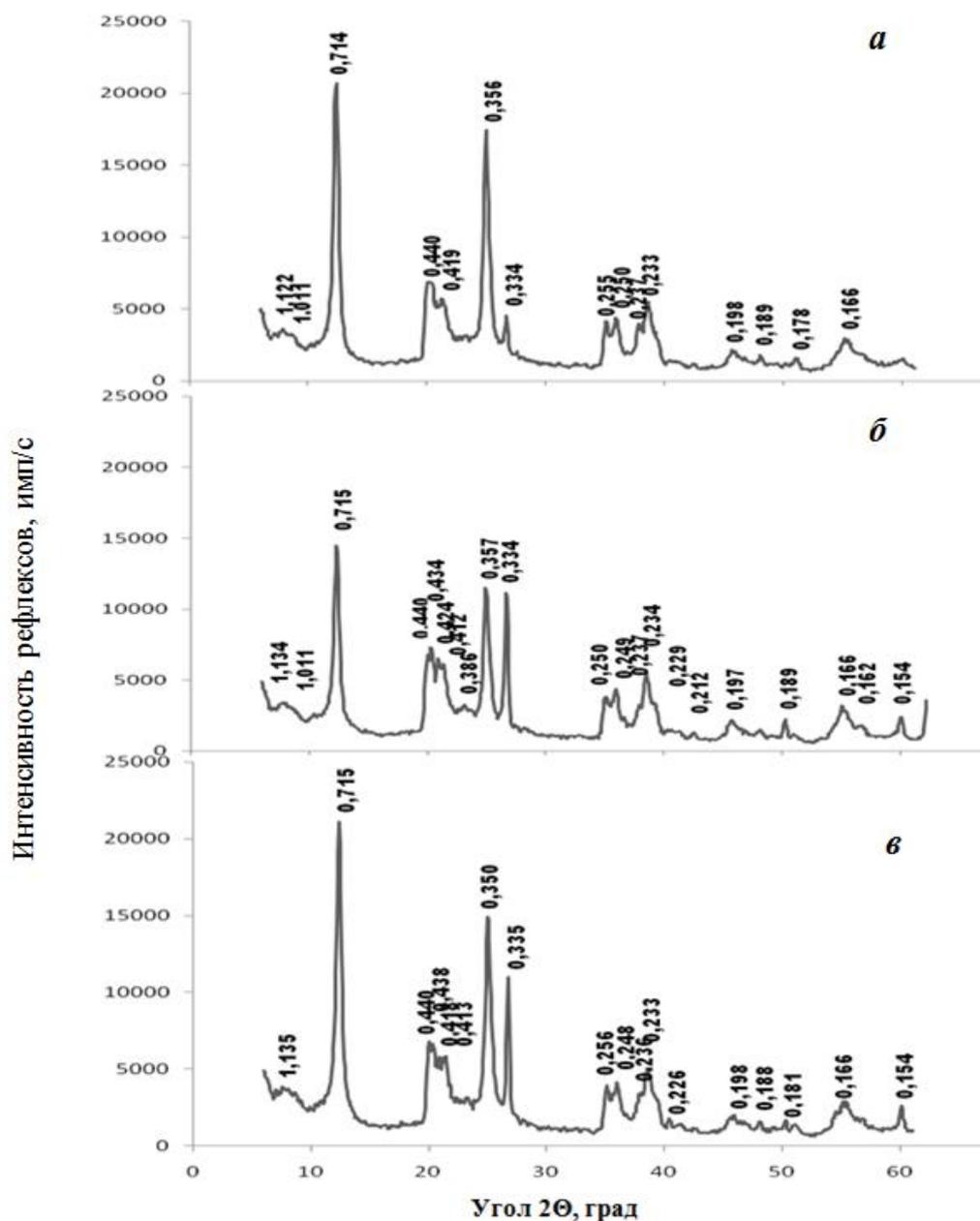


Рисунок 3.13 – Рентгеновские дифрактограммы каолинов Боровичско-Любытинского месторождения: а – каолин К-1, б – каолин К-2, в – каолин К-3

Об этом свидетельствуют характерные рефлексы на дифрактограммах (0,714, 0,357 и 0,246 нм) и эндотермический эффект в интервале температур 400–600 °С, соответствующий потере гидроксильной воды и разрушению решетки каолинита. Экзоэффект на кривых ДСК при 970 °С также свидетельствует о высоком содержании каолинита и соответствует процессам муллитобразования.

В пластичной части каолинов кроме каолинита присутствует незначительное количество гидрослюдя типа иллита, о чем свидетельствуют рефлексы на

дифрактограммах с межплоскостным расстоянием 0,982 нм и эндотермическая реакция при 20–200 °С, обусловленная потерей адсорбированной и межслойной воды.

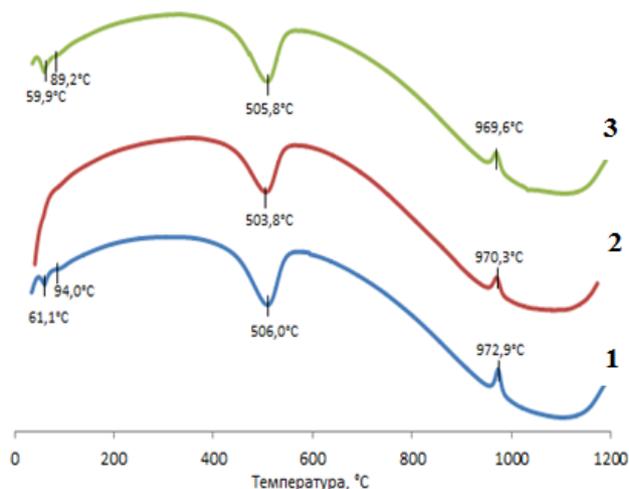


Рисунок 3.14 – Кривые ДСК боровичских каолинов: 1 – каолин К-1, 2 – каолин К-2, 3 – каолин К-3

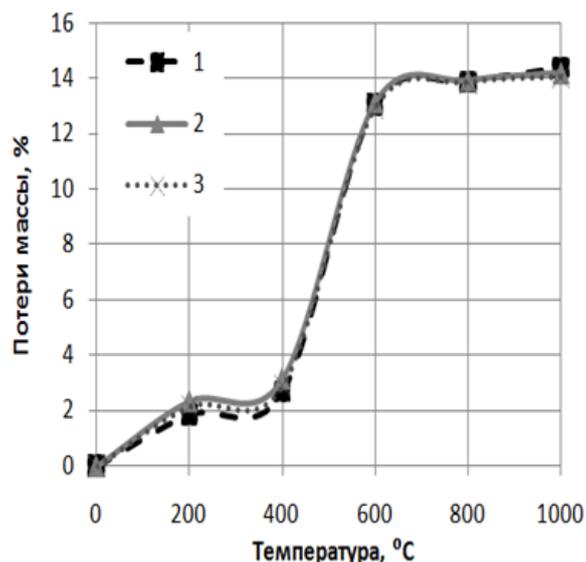


Рисунок 3.15 – ТГ-кривые боровичских каолинов: 1 – каолин К-1; 2 – каолин К-2; 3 – каолин К-3

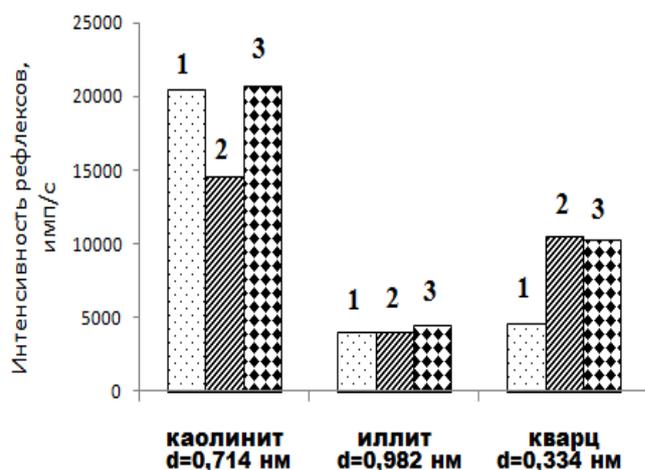


Рисунок 3.16 – Интенсивность рентгеновских рефлексов породобразующих глинистых минералов и примесного кварца на дифрактограммах боровичско-любытинских каолинов: 1 – каолин К-1, 2 – каолин К-2, 3 – каолин К-3

Непластичная часть каолинов представлена кварцем (рефлексы на дифрактограммах с межплоскостным расстоянием 0,334; 0,250; 0,233; 0,166 нм), причем наименьшим содержанием примесного кварца, судя по интенсивности указанных рефлексов, характеризуется проба К-1 боровичско-любытинского каолина, что характеризует её как наиболее качественную (рисунок 3.16).

Но с другой стороны различия в интенсивностях рефлексов каолинита в этих пробах могут быть связаны с его разной дисперсностью или различиями в степени упорядоченности его кристал-

лической решетки. Пластические свойства исследуемых каолинов, определенные методом Аттерберга, указывают на то, что только проба К-1 (число пластичности – 9,7), относится к умереннопластичному глинистому сырью. Пробы К-2 (число пластичности – 5,9) и К-3 (число пластичности – 5,7) представляют собой малопластичное сырье, что коррелирует с особенностями их минералогических составов: большим содержанием кварцевой составляющей в пробах К-2 и К-3 по сравнению с пробой К-1.

Чувствительность к сушке исследуемых проб определялась по методике Носовой. Исследования показали, что все исследуемые пробы отличаются низкими значениями воздушной усадки, характерными для мало- и умереннопластичных глин. Что касается поведения в сушке, то все пробы исследуемого сырья относятся к малочувствительному к сушке глинистому сырью, что обусловлено доминированием в качестве порообразующего минерала малопластичного каолинита [133].

Особенности химико-минералогического состава исследуемых каолинов находят свое отражение в поведении данного сырья в обжиге. Так, исследования спекаемости образцов каолинов в температурном интервале 1100–1600 °С показали, что из трех исследуемых проб боровичско-любыйтинских каолинов только одна проба К-1 спекается при температуре 1450 °С до значений водопоглощения на уровне 2%. Пробы К-2 и К-3 не спекаются вплоть до 1600 °С (рисунок 3.17) [134].

Образцы пластичного формования из исследуемых каолинов даже при температуре обжига 1600 °С обладают невысокими прочностными характеристиками – не более 42–43 МПа.

Процессы фазообразования в продуктах обжига боровичско-любыйтинских каолинов отличаются более активным муллитообразованием – рентгеновские рефлексы муллита появляются уже при 1100 °С (рисунок 3.18). В пробах К-2 и К-3 сохраняются рефлексы кварца вплоть до 1400 °С, а в пробе К-1 они полностью исчезают при температуре более 1200 °С. Это может быть связано как с транс-

формацией кварца в кристобалит, так и с растворением в образующемся к этим температурам силикатном расплаве.

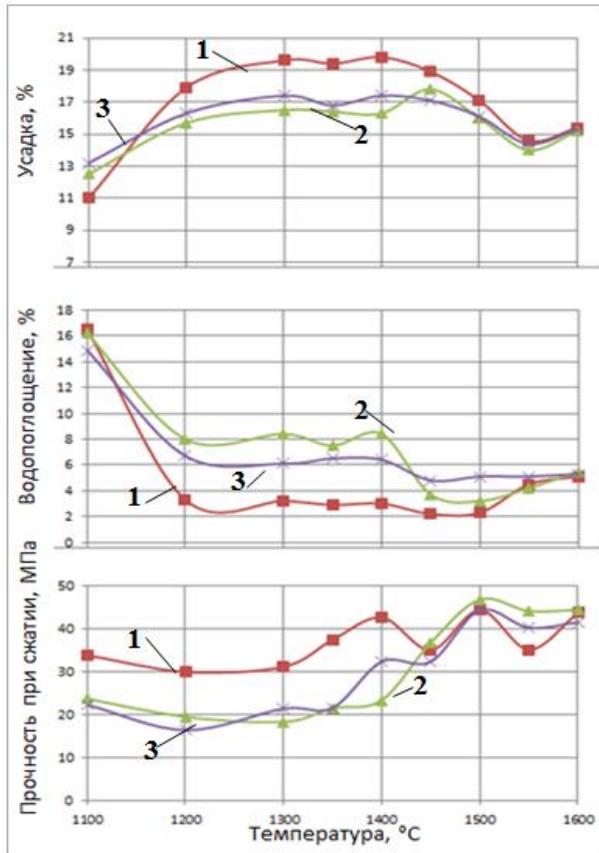


Рисунок 3.17 – Кривые спекания каолинов Боровичско-Любытинского месторождения: 1 – каолин К-1, 2 – каолин К-2, 3 – каолин К-3

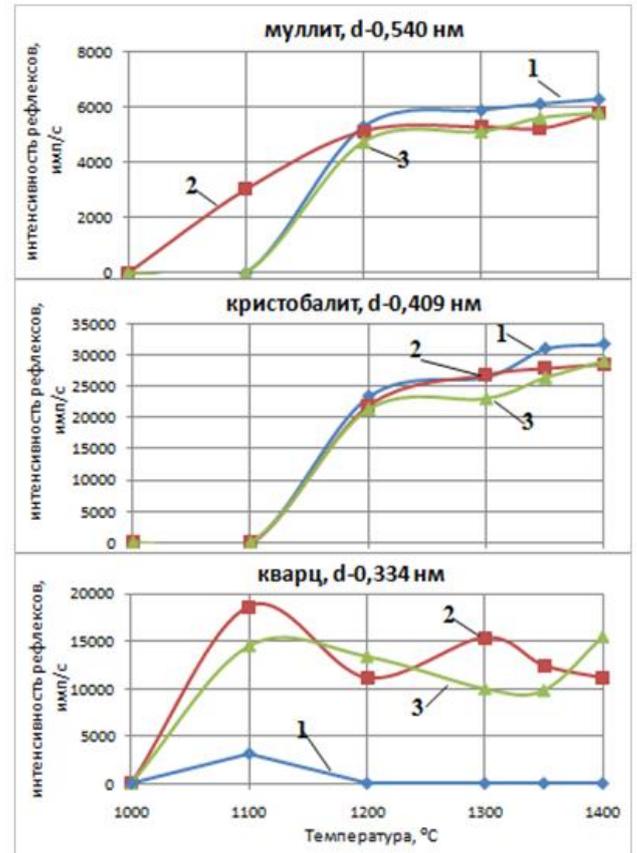


Рисунок 3.18 – Изменение интенсивности рефлексов муллита, кристобалита и кварца в боровичских каолинах при 1000–1400 °С: 1 – каолин К-1, 2 – каолин К-2, 3 – каолин К-3

Основываясь на существующей зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте, определение количественного содержания образующихся при обжиге фаз проводилось методом внешних стандартов: путем сопоставления интенсивности рефлексов определяемых минералов на рентгенограммах обожженных образцов с интенсивностью соответствующих рефлексы на рентгенограммах эталонов.

Полученные результаты количественного рентгенофазового состава приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Фазовый состав продуктов обжига исследуемых глинистых и бокситовых пород при оптимальной температуре обжига

Состав, мас.%	<i>Каолины</i>			<i>Бокситы</i>			
	<i>боровичско-любытинский</i>			<i>тиманские</i>		<i>иксинские</i>	
	К-1	К-2	К-3	Т-1	Т-2	И-2	И-5
оптимальная температура обжига, °С	1450	1450	1450	1350	1350	1450	1450
муллит	40	37	35	16	22	45	50
корунд	-	-	-	23	13	32	20
кristобалит	32	32	30	-	-	-	-
кварц	12	14	15				
железистые минералы (гематит)				25	15		-
стеклофаза	16	17	20	36	50	23	30

Присутствие в фазовом составе всех проб каолина (таблица 3.8), обожженных при оптимальной температуре (1450 °С), высокого содержания кристобалита (30–32 мас.%) обуславливает относительно невысокую прочность на сжатие образцов пластичного формования (не более 40 МПа) [135]. Снизить содержание кристобалита в продуктах обжига можно путем введения глиноземсодержащих добавок. В этом случае кремнезем, выделяющийся из каолинита при нагревании, будет вступать в реакцию с глиноземистым компонентом, что приведет к образованию вторичного муллита и, как следствие, к упрочнению структуры. В качестве таких добавок целесообразно использовать бокситы Иксинского и Тиманского месторождений.

Таким образом, одной из причин невысокой прочности образцов пластичного формования на основе каолинов является разупрочняющее действие процессов кристобалитизации при обжиге. Другую причину низкой прочности пропантов на основе боровичских каолинов следует связывать с их природной сухарностью.

Как известно [34], сухарные глины характеризуются агрегированием частиц за счет цементирующего действия алюмокремниевых коллоидов сложного состава.

Сухарности глинистого сырья обычно сопутствует целый комплекс специфических особенностей: оно малопластично и имеет низкую связующую способность, слабо размокает и набухает, характеризуется агрегативной устойчивостью,

неполной дезагрегацией в процессе сухого измельчения в дезинтеграторе, шаровой и трубной мельницах, что затрудняет практическое использование таких глин, особенно, в технологиях по полусухой схеме [32].

Поэтому для проявления пластических свойств сухарных огнеупорных глин и каолинов необходима полная дезагрегация их глинистых частиц, приводящая к созданию материала с высокой дисперсностью.

Для подтверждения предположений о сухарности боровичско-любытинских каолинов, то есть наличия агрегации глинистых частиц, определения геометрических размеров агрегатов и отдельных частиц, была проведена электронная микроскопия каолина марки К-1 в сопоставлении с бокситом марки И-2.

Сопоставительный анализ электронных микроснимков боровичского каолина и иксинского боксита при одинаковых увеличениях (рисунок 3.19) свидетельствуют о том, что бокситы сложены в основном достаточно крупными разобщенными пластинчатыми частицами, преимущественно изометрической формы с размером 1,5–3 мкм. А на электронных микроснимках боровичского каолина отчетливо прослеживается наличие агрегатов размером в среднем от 3 до 5 мкм из тонкодисперсных частиц, размером не более 0,5 мкм [136].

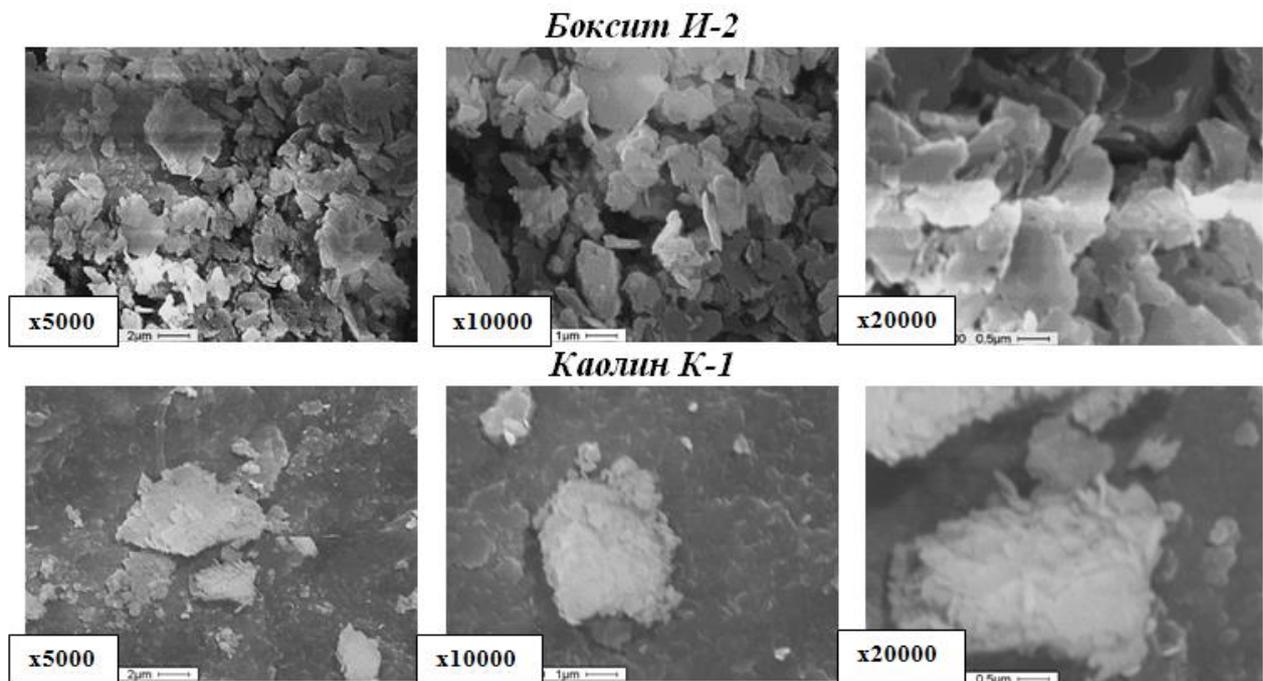


Рисунок 3.19 – Электронные микроснимки глинистого боксита марки И-2 и полусухарного каолина марки К-1

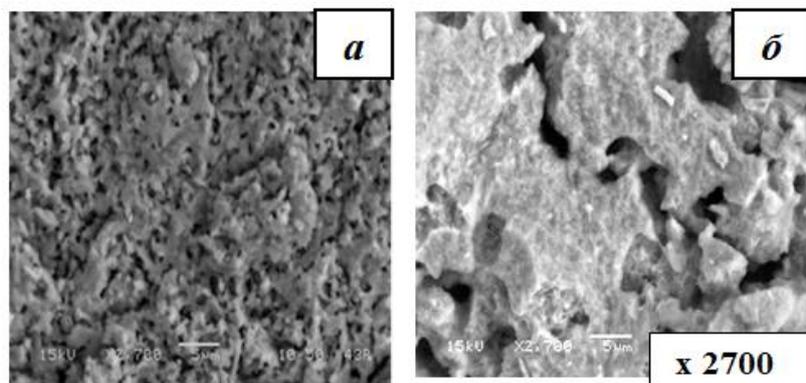


Рисунок 3.20 – Электронные микроснимки образцов полусухого прессования из боксита марки И-2 (а) и каолина марки К-1 (б), обожженных при 1450 °С, увеличение в 2700 раз

Такая особенность строения исходного сырья сказывается на формировании его структуры в процессе обжига (рисунок 3.20).

За счет равномерного спекания в объеме керамического материала микроструктура обожженных прессованных образцов на основе бок-

сита марки И-2 характеризуется однородностью и мелкопористостью. Образцы каолина в спеченном состоянии характеризуются фрагментарной микроструктурой, представляющей отдельные припекшиеся фрагменты, разобщенные глубокими сквозными извилистыми порами (рисунок 3.20).

С учетом полученных сведений о сухарности исследуемых каолинов эта особенность может быть объяснена локальным спеканием частиц в объеме агрегата и частичным припеканием агрегатов между собой. Такая неоднородность и пористость микроструктуры образцов из боровичско-любыйтинских каолинов является еще одной причиной низкой прочности обожженных образцов полусухого прессования [136].

Поэтому в случае использования сухарного глинистого сырья для получения высокопрочных пропантов необходимо обеспечить полную диспергацию агрегатов из глинистых частиц с их высвобождением и переходом в свободное состояние. Практический опыт по использованию сухарного глинистого сырья в керамических технологиях свидетельствует о достижении его полной диспергации путем мокрого помола в шаровых мельницах.

Поэтому применительно к сухарному огнеупорному глинистому сырью для решения проблемы повышения прочности пропантов на его основе целесообразно рассмотреть возможность изменения технологии подготовки такого сырья.

3.3 Исследование особенностей состава и свойств легкоплавкого глинистого сырья

С целью расширения сырьевой базы алюмосиликатного природного сырья рассматривалась возможность применения повсеместно распространенных легкоплавких глинистых пород для получения облегченных керамических пропантов.

Объектом исследований, явились пробы легкоплавкого глинистого сырья месторождений Красноярского края:

1. Аргиллитовая глинистая порода Первомайского месторождения (шифр А);
2. Пробы глинистой породы Первомайского месторождения (шифр П);
3. Глинистая порода Кольцовского месторождения (шифр К).

Так как Первомайское и Кольцовское месторождения легкоплавких имеют слоистую структуру и слои, залегающие на разной глубине, характеризуются различным минералогическим и химическим составами, проводились исследования всех слоев в отдельности и объединенных в соответствующем соотношении проб.

Глина Первомайского месторождения представлена верхним (П-1), средним слоем (П-2), прослойкой (П-3) и нижним слоем (П-4). Объединенная проба (П-5) составлялась согласно пропорции 1:1:0,3:1.

Глина Кольцовского месторождения представлена верхним слоем (К-1), прослойкой (К-2) и нижним слоем (К-3). Объединенная проба (К-4) составлялась согласно пропорции 1:0,3:1.

Из всех исследуемых проб карбонатные включения присутствуют только в объединенной и пробе верхнего слоя глины Кольцовского месторождения.

Исследования гранулометрического состава (таблица 3.9, 3.10, рисунок 3.21) показали, что в случае первомайского глинистого сырья проба верхнего слоя относится к группе дисперсного глинистого сырья, отличается высоким содержанием песчаных частиц и представляет собой тяжелый суглинок. Пробы среднего, прослойки и нижнего слоев, напротив, характеризуются практически полным отсутствием песчаных частиц и высоким содержанием глинистых частиц,

что позволяет отнести их к типу глин пластичных. Технологическая (объединенная) проба первомайского глинистого сырья представляет собой глину пылеватую [137].

Таблица 3.9 – Гранулометрический состав исследуемого легкоплавкого глинистого сырья

Шифр пробы	Содержание, %, фракции размером, мм					
	1–0,25	0,25–0,06	0,06–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001
<i>глинистая порода первомайская</i>						
П-1	27,68	22,04	17,88	5,64	12,40	14,36
П-2	0,59	0,89	24,27	13,18	32,78	28,29
П-3	0,11	1,78	11,80	7,88	32,12	46,31
П-4	0,15	1,23	7,60	13,17	37,37	40,48
П-5	4,24	10,12	16,31	11,22	27,11	30,90
<i>глинистая порода кольцовская</i>						
К-1	11,99	10,62	23,54	8,79	17,82	27,34
К-2	32,68	25,12	23,00	3,92	7,45	7,83
К-3	40,15	20,58	17,23	8,08	8,48	5,48
К-4	12,48	26,43	25,07	6,68	13,75	15,59
<i>аргиллитовая глинистая порода первомайская</i>						
А	0,46	1,19	17,83	16,03	34,22	30,27

Таблица 3.10 – Гранулометрический состав сырья, приведенный к тройной диаграмме распределение частиц

Номер пробы	Шифр пробы	Содержание, %, фракции размером, мм		
		песчаные (1–0,06) мм	пылеватые (0,06–0,005) мм	глинистые < 0,005 мм
<i>глинистая порода первомайская</i>				
1	П-1	49,72	23,52	26,76
2	П-2	1,48	37,45	61,07
3	П-3	1,89	19,68	78,43
4	П-4	1,38	20,77	77,85
5	П-5	14,36	27,53	58,01
<i>глинистая порода кольцовская</i>				
6	К-1	22,61	32,33	45,16
7	К-2	57,80	26,92	15,28
8	К-3	60,73	25,31	13,96
9	К-4	38,91	31,75	29,34
<i>аргиллитовая глинистая порода первомайская</i>				
10	А	1,65	33,86	64,49

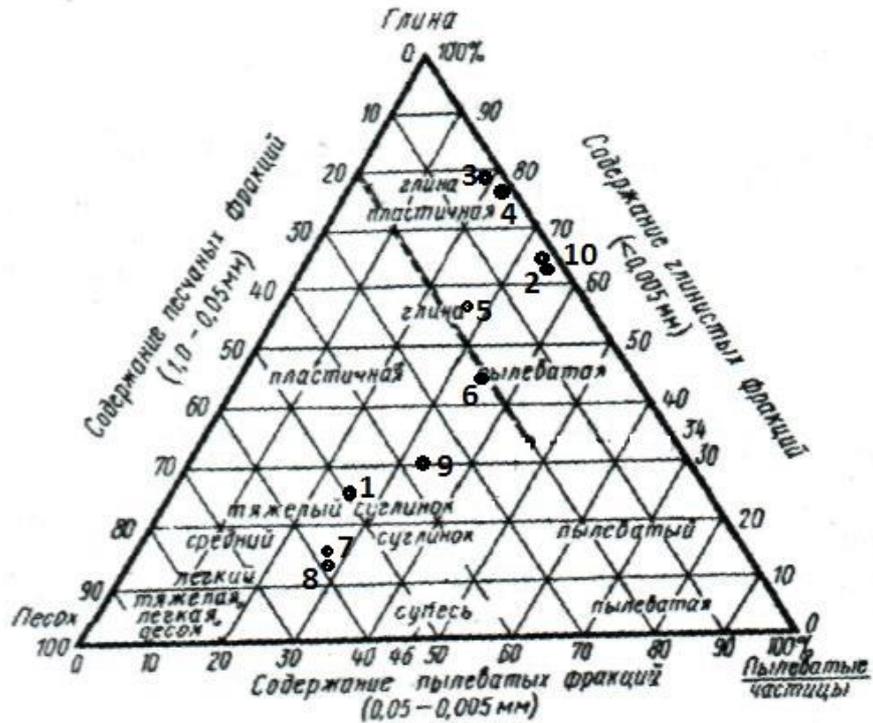


Рисунок 3.21 – Диаграмма Охотина: номер точки соответствует номеру пробы в таблице 3.10

Исследование зернового состава проб глинистого сырья *Кольцовского* месторождения свидетельствует об их высокой запесоченности и неоднородности гранулометрического состава. Проба верхнего слоя относится к глинам пылеватым, пробы нижнего слоя и прослойки представляют тип тяжелых суглинков с содержанием песчаных частиц до 60%. Технологическая проба представляет собой тяжелый суглинок с содержанием песка 38,91% и глинистых частиц – 29,34% [138].

Практически полное отсутствие песчаной фракции и высокое содержание глинистых частиц позволяет определить *аргиллитовую* глину *Первомайского* месторождения (проба А) как переходный тип между глиной пылеватой и глиной пластичной.

Химический анализ исследуемого сырья показал, что все пробы глин *Первомайского* месторождения представляют собой полукислосое глинистое сырье с содержанием оксида алюминия на уровне 15–20% с высоким содержанием красящих оксидов (до 5%) (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Химический состав исследуемого легкоплавкого глинистого сырья

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
аргиллитовая глинистая порода первомайская (А)	66,00	18,00	0,99	2,23	0,05	0,88	1,06	2,50	1,04	7,25
глинистая порода первомайская (П-5)	69,00	15,69	-	3,01	следы	0,72	0,83	0,87	2,32	7,56

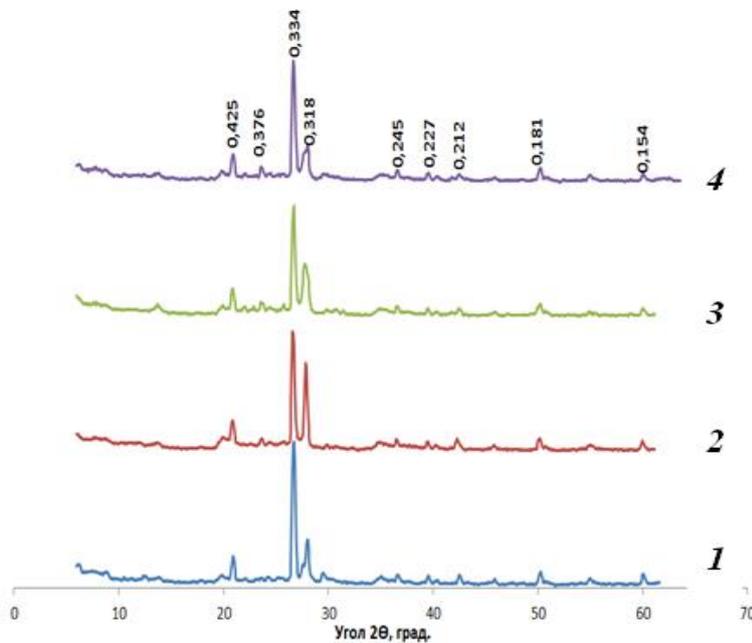


Рисунок 3.22 – Рентгеновские дифрактограммы проб глины Кольцовского месторождения: 1 – верхний слой; 2 – прослойка; 3 – нижний слой; 4 – объединенная проба (К-4)

Анализ результатов обработки полученных дифрактограмм исследуемых проб глинистого сырья Кольцовского месторождения свидетельствует об их качественной идентичности, разница заключается лишь в интенсивностях соответствующих рентгеновских рефлексов, по которым косвенно можно судить о количественном содержании выявленных минералов (рисунок 3.22).

Все пробы кольцовской глины представляют собой полиминеральные глинистые породы, непластичная часть которых сложена в основном кварцем (рефлексы с межплоскостным расстоянием 0,425; 0,334; 0,245; 0,227; 0,212 нм), рефлексы которого на дифрактограммах отличаются высокой интенсивностью, что свидетельствует о высоком его содержании в данной глинистой породе [138].

Также в примесной части присутствует полевой шпат в форме ортоклаза (рефлексы с межплоскостным расстоянием 0,376; 0,318 нм), прослеживается при-

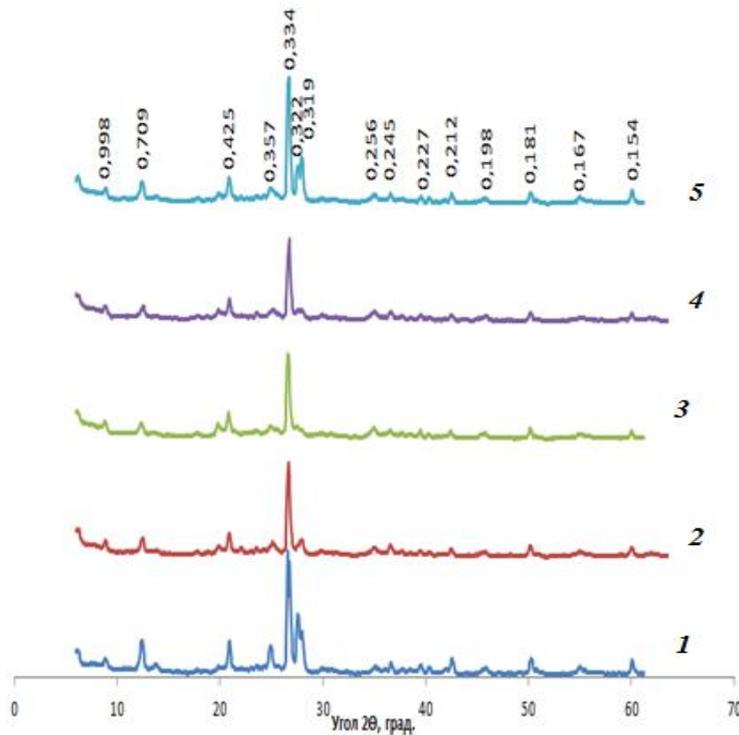


Рисунок 3.23 – Рентгенограммы проб глины Первомайского месторождения: 1 – верхний слой; 2 – средний слой; 3 – прослойка; 4 – нижний слой; 5 – объединенная проба (П-5)

пробы первомайской глины представляют собой полиминеральные глиносодержащие породы, сложенные смесью каолинита и гидрослюды типа иллита, присутствие которого обусловлено условиями образования глин как продуктов выветривания полевых шпатов. Непластичная часть проб первомайской глины сложена кварцем и полевым шпатом в виде ортоклаза.

Судя по интенсивностям соответствующих рефлексов, проба верхнего слоя первомайской глины характеризуется более высоким содержанием кварца и ортоклаза по сравнению с пробами среднего, прослойки и нижнего слоя, что хорошо согласуется с результатами определения гранулометрического состава этих проб [137].

Тонкодисперсная часть первомайской аргиллитовой глины (проба А) представлена смесью каолинита, монтмориллонита и гидрослюды в форме иллита (рисунок 3.24). Присутствие монтмориллонита в глинистой части данной породы

сутствие кальцита (с главным рефлексом при 0,303 нм).

Рефлексы глинистых минералов, кальцита и иллита, на дифрактограммах малоинтенсивны. В целом, кольцовскую глину можно охарактеризовать как каолинито-гидрослюдистую глинистую породу с высоким содержанием кварца, что хорошо соотносится с ее гранулометрическим составом [138].

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.23) все исследуемые

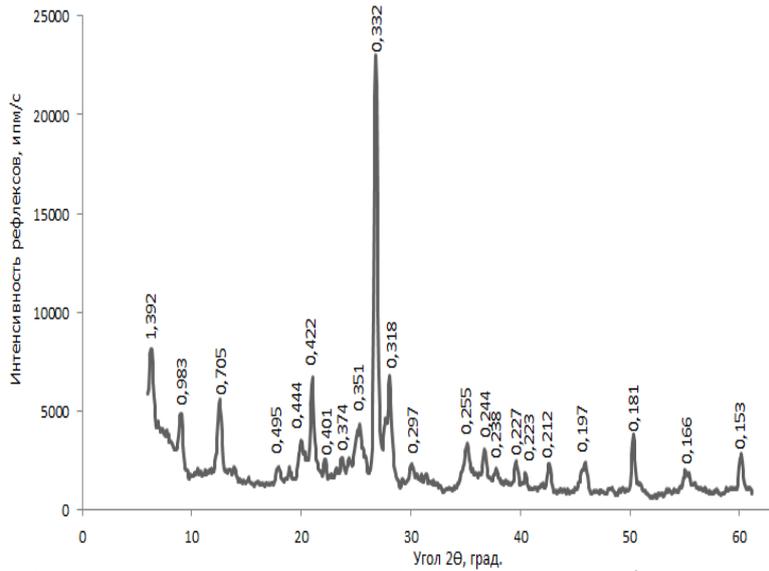


Рисунок 3.24 – Рентгеновская дифрактограмма пробы аргиллитовой глины Первомайского месторождения

данной глинистой породе кварцевый компонент сосредоточен в более тонкодисперсных фракциях (пылеватой и глинистой).

Анализ полученных кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализа первомайских глин (проба П-5 и проба А), а также кольцевой глины (К-4) подтверждают выводы об их сложном минералогическом составе (рисунок 3.25, 3.26).

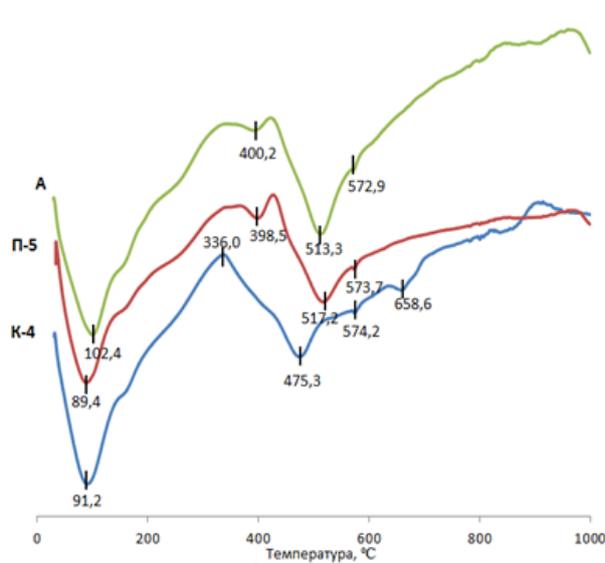


Рисунок 3.25 – Кривые ДСК проб кольцевой (К-4), первомайской (П-5) и аргиллитовой глины (А)

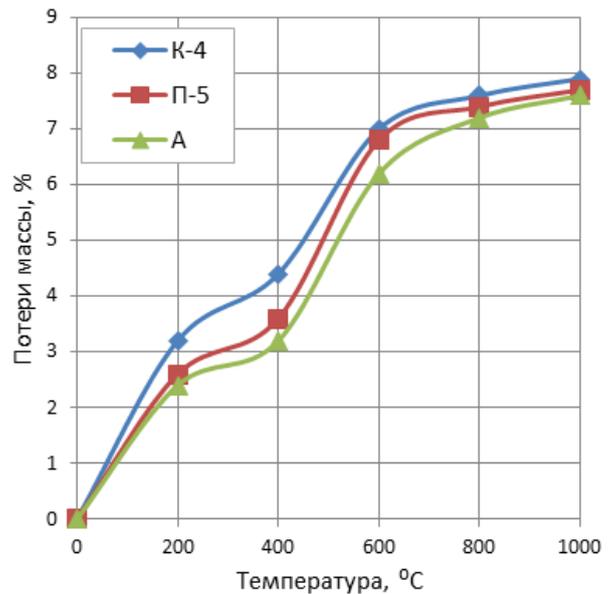


Рисунок 3.26 – ТГ-кривые кольцевой (К-4), первомайской (П-5) и аргиллитовой глины (А)

обеспечит ее повышенную пластичность. В примесной части аргиллитовой глины диагностируется присутствие кварца [137].

Однако, судя по данным гранулометрического анализа, для анализируемой глины характерно практически полное отсутствие песчаной фракции, что позволяет утверждать, что в

Кривые ДСК всех исследуемых проб практически идентичны и характеризуются наличием трех эндотермических эффектов с минимумами при 90–100 °С (потеря адсорбированной воды); 513–517 °С (процессы дегидратации и разрушения решетки каолинита) и 573 °С (полиморфное превращение β -кварца в α -кварц), а также одного экзотермического эффекта с максимумом при 430 °С (процессы горения органических примесей).

Присутствие диагностируемого рентгеновским методом примесного карбоната кальция в виде кальцита подтверждается наличием на кривой ДСК объединенной пробы кольцевской глины (К-4) эндотермического эффекта с минимумом при 640 °С.

Таким образом, объединенные пробы глины Кольцовского и Первомайского месторождений можно отнести к каолинито-гидрослюдистым глинистым породам, а аргиллитовую глину Первомайского месторождения – к каолинито-монмориллонито-гидрослюдистым.

Исследование пластических свойств глин показало, что технологическая проба (П-5) и аргиллитовая глина (А) Первомайского месторождения относятся к высокопластичному глинистому сырью (число пластичности на уровне 27), а технологическая проба глины Кольцовского месторождения (К-4) представляет собой умереннопластичное сырье (число пластичности 8,1), что коррелируется с особенностями ее гранулометрического и минералогического составов: высоким содержанием песчаной фракции в пробе К-4 и высоким содержанием кварца в составе кольцевской глины.

Оценка спекаемости проб красножгущейся кольцевской глины (проба К-4) (рисунок 3.27) в интервале температур 950–1100 °С показала, что она представляет собой неспекающееся глинистое сырье [138].

Кривые спекания технологической пробы П-5 и пробы аргиллитовой глины Первомайского месторождения имеют схожий характер (рисунок 3.27).

Проба П-5 спекается до водопоглощения на уровне 3,5% при температуре 1050 °С, спекание пробы А полностью завершается при температуре 1000 °С.

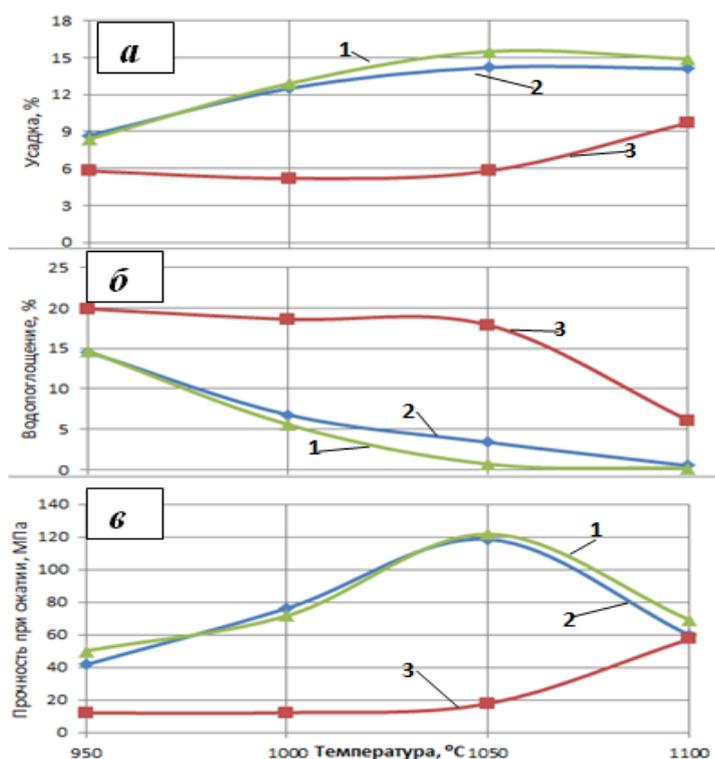


Рисунок 3.27 – Кривые спекания аргиллитовой (1) и объединенной пробы первомайской глины (2), объединенной пробы кольцовской глины (3): а – усадка (%), б – водопоглощение (%), в – прочность при сжатии (МПа)

В обоих случаях повышение температуры обжига до 1100 °C привело к пережогу, сопровождающемуся вспучиванием образцов и резким падением их механической прочности [137].

Из всех исследуемых проб легкоплавкого глинистого сырья наибольшей прочностью обладают образцы пластичного формования из технологической пробы П-5 (118,6 МПа при 1050 °C) и пробы А Первомайского месторождения (121,8 МПа при 1050 °C), что определяет их перспективность в технологии алюмосиликатных пропантов [137].

3.4 Исследование непластичного природного алюмосиликатного сырья

С целью выявления возможности использования в качестве упрочняющих добавок к легкоплавким глинам исследовалось следующее непластичное сырье:

1. Диабазовая порода Назаровского месторождения Красноярского края;
2. Гранитоидная порода Чернореченского месторождения Красноярского края;

Химический состав исследуемых компонентов приведен в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Химический состав непластичного сырья

Содержание оксидов, мас. %										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅
<i>диабаз Назаровского месторождения</i>										
57,17	17,14	0,73	4,19	15,38	2,61	0,97	1,81	-	-	-
<i>гранитоид Чернореченского месторождения</i>										
73,25	14,92	0,23	2,21	1,44	0,70	3,81	2,98	0,31	0,09	0,06

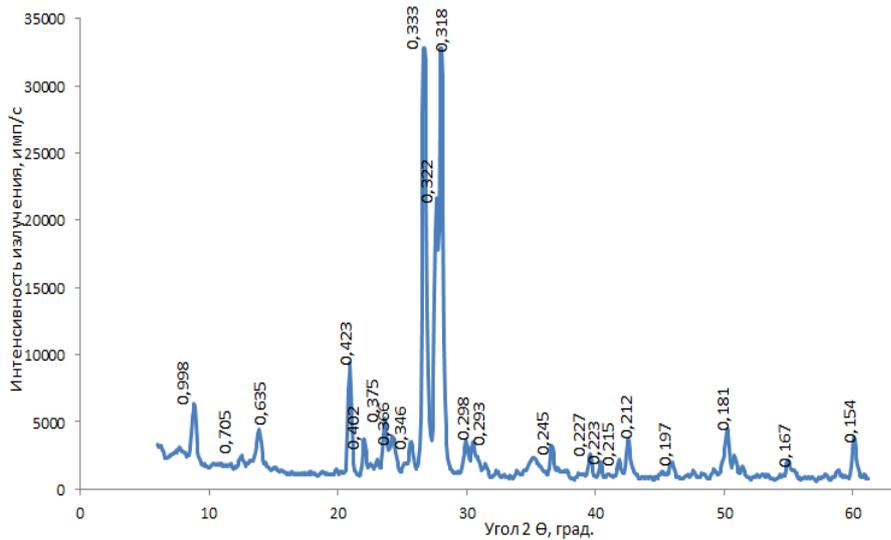


Рисунок 3.28 – Рентгеновская дифрактограмма гранитоида Чернореченского месторождения

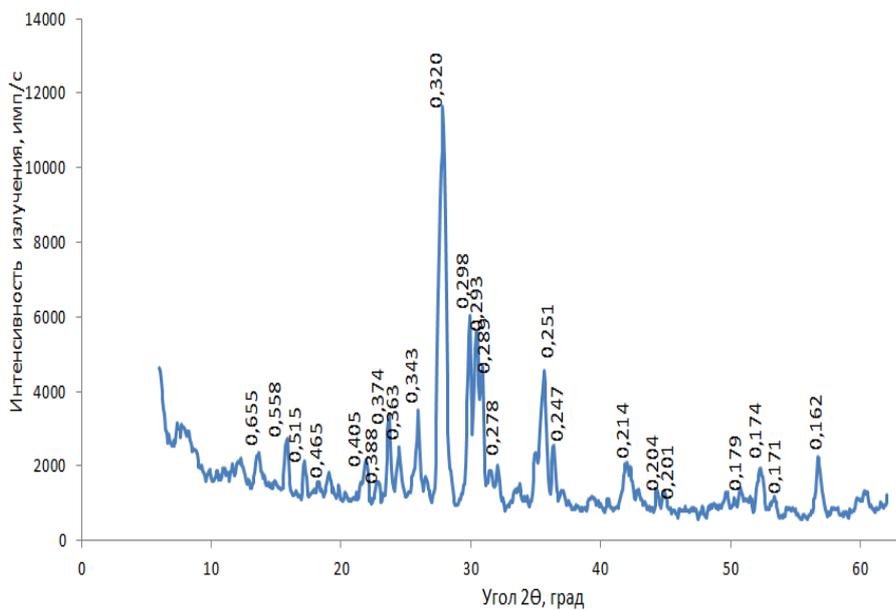


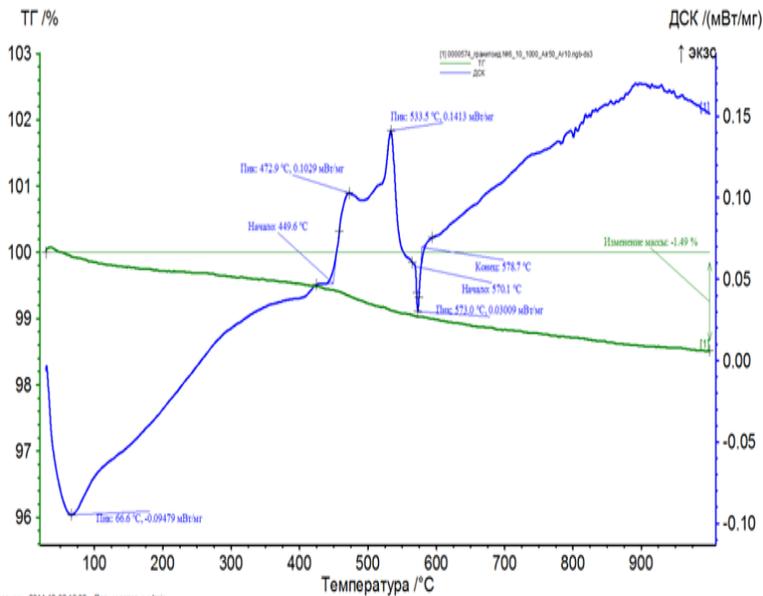
Рисунок 3.29 – Рентгеновская дифрактограмма диабаза Назаровского месторождения

том, $d = 0,346; 0,167$ нм и др.) и слюдистым минералом в форме биотита – калий-алюминий-магний-железосодержащей слюдой (рефлексы с межплоскостным расстоянием $0,998; 0,245; 0,215$ нм и др.), присутствие которых определяет перспективность использования данного гранитоида в качестве каменистой добавки в составах керамических масс [139].

Рентгенографически (рисунок 3.29) установлено, что диабаз Назаровского месторождения представляет собой полиминеральную породу, сложенную смесью олигоклаза (изоморфная смесь из 10–30% анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и 70–90% аль-

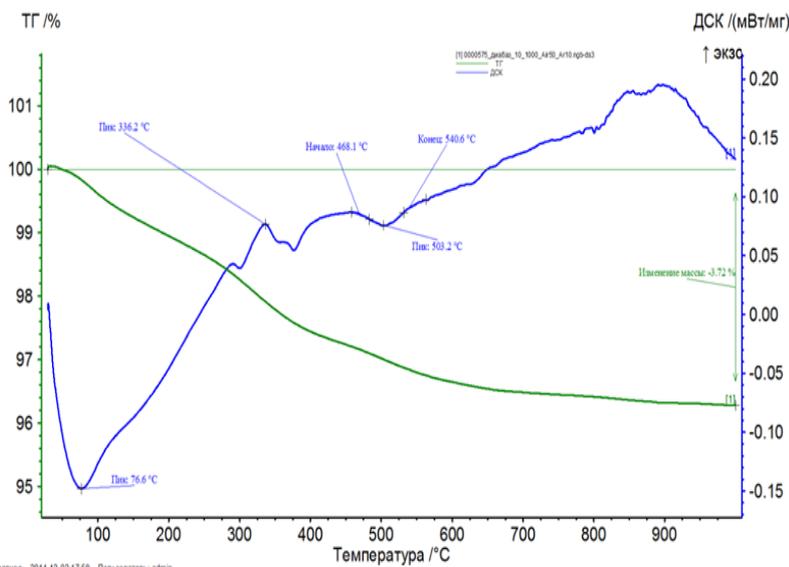
Анализ результатов обработки рентгеновской дифрактограммы чернореченского гранитоида (рисунок 3.28) свидетельствует о том, что он сложен смесью кварца (рефлексы с межплоскостным расстоянием $0,333; 0,423$ нм и др.) с полевошпатовыми минералами в виде калиевого полевого шпата (рефлексы с межплоскостным расстоянием $0,635, 0,318$ нм и др. характерны для ортоклаза; рефлексы с $d = 0,322$ и $0,366$ нм и др. характерны для микроклина) с натриевым полевым шпатом (альбитом, $d = 0,346; 0,167$ нм и др.) и слюдистым минералом в форме биотита – калий-алюминий-магний-железосодержащей слюдой (рефлексы с межплоскостным расстоянием $0,998; 0,245; 0,215$ нм и др.), присутствие которых определяет перспективность использования данного гранитоида в качестве каменистой добавки в составах керамических масс [139].

бита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), авгита (магнезиально-железистый силикат, пироксен), калиевого (альбита) и кальциевого (анортита) полевых шпатов, серпентинита и магнетита. Для олигоклаза характерны рефлексы с межплоскостным расстоянием 0,655; 0,515; 0,289 нм и др.; для анортита – 0,388; 0,465 нм и др.; для авгита – 0,558; 0,298 нм и др.; для альбита – характеристический рефлекс при 0,343 нм и др.; для серпентинита – 0,730; 0,171 нм и др.; для магнетита – 0,204; 0,171 нм и др.[139].



Главное 2014-12-02 18:02 Пользователь: admin

Рисунок 3.30 – Кривые термического анализа пробы гранитоида Чернореченского месторождения



Главное 2014-12-02 17:58 Пользователь: admin

Рисунок 3.31 – Кривые термического анализа пробы диабаза Назаровского месторождения

Выявленный минералогический состав диабаза Назаровского месторождения также позволяет рассматривать его как перспективную упрочняющую каменистую добавку к легкоплавким глинам.

Результаты комплексного термического анализа (рисунок 3.30, 3.31) согласуются с выводами, полученными рентгеновским методом. Так на кривой ДСК чернореченского гранитоида наблюдается два экзотермических и один эндотермический эффекты:

- экзотермические эффекты с максимумом при 473 °C и 534 °C обусловлены процессами терморазложения биотита и окисления железистого компонента – продукта термораспада биотита;

•эндотермический эффект при 574 °С обусловлен полиморфным превращением кварца.

Присутствие на кривой ДСК назаровского диабаза экзотермического эффекта с максимумом при 336 °С обусловлено процессом окисления железистой составляющей в магнетите и авгите, а эндотермический эффект при 503 °С – процессом дегидратации серпентинита (рисунок 3.31).

Таким образом, диабаз и гранитоид перспективны с точки зрения применения их в качестве каменистых добавок к легкоплавким глинам, частицы которых будут связываться расплавом, образуемым из легкоплавких компонентов глин, создавая тем самым прочный каркас.

3.5 Выводы по главе 3

Проведенные исследования физико-химических и структурно-минералогических особенностей огнеупорных глинистых пород Боровичско-Любытинского месторождения (К-1, К-2, К-3), бокситовых пород Иксинского и Тиманского месторождений (И-2, И-5, Т-1, Т-2) и легкоплавкого глинистого сырья месторождений Красноярского края (П-5, К-4, А) свидетельствуют о перспективности данного алюмосиликатного сырья с точки зрения применения его в технологии керамических пропантов.

1. Основной причиной невысокой прочности образцов пластичного формования на основе боровичско-любытинских каолинов после обжига до 1450 °С, неудовлетворительной с точки зрения использования их как основного глинистого сырья для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов, является образование большого количества кристобалита (30–32 мас.%) в процессе его нагревания. Поэтому одним из путей повышения прочностных характеристик изделий на основе данных каолинов является подшихтовка их глиноземистыми добавками, нейтрализующими процесс кристобалитизации за счет связывания кремнезема, выделяющегося из структуры каолинита в процессе термического разложения, во вторичный муллит. С этой точки зрения в качестве упрочняющей добавки к боровичско-любытинским каолинам из рассмотренных сырье-

вых материалов наибольший интерес представляют иксинские глинистые бокситы, как глиноземсодержащий компонент, и тиманские бокситы, как комплексное глиноземжелезистое сырье.

2. Особенностью процесса спекания исследуемых легкоплавких глинистых пород (технологических первомайской и кольцовской, аргиллитовой первомайской) является их короткоплавкость. Поэтому с целью расширения интервала спекания данных глин целесообразна их подшихтовка каменистыми породами, такими как диабазы и гранитоиды, что также положительно скажется на упрочнении композиций за счет снижения доли стеклофазы в обожженных образцах.

ГЛАВА 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ МУЛЛИТА И ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МУЛЛИТОСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Одним из факторов, влияющих на прочностные характеристики керамических материалов на основе природного сырья, является соотношение содержания в них кристаллической и аморфно-стекловидной фаз. Кристаллическая фаза характеризуется упорядоченной структурой, следовательно, имеет низкую потенциальную энергию и является более стабильной по сравнению с аморфно-стекловидной фазой. Как следствие, разрушение керамического материала прежде всего идет в области стекловидной фазы. Поэтому одним из путей повышения прочностных характеристик керамического материала является увеличение суммарного содержания кристаллической фазы и уменьшение количества стекловидной фазы в структуре обожженного материала.

4.1 Активация процесса спекания огнеупорного глинистого сырья (каолинов)

Как показали ранее проведенные исследования [133], основной причиной неудовлетворительной прочности образцов пластичного формования на основе каолинов является присутствие в продуктах обжига в большом количестве кристобалита – продукта полиморфных превращений кремнеземистой составляющей (до 30–32%). Нейтрализовать процесс кристобалитизации возможно путем введения глиноземистых добавок, что позволит связать избыточный кремнезем во вторичный муллит, и тем самым повысить суммарное содержание кристаллической фазы. В качестве глиноземсодержащих добавок может использоваться как технический глинозем, так и природное глиноземсодержащее сырье – бокситовые породы [140].

В случае использования каолинов Боровичско-Любытинского месторождения в качестве глиноземсодержащих добавок опробовалось действие добавок

среднежелезистых бокситов Иксинского и высокожелезистых бокситов Тиманского месторождений ввиду их относительной близости расположения к источнику основного алюмосиликатного сырья (каолина).

4.1.1 Исследование процессов формирования механических свойств алюмосиликатной керамики на основе композиций каолинов с добавками среднежелезистых бокситов (с содержанием Fe_2O_3 до 10%)

С целью исследования процессов упрочнения образцов на основе боровичских каолинов рассматривалось использование добавок среднежелезистых иксинских бокситов марок И-2 и И-5 со средним содержанием оксида железа до 10% на прокаленное вещество (таблица 3.2, 3.3).

Поскольку оценочными критериями качества бокситов являются содержание в них оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , в данной работе компонентные составы анализируемых смесей на основе исследуемых каолинов с добавками бокситовых пород характеризовались глиноземистым модулем (здесь и далее ГМ), представляющим отношение общего содержания оксида алюминия к оксиду кремния ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) в этих композициях. Также было введено понятие алюможелезистого модуля (здесь и далее АМ), представляющего отношение общего содержания оксида алюминия к оксиду железа ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Оценка расчетным способом химического состава исследуемых композиций каолинов с добавками среднежелезистых бокситов приведена в таблице 4.1.

Анализ данных таблицы 4.1 свидетельствует о том, что добавка к боровичским каолинам *среднежелезистого боксита И-2* в различном массовом соотношении позволяет получить композиции, характеризующиеся глиноземистым модулем от 0,7–0,9 (без добавок) до 1,9, обеспечивает повышение суммарного содержания оксида алюминия Al_2O_3 в среднем на 15% по сравнению с каолином без добавки (с 38,9–45,3 (без добавок) до 53,4–60,5 мас.%), в то время как возрастание суммарного содержания оксида железа Fe_2O_3 составляет не более 2,3% (от 0,7–2,4 (без добавок) до 1,9–3,0 мас.%).

Таблица 4.1 – Химический состав композиций исследуемых каолинов с добавками среднежелезистых бокситов

Шифр	Глиноземи- стый мо- дуль, ГМ, Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Алюможе- лезистый модуль, АМ, Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	Содержание оксидов, мас. %								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
каолин марки К-1											
добавка боксита И-2											
К1-0	0,9	51,5	49,74	45,31	2,64	0,88	0,20	0,82	0,26	0,15	-
И2-0	6,6	19,6	11,70	77,13	4,60	3,94	0,22	1,53	0,65	0,19	0,04
К1И2-2	1,2	35,4	42,63	51,26	3,01	1,45	0,20	0,95	0,33	0,16	0,01
К1И2-3	1,4	31,2	38,99	54,32	3,19	1,74	0,20	1,02	0,37	0,16	0,01
К1И2-4	1,6	28,1	35,27	57,42	3,39	2,04	0,20	1,09	0,41	0,17	0,01
К1И2-5	1,9	25,8	31,50	60,57	3,58	2,35	0,21	1,16	0,44	0,17	0,02
добавка боксита И-5											
И5-0	2,3	8,2	25,91	59,91	4,33	7,34	0,52	1,19	0,57	0,20	0,04
К1И5-2	1,1	22,4	45,04	48,20	2,97	2,15	0,26	0,89	0,32	0,16	0,01
К1И5-3	1,2	17,8	42,67	49,64	3,14	2,79	0,29	0,93	0,35	0,17	0,01
каолин марки К-2											
добавка боксита И-2											
К2-0	0,8	17,0	53,27	40,75	2,24	2,40	0,13	0,79	0,20	0,22	-
К2И2-2	1,1	17,7	45,50	47,55	2,68	2,69	0,14	0,93	0,28	0,22	-
К2И2-3	1,2	18,0	41,52	51,04	2,91	2,84	0,15	1,00	0,32	0,21	-
К2И2-4	1,5	18,3	37,47	54,58	3,14	2,99	0,16	1,07	0,37	0,21	-
добавка боксита И-5											
К2И5-2	0,9	13,2	47,87	44,53	2,65	3,37	0,21	0,87	0,27	0,22	0,01
К2И5-3	1,0	12,0	45,16	46,43	2,86	3,86	0,24	0,91	0,31	0,22	0,01
каолин марки К-3											
добавка боксита И-2											
К3-0	0,7	52,5	56,93	38,86	2,05	0,74	0,18	0,79	0,24	0,22	-
К3И2-2	0,95	34,6	48,49	46,00	2,52	1,33	0,18	0,93	0,32	0,22	0,01
К3И2-3	1,1	30,3	44,16	49,66	2,77	1,64	0,19	1,00	0,36	0,21	0,01
К3И2-4	1,3	27,4	39,76	53,39	3,02	1,95	0,19	1,07	0,40	0,21	0,01
добавка боксита И-5											
К3И5-2	0,9	21,2	50,81	43,01	2,50	2,03	0,24	0,87	0,31	0,22	0,01
К3И5-3	0,95	16,8	47,74	45,09	2,72	2,69	0,28	0,91	0,34	0,22	0,01

Введение в композиции с каолинами добавок боксита марки И-5 в большей степени сказывается на увеличении содержания оксида железа (от 0,7–2,4 (без добавок) до 2,7–3,9 мас.%), чем на увеличении содержания Al_2O_3 (с 38,9–45,3 (без добавок) до 45,0–49,6%) по сравнению с бокситом И-2 при их одинаковом количестве в составах этих композиций.

Для прогнозирования процессов, протекающих при нагревании исследуемых композиций каолинов с добавками среднежелезистых бокситов, проводился теоретический анализ их поведения в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ (рисунок 4.1), суть которого состояла в нахождении на диаграмме изображающих точек приведенных химических составов исследуемых композиций, анализе путей кристаллизации их расплавов, построении кривых плавкости, на основании которых определены основные характеристики расплавов, образующихся в исследуемых составах при нагревании (таблица 4.2, рисунок 4.2–4.4).

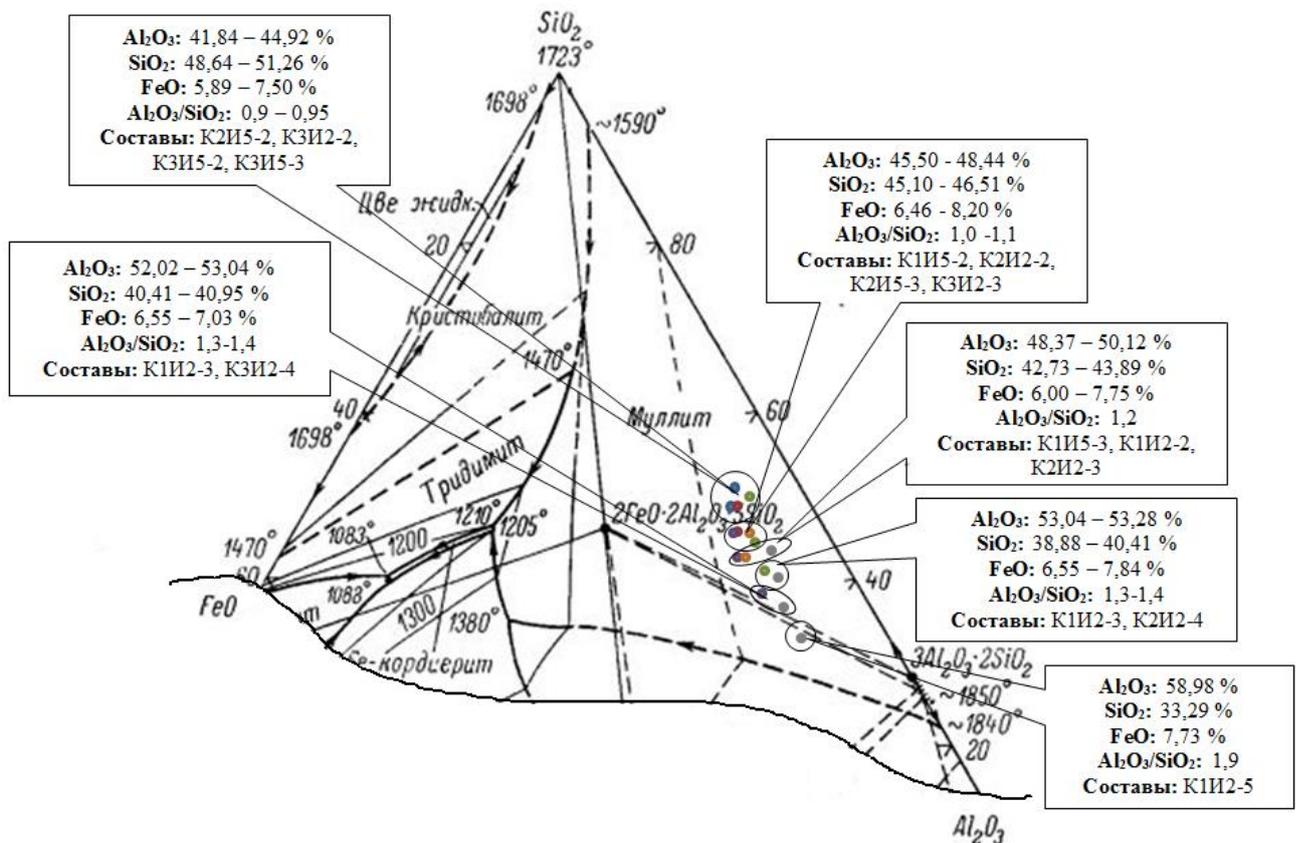


Рисунок 4.1 – Расположение в системе $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ областей составов исследуемых композиций каолинов с добавками среднежелезистых бокситов

Таблица 4.2 – Химический состав композиций боровичско-любытинских каолинов с добавками иксинских бокситов, приведенный к тройной системе FeO – Al₂O₃ – SiO₂

Состав	Глиноземистый модуль Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Алюможелезистый модуль, AM, Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Приведенный химический состав, %			Характеристика эвтектики		Температура полного плавления, °С
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	температура, °С	содержание эвтектического расплава, %	
на основе каолина марки К-1								
К1-0	0,9	51,5	50,69	44,41	4,91	1210	15,71	1745
К1И2-2	1,2	35,4	43,89	50,12	6,00		17,57	1748
К1И2-3	1,4	31,2	40,41	53,04	6,55		19,75	1748
К1И2-4	1,6	28,1	36,87	55,99	7,14		22,09	1750
К1И2-5	1,9	25,8	33,29	58,98	7,73	1205	22,58	1756
К1И5-2	1,1	22,4	46,27	47,18	6,55	1210	19,44	1743
К1И5-3	1,2	17,8	43,88	48,37	7,75		24,32	1726
на основе каолина марки К-2								
К2-0	0,8	17,0	53,95	40,01	6,04	1210	19,40	1725
К2И2-2	1,1	17,7	46,51	46,55	6,94		20,55	1720
К2И2-3	1,2	18,0	42,73	49,90	7,37		23,08	1723
К2И2-4	1,5	18,3	38,88	53,28	7,84		25,30	1730
К2И5-2	0,9	13,2	48,90	43,60	7,50		22,22	1721
К2И5-3	1,0	12,0	46,30	45,50	8,20		25,00	1730
на основе каолин марки К-3								
К3-0	0,7	52,5	57,22	38,03	4,75	1210	13,85	1725
К3И2-2	0,95	34,6	49,19	44,92	5,89		17,65	1730
К3И2-3	1,1	30,3	45,10	48,44	6,46		17,81	1730
К3И2-4	1,3	27,4	40,95	52,02	7,03		20,48	1740
К3И5-2	0,9	21,2	51,26	41,84	6,90		21,21	1718
К3И5-3	0,95	16,8	48,64	44,06	7,30		22,06	1723

Сопоставительный анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что характер действия добавок среднежелезистых бокситов к каолинам зависит от ряда факторов: от химического состава бокситов (содержания в них оксидов алюминия и железа), количества добавки и температуры нагрева композиций.

Выявлено, что добавки среднежелезистых бокситов, независимо от их количества, увеличивают в композициях с каолинами содержание эвтектического расплава (при 1205–1210 °С) с 14–19% (в каолинах без добавок) до 18–25% (в зависимости от вида каолина). Такое влияние среднежелезистых бокситов на увеличение количества образующегося расплава сохраняется в композициях с относи-

тельно невысоким глиноземистым модулем (ГМ от 0,9 до 1,1) при нагревании их практически вплоть до температуры плавления (рисунок 4.2, а; 4.3, а; 4.4, а).

В случае композиций каолинов с среднежелезистыми бокситами с глиноземистым модулем более 1,2 (ГМ от 1,2 до 1,9) влияние добавок бокситов на образование расплава зависит от температуры нагрева: до температуры 1500 °С добавки боксита увеличивают количество расплава по сравнению с каолином без добавки, нагрев композиций выше 1500 °С сопровождается уменьшением количества образующегося расплава (рисунок 4.2, б; 4.3,б).

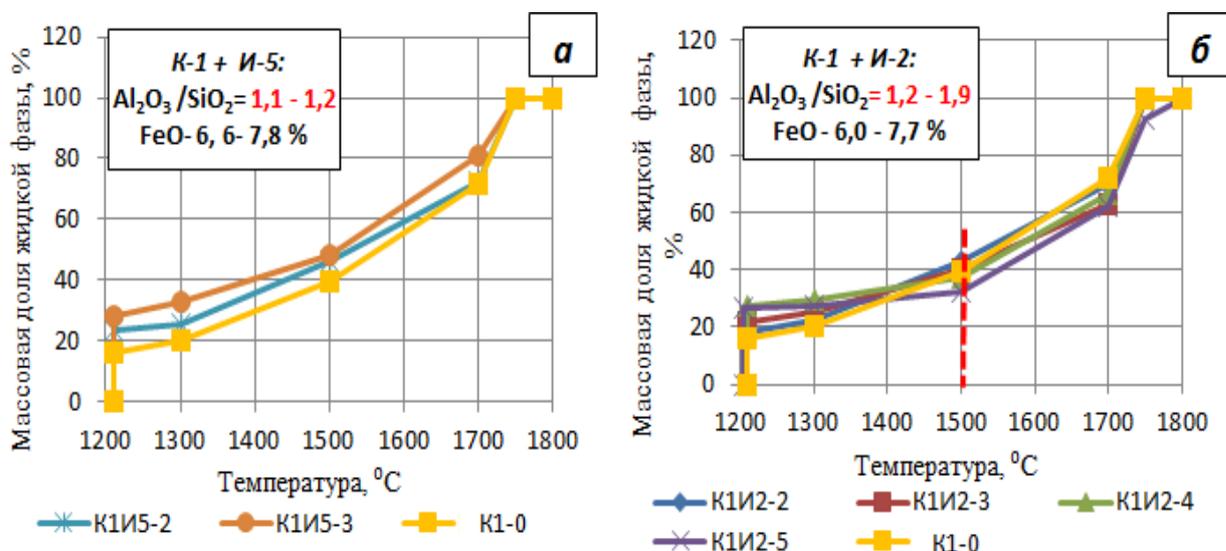


Рисунок 4.2 – Кривые плавкости композиций на основе каолина марки К-1 с добавками среднежелезистых бокситов

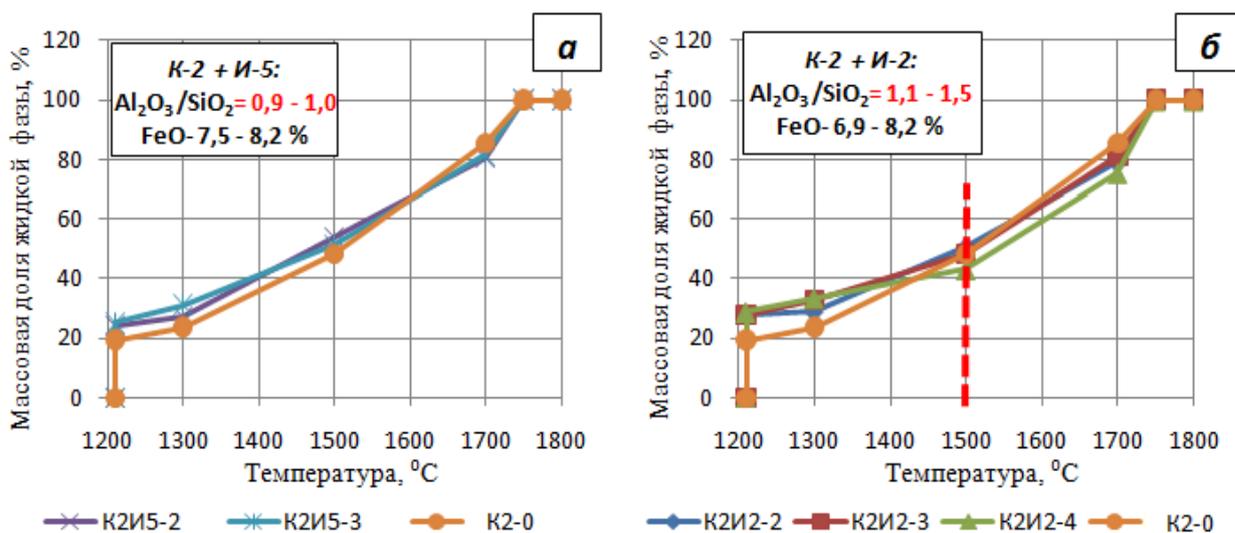


Рисунок 4.3 – Кривые плавкости композиций на основе каолина марки К-2 с добавками среднежелезистых бокситов

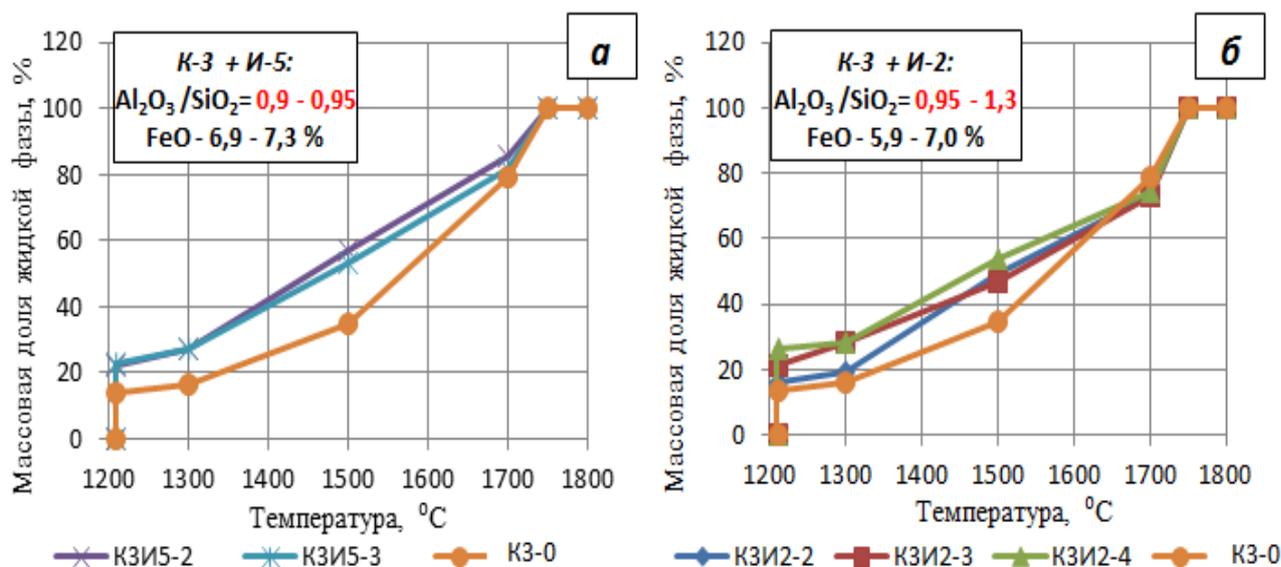


Рисунок 4.4 – Кривые плавкости композиций на основе каолина марки К-3 с добавками среднежелезистых бокситов

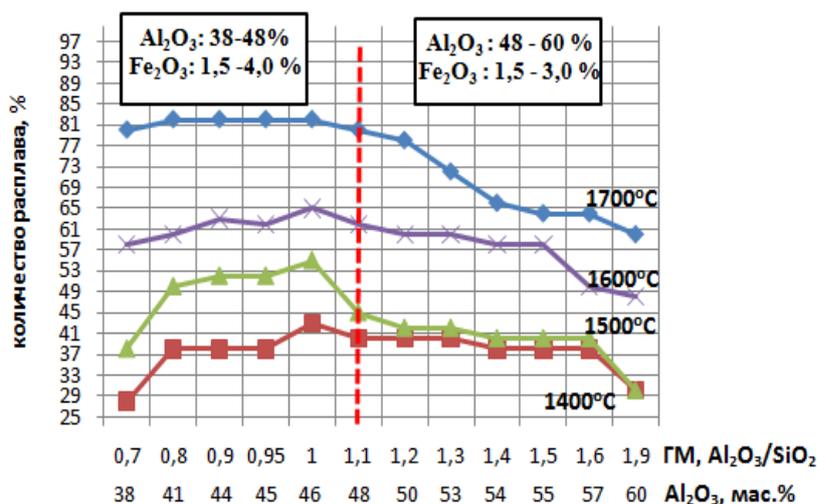


Рисунок 4.5 – Влияние состава композиций каолинов со среднежелезистыми (Fe_2O_3 до 10%) бокситами на образование расплава при нагревании

целесообразно проводить обжиг при более высоких температурах – не менее 1550–1600 °С.

Обобщение результатов теоретического рассмотрения поведения при нагревании исследуемых композиций каолинов с добавками среднежелезистых бокситов в качестве упрочняющей добавки приведено на рисунке 4.5.

Представленные зависимости наглядно демонстрируют, что в случае введения в керамическую массу среднежелезистых бокситов с увеличением в их хими-

Таким образом, в случае введения добавок среднежелезистого боксита в состав сырьевых смесей на основе каолинов с ГМ 1,2–1,9 температура 1500 °С является переломной с точки зрения образования расплава, следовательно, для снижения количества стеклофазы в обожженных образцах

ческом составе отношения Al_2O_3/SiO_2 от 0,7 до 1,0 наблюдается увеличение количества расплава во всем диапазоне температур нагрева, начиная от 1400 °С и вплоть до 1700 °С. Обжиг смесей с глиноземистым модулем от 1,1 до 1,9 сопровождается изменением характера влияния вводимой добавки – вследствие преобладающего влияния действия оксида алюминия (образование корундовой фазы и связывание избыточного кремнезема во вторичный муллит) при повышении количества вводимых среднежелезистых бокситов снижается количество образующегося в процессе обжига расплава.

Приведенные данные позволяют предположить, что введение среднежелезистых бокситов в количестве, обеспечивающем отношении Al_2O_3/SiO_2 свыше 1,1, обеспечит повышение содержания кристаллической фазы в продуктах обжига исследуемых составов, что в перспективе должно положительно сказаться на их прочностных характеристиках. Приведенные зависимости (рисунок 4.5) позволяют спрогнозировать, что оптимальные составы с точки зрения соотношения «кристаллическая фаза – расплав» лежат в области составов композиций с глиноземистым модулем от 1,4 до 1,6 (содержание Al_2O_3 54–57 мас.%). В этих композициях при температуре обжига 1400–1500 °С образуется наименьшее (30–40 мас.%), но достаточное для протекания процесса спекания количество расплава.

Оценка влияния количественного содержания среднежелезистых бокситов на процесс упрочнения исследуемых каолинов проводилась путем обжига образцов полусухого прессования, сформованных под давлением 15 МПа, в температурном интервале от 1400 до 1550–1600 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч. Полученные результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Влияние добавки среднежелезистых бокситов на спекаемость исследуемых каолинов каолинов

Температура обжига, °С	Усадка, %	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
каолин К-1 без добавок			
1400	16,5	5,2	55,2
1450	16,3	5,6	57,9
1500	16,5	4,6	48,5
каолин К-1 с добавкой боксита И-2			
состав К1И2-2			
1400	16,4	8,9	52,0

Продолжение таблицы 4.3

Температура обжига, °С	Усадка, %	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
1450	17,5	5,7	76,3
1500	19,4	3,9	98,1
1550	18,9	2,2	107,0
1600	20,0	0,9	113,9
состав К1И2-3			
1400	15,2	11,6	44,7
1450	17,6	6,0	87,1
1500	19,7	4,1	106,1
1550	20,1	2,9	112,6
1600	20,6	0,9	125,2
состав К1И2-4			
1400	14,2	13,9	32,5
1450	17,6	7,7	85,8
1500	19,8	4,6	110,0
1550	20,4	3,6	116,1
1600	21,2	1,7	129,8
состав К1И2-5			
1400	13,5	17,1	38,6
1450	17,6	8,5	90,3
1500	20,5	5,5	110,0
1550	21,2	4,0	120,2
1600	21,5	2,6	151,2
каолин К-1 с добавкой боксита И-5			
состав К1И5-2			
1450	17,7	4,4	72,0
1500	18,1	3,0	87,0
1550	18,4	2,2	99,2
состав К1И5-3			
1450	17,3	5,7	69,6
1500	17,9	3,6	100,0
1550	18,3	2,9	94,0
К-2 без добавок			
1400	12,5	8,9	34,9
1450	11,6	9,5	31,1
1500	13,8	7,3	41,3
каолин К-2 с добавкой боксита И-2			
состав К2И2-2			
1450	15,6	6,5	60,3
1500	16,7	4,1	88,1
1550	16,7	2,1	102,3
состав К2И2-3			
1450	16,8	5,6	73,3
1500	17,7	3,3	108,2
1550	17,7	1,7	111,4
состав К2И2-4			
1450	17,7	6,0	84,3
1500	18,7	4,1	109,0
1550	18,3	3,2	112,1

Продолжение таблицы 4.3

Температура обжига, °С	Усадка, %	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
1600	17,9	0,8	125,9
каолин К-2 с добавкой боксита И-5			
<i>состав К2И5-2</i>			
1450	14,3	7,2	48,7
1500	15,1	4,9	85,3
1550	15,3	3,5	97,7
<i>состав К2И5-3</i>			
1450	15,6	6,8	68,0
1500	16,2	4,9	78,9
1550	16,3	3,5	94,9
К-3 без добавок			
1450	14,7	6,1	51,2
1500	15,2	4,9	61,5
1550	15,2	3,5	81,7
каолин К-3 с добавкой боксита И-2			
<i>состав К3И2-2</i>			
1450	16,2	5,6	77,0
1500	17,2	3,5	99,8
1550	17,3	1,7	110,3
<i>состав К3И2-3</i>			
1450	17,1	5,7	89,1
1500	17,9	3,4	127,1
1550	18,3	1,7	108,8
<i>состав К3И2-4</i>			
1450	17,9	5,8	80,0
1500	19,0	3,5	102,9
1550	19,1	2,4	107,2
1600	18,7	0,9	120,1
каолин К-3 с добавкой боксита И-5			
<i>состав К3И5-2</i>			
1450	15,2	6,4	72,4
1500	15,9	4,3	87,0
1550	16	3,2	99,8
<i>состав К3И5-3</i>			
1450	15,5	6,4	78,7
1500	16,3	4,7	98,1
1550	16,5	3,3	100,4

Выявлено, что при введении добавок среднежелезистых бокситов, в количестве обеспечивающем повышение ГМ до 1,1–1,9 и снижение АМ до 18–35, исследуемые каолины спекаются при температуре 1500–1550 °С, на что указывает водопоглощение образцов менее 5%. При этом прочность образцов полусухого прессования в спеченном состоянии колеблется в пределах от 100 до 120 МПа.

Полученные данные указывают на то, что добавки боксита марки И-2 в большей степени увеличивают прочностные характеристики каолинов, чем добавки боксита И-5. Это связано с более высоким содержанием оксида алюминия в боксите марки И-2, введение которого способствует связыванию части кристобалита во вторичный муллит (рисунок 4.6, таблица 4.4).

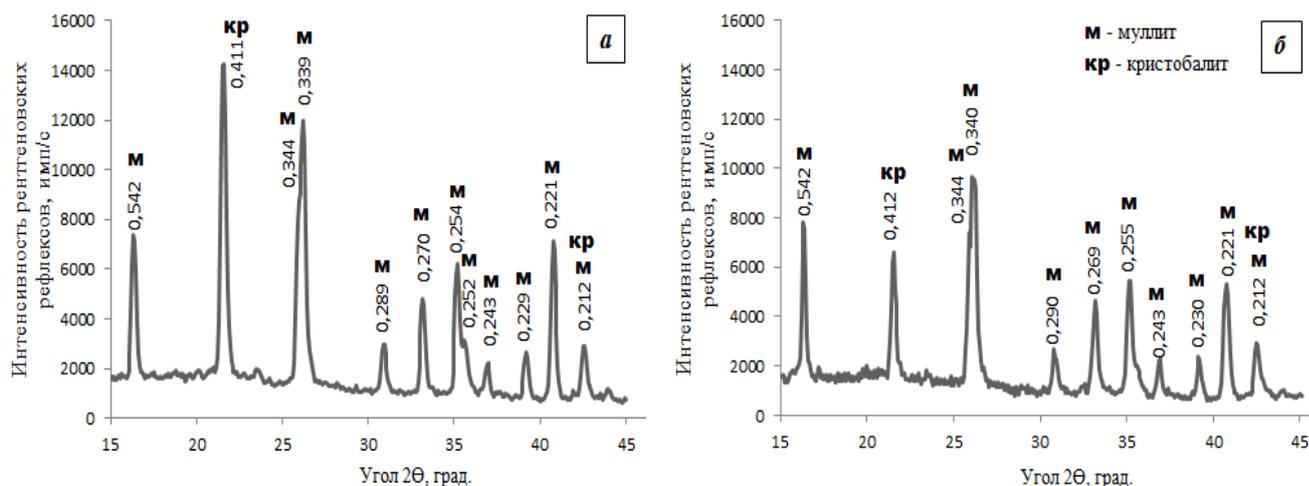


Рисунок 4.6 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, обожженных при 1550 °С, на основе каолина с добавками среднежелезистых бокситов, : а – состав К1И5-3 (ГМ–1,2); б – состав К1И2-3 (ГМ–1,4)

Таблица 4.4 – Фазовый состав и физико-механические свойства образцов на основе каолина К-1 с добавками бокситов марок И-2 и И-5

Шифр состава	ГМ Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Температура обжига, °С	Фазовый состав, %			Механическая прочность, МПа	Водопоглощение, %
			муллит	кристобалит	стеклофаза		
К1И5-3	1,2	1550	59	20	21	94,0	2,9
К1И2-3	1,4		63	9	28	112,6	2,9

В целом введение добавок среднежелезистых бокситов положительно сказалось на процессе спекания и упрочнения исследуемых каолинов.

Сопоставительный анализ полученных результатов позволяет определиться с оптимальными параметрами (составом композиций и температурой обжига) процесса упрочнения боровичских каолинов добавками иксинского боксита (таблица 4.5, рисунок 4.7).

Таблица 4.5 – Оптимальные технологические параметры повышения прочности образцов полусухого прессования из исследуемых каолинов с добавками среднежелезистых бокситов

Каолин	Характеристика смеси				Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %			
смеси каолина с бокситом И-2							
К-1	1,4–1,9	31,2–25,8	54–60	1,7–2,4	1550–1600	4,0–1,0	112–150
К-2	1,2–1,5	18,0–18,3	51–55	2,8–3,0	1550	3,2–1,7	111–112
К-3	1,1–1,3	30,3–27,4	50–53	1,6–2,0	1500	3,4–3,5	103–127
смеси каолина с бокситом И-5							
К-1	1,2	17,8	50	2,8	1550	2,9	94
К-2	0,9	13,2	44,5	3,4	1550	3,5	98
К-3	0,9	21,2	43	2,0	1550	3,2	100

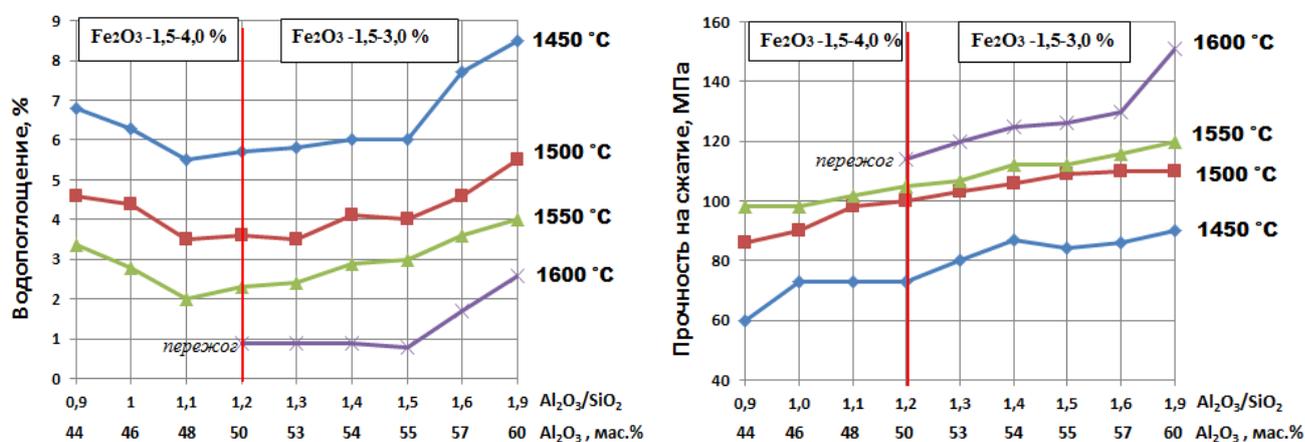


Рисунок 4.7 – Влияние состава композиций каолина со среднежелезистым бокситом (Fe₂O₃ до 10%) на спекание образцов полусухого прессования

Таким образом, выбранные составы композиций исследуемых каолинов с добавками среднежелезистых бокситов перспективны для опробования их в технологии алюмосиликатных пропантов с повышенной прочностью на сжатие, выдерживающей разрушающие давления не менее 52 МПа.

4.1.2 Исследование процессов формирования механических свойств алюмосиликатной керамики на основе композиций каолинов с добавками высокожелезистых бокситов (с содержанием Fe₂O₃ более 15%)

С целью исследования возможности повышения прочности керамики из боровичских каолинов рассматривалось использование добавок высокожелезистых бокситов Тиманского месторождения марок Т-1 и Т-2.

Основываясь на данных химико-минералогических составов этих бокситов, можно предположить, что подшихтовка их к каолинам будет играть роль комплексной добавки. С одной стороны обеспечивать существенное увеличение суммарного содержания TiO_2 и Fe_2O_3 , что позволит снизить температуру спекания исследуемых керамических масс за счет образования достаточного количества расплава при более низких температурах обжига. С другой стороны увеличение суммарного содержания оксида алюминия позволит связать избыточный кремнезем во вторичный муллит. Оценка расчетным способом химического состава исследуемых композиций каолинов с добавками бокситов Тиманского месторождения приведена в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Химический состав композиций боровичско-любыйтинских каолинов с добавками высокожелезистых тиманских бокситов

Шифр пробы	Глино-земистый модуль, Al_2O_3 / SiO_2	Алюможелезистый модуль, Al_2O_3 / Fe_2O_3	Содержание оксидов, мас. %								
			SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Каолин марки К-1											
добавка боксита Т-1											
К1-0	0,9	51,5	49,74	45,31	2,64	0,88	-	0,20	0,82	0,26	0,15
Т1-0	5,5	2,3	10,74	58,78	2,59	25,02	0,52	0,46	1,47	0,37	0,05
К1Т1-1	1,0	13,9	45,74	46,70	2,63	3,36	0,05	0,23	0,88	0,27	0,14
К1Т1-1,5	1,1	10,3	43,74	47,38	2,63	4,60	0,08	0,24	0,92	0,27	0,14
К1Т1-2	1,2	8,2	41,75	48,07	2,63	5,83	0,11	0,25	0,95	0,28	0,13
К1Т1-3	1,3	6,0	37,79	49,44	2,62	8,28	0,16	0,28	1,02	0,29	0,12
добавка боксита Т-2											
Т2-0	2,7	3,4	20,54	55,73	3,18	16,18	0,48	2,10	1,46	0,27	0,07
К1Т2-3	1,2	8,9	40,98	48,44	2,80	5,47	0,14	0,77	1,01	0,26	0,13
К1Т2-4	1,3	7,0	38,06	49,48	2,86	7,00	0,19	0,96	1,07	0,26	0,12
К1Т2-5	1,4	5,9	35,14	50,52	2,91	8,53	0,24	1,15	1,14	0,26	0,11
Каолин марки К-2											
добавка боксита Т-1											
К2-0	0,8	17,0	53,27	40,75	2,24	2,40	-	0,13	0,79	0,20	0,22
К2Т1-2	1,0	6,3	44,56	44,44	2,31	7,03	0,11	0,2	0,93	0,23	0,19
К2Т1-3	1,2	5,0	40,24	46,27	2,35	9,33	0,16	0,23	1,00	0,25	0,17
добавка боксита Т-2											
К2Т2-3	1,0	6,9	43,45	45,24	2,52	6,54	0,14	0,72	0,99	0,22	0,18
К2Т2-4	1,2	5,9	40,18	46,74	2,62	7,91	0,19	0,92	1,06	0,22	0,16
К2Т2-5	1,3	5,2	36,91	48,24	2,71	9,29	0,24	1,11	1,12	0,23	0,15

Анализ данных таблицы 4.6 свидетельствует о том, что добавка к каолинам *высокожелезистого боксита марки Т-1* в количествах, образующих смеси с глиноземистым модулем от 0,8–0,9 (без добавок) до 1,4, обеспечивает повышение суммарного содержания оксида алюминия Al_2O_3 на 4–6% по сравнению с каолинами без добавок (с 40,7–45,3 без добавок до 46,3–49,4 мас.%). Кроме того, введение боксита марки Т-1 способствует увеличению в этих композициях суммарного содержания оксида железа Fe_2O_3 от 0,9 (без добавок) до 8,3 мас.% в случае композиций на основе каолина марки К-1 и от 2,4 (без добавок) до 9,3 мас.% в случае композиций на основе каолина марки К-2.

Практически аналогичное действие на состав композиций оказывает добавка *боксита марки Т-2*, обеспечивая повышение содержания Fe_2O_3 от 0,9–2,4 (без добавок) до 8,5–9,3 мас.% и Al_2O_3 от 40,7–45,3 (без добавок) до 48,2–50,5 % в зависимости от марки каолина.

Таким образом, введение высокожелезистых бокситов в качестве добавок в состав сырьевых смесей на основе исследуемых каолинов в большей степени способствует увеличению в них суммарного содержания оксида железа по сравнению с повышением содержания оксида алюминия.

Для прогнозирования процессов, протекающих при нагревании исследуемых композиций на основе каолинов с добавками высокожелезистых тиманских бокситов, осуществлялся теоретический анализ их поведения в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ (рисунок 4.8–4.10, таблица 4.7).

Анализ данных химического состава исследуемых масс, приведенного к тройной системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ (таблица 4.7) и характер кривых плавкости (рисунок 4.8–4.10) позволяют сделать вывод, что с повышением содержания Fe_2O_3 (FeO) в составе смесей с глиноземистым модулем ГМ 1,0–1,4 возрастает количество эвтектического расплава (с 15,7 до 42,9% в смесях на основе каолина К-1 и с 19,4 до 43,6% в смесях на основе каолина К-2), что может негативно сказаться на прочностных характеристиках обожженных образцов ввиду увеличения в их составе доли аморфной стеклофазы, образующейся при охлаждении расплава.

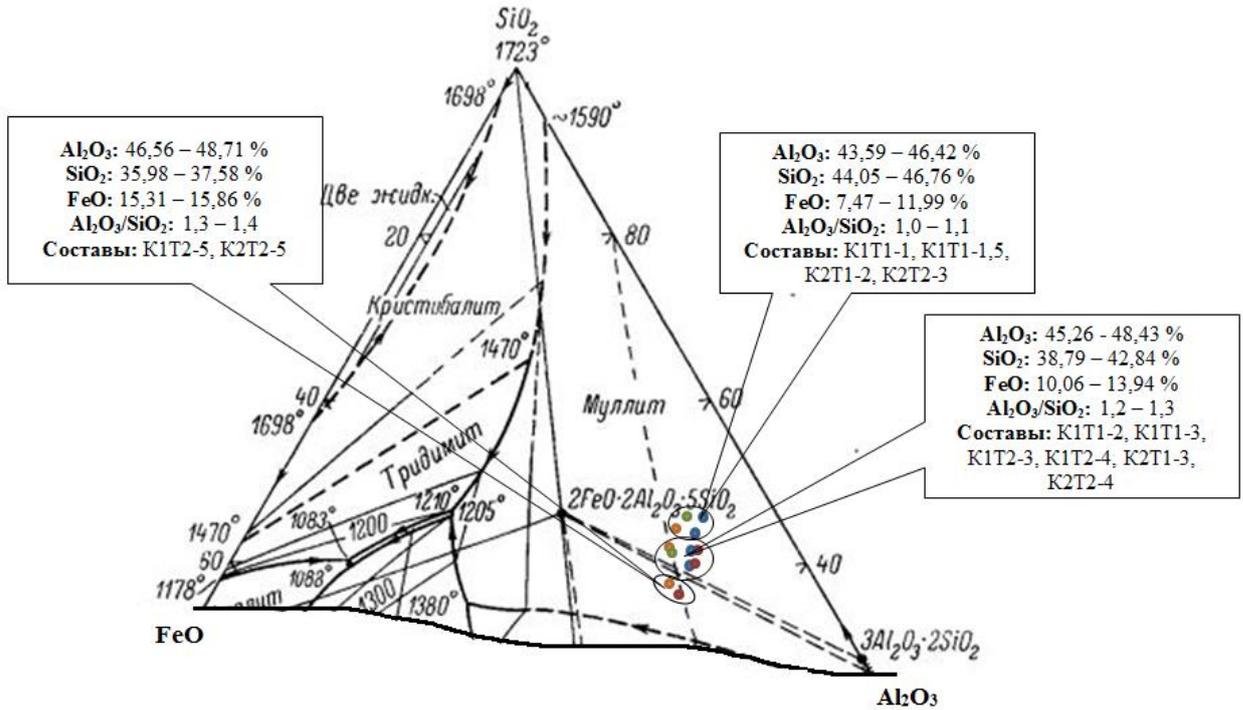


Рисунок 4.8 – Расположение в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ областей составов композиций исследуемых каолинов с добавками высокожелезистых бокситов

Таблица 4.7 – Характеристика поведения при нагревании исследуемых композиций каолинов с добавками высокожелезистых бокситов в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$

Состав	Глино-земистый модуль Al_2O_3/SiO_2	Алюможелезистый модуль, Al_2O_3/Fe_2O_3	Приведенный химический состав, %			Характеристика эвтектики		Температура полного плавления, °C
			SiO_2	Al_2O_3	FeO	температура, °C	содержание эвтектического расплава, %	
каолин марки К-1								
К-1	0,9	51,5	50,69	44,41	4,91	1210	15,71	1745
К1Т1-1	1,0	13,9	46,76	45,77	7,47		23,07	1740
К1Т1-1,5	1,1	10,3	44,79	46,42	8,79		28,39	1727
К1Т1-2	1,2	8,2	42,84	47,10	10,06		32,56	1725
К1Т1-3	1,3	6,0	38,94	48,43	12,63		36,84	1715
К1Т2-3	1,2	8,9	41,81	47,01	11,18		30,23	1725
К1Т2-4	1,3	7,0	38,79	47,74	13,47		39,36	1705
К1Т2-5	1,4	5,9	35,98	48,71	15,31	1205	42,86	1695
каолин марки К-2								
К-2	0,8	17,0	53,95	40,01	6,04	1210	19,40	1725
К2Т1-2	1,0	6,3	45,41	43,59	10,99		28,75	1715
К2Т1-3	1,2	5,0	41,19	45,38	13,43		38,89	1700
К2Т2-3	1,0	6,9	44,05	43,96	11,99		27,71	1705
К2Т2-4	1,2	5,9	40,81	45,26	13,94		40,66	1695
К2Т2-5	1,3	5,2	37,58	46,56	15,86	1205	43,61	1675

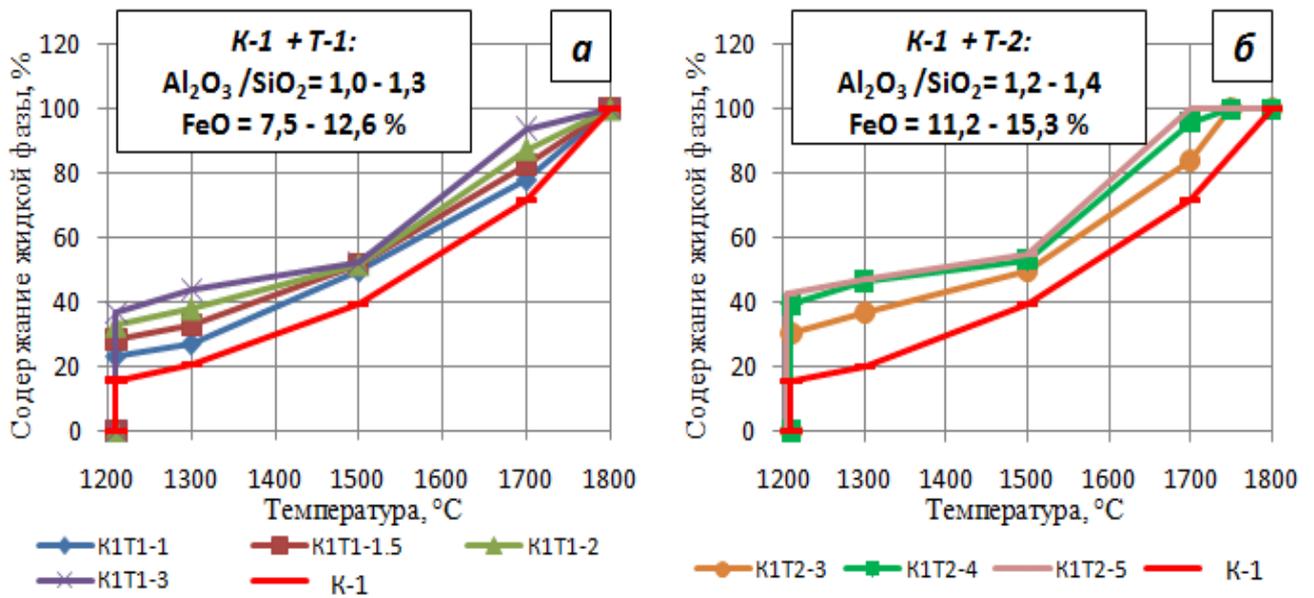


Рисунок 4.9 – Кривые плавкости составов смесей на основе каолина марки K-1 с добавками высокожелезистых бокситов

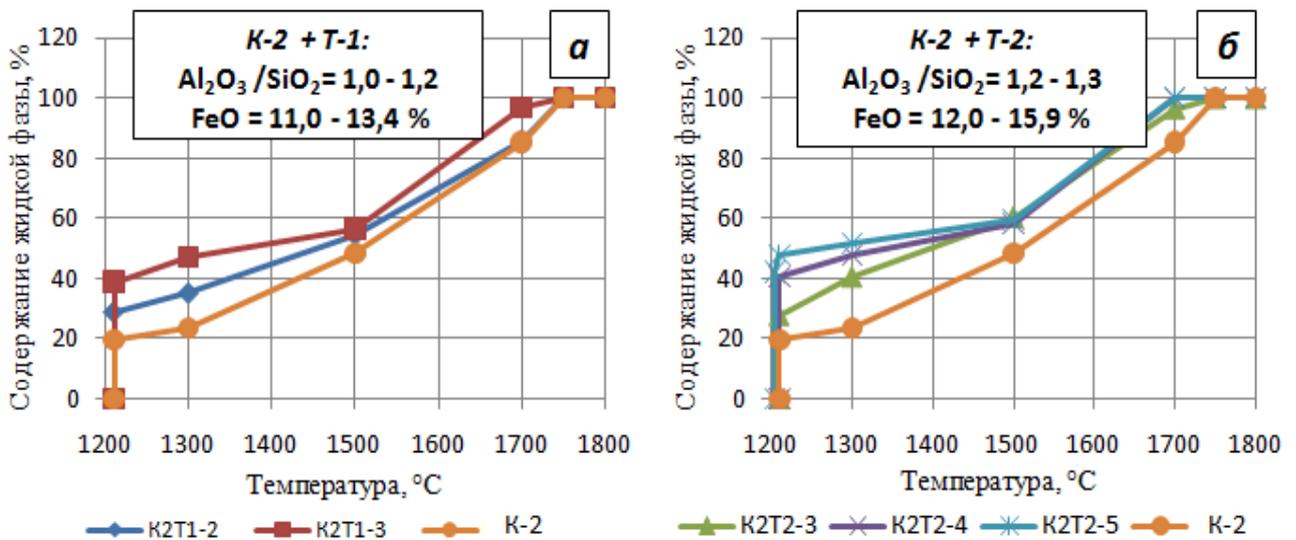
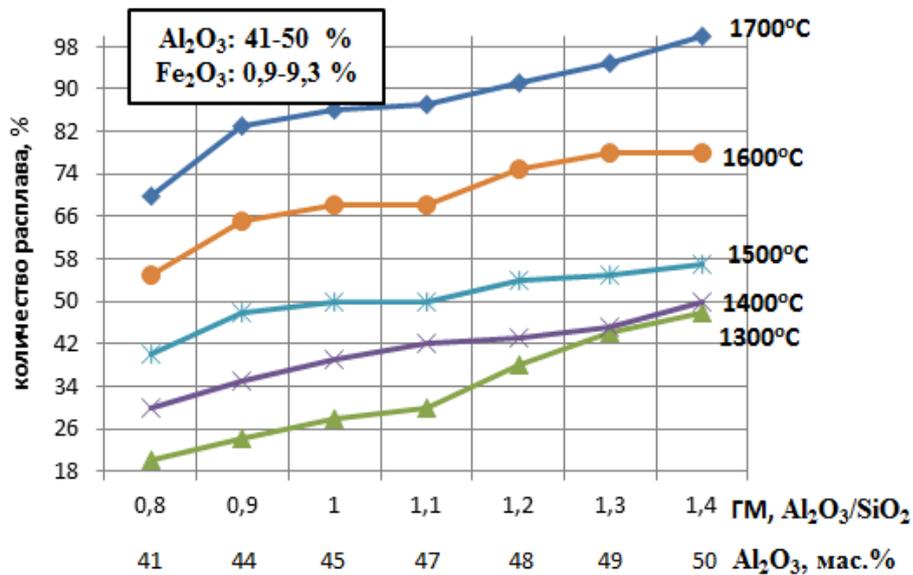


Рисунок 4.10 – Кривые плавкости составов смесей на основе каолина марки K-2 с добавками высокожелезистых бокситов

Указанные особенности обуславливают характер кривых плавкости данных смесей (рисунок 4.9–4.10): введение высокожелезистых бокситов обеих марок (проба Т-1 и Т-2) способствует значительному увеличению количества расплава (в 1,4–2 раза) на протяжении всего пути плавления смесей на основе боровичско-любыйтинских каолинов. Увеличение количества расплава с одной стороны будет способствовать снижению температуры обжига, а с другой стороны может приве-

сти к снижению прочностных характеристик за счет увеличения количества стеклофазы в обожженных образцах.

Зависимость количества образующегося расплава в смесях боровичско-любытинских каолинов и высокожелезистых бокситов от их глиноземистого мо-



дуля во всем диапазоне рассматриваемых температур представлена на рисунке 4.11.

Установлено, что при введении в качестве добавок в состав каолинов высокожелезистых бокситов при возрастании в этих смесях соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ от 0,8 (каолин без добавок) до 1,4 и содержания ок-

Рисунок 4.11 – Влияние состава композиций каолинов с высокожелезистыми (Fe_2O_3 более 15%) бокситами на образование расплава при нагревании

сида железа в пересчете на Fe_2O_3 от 0,9 (каолин без добавок) до 9,3 мас.% наблюдается непрерывное увеличение количества расплава во всем интервале температур нагрева (от 1300 до 1700 °C). Это указывает на доминирующее флюсующее действие Fe_2O_3 в исследуемых смесях ввиду высокожелезистой природы вводимых бокситов. Представленная на рисунке 4.11 зависимость указывает на то, что при обжиге при 1400 °C образцов на основе смесей с добавками высокожелезистых бокситов Тиманского месторождения образуется в 1,05–1,30 раз больше расплава по сравнению с аналогичными смесями с добавками иксинских бокситов. Такая особенность может способствовать более раннему спеканию образцов из данных композиций вследствие образования достаточного количества расплава, но в то же время может повлечь за собой снижение механической прочности ввиду большего количества стеклофазы в продуктах обжига.

Оценка влияния количественного содержания высокожелезистых бокситов на процессы спекания и упрочнения боровичских каолинов проводилась путем обжига образцов полусухого прессования, сформованных под давлением 15 МПа, в температурном интервале от 1400 до 1500 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. Полученные результаты представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Влияние добавки высокожелезистых тиманских бокситов к боровичско-любывинским каолинам на спекаемость образцов полусухого прессования

Температура обжига, °С	Свойства		
	усадка, %	водопоглощение, %	механическая прочность на сжатие, МПа
<i>К-1 без добавок</i>			
1400	16,5	5,2	55,2
1450	16,3	5,6	57,9
1500	16,5	4,6	48,5
<i>Каолин марки К-1 с добавкой Т-1</i>			
<i>К1Т1-1</i>			
1400	16,4	5,9	59,4
1450	17,2	4,6	73,6
<i>К1Т1-1,5</i>			
1400	16,6	5,5	67,2
1450	17,0	3,8	84,8
<i>К1Т1-2</i>			
1400	16,8	5,6	79,9
1450	16,9	3,7	106,2
<i>К1Т1-3</i>			
1400	17,3	3,4	111,9
1450	17,4	0,9	154,6
<i>Каолин марки К-1 с добавкой Т-2</i>			
<i>К1Т2-3</i>			
1450	14,7	8,3	82,1
1500	15,5	6,4	87,5
<i>К1Т2-4</i>			
1400	14,8	6,9	110,1
1450	15,9	3,7	112,2
<i>К1Т2-5</i>			
1400	16	4,6	130,2
1450	16,6	0,8	131,9
<i>К-2 без добавок</i>			
1400	12,5	8,9	34,9
1450	11,6	9,5	31,1
1500	13,8	7,3	41,3
<i>Каолин марки К-2 с добавкой Т-1</i>			
<i>К2Т1-2</i>			
1400	15,5	6,4	56,0
1450	15,5	3,4	82,2

Продолжение таблицы 4.8

Температура обжига, °С	Свойства		
	усадка, %	водопоглощение, %	механическая прочность на сжатие, МПа
1500	15,8	1,9	107,3
К2Т1-3			
1400	16,6	2,6	123,2
1450	15,2	2,0	131,0
1500	15,5	1,5	115,8
Каолин марки К-2 с добавкой Т-2			
К2Т2-3			
1400	13,2	8,2	63,4
1450	13,8	6,0	98,3
К2Т2-4			
1400	14,3	6,2	105,1
1450	14,3	2,9	117,8
К2Т2-5			
1400	14,9	3,9	106,2
1450	15,1	1,1	99,5

Результаты исследований показали, что введение добавок высокожелезистых бокситов в состав боровичско-любытинских каолинов положительно сказывается на ускорении процесса их спекания и увеличении прочностных характеристик образцов. Так при введении пробы Т-1 в состав масс на основе К-1 и К-2 при достижении глиноземистого модуля смеси более 1,1 образцы полусухого прессования спекаются уже при температуре обжига 1450 °С, о чем свидетельствует водопоглощение менее 5%. При этом прочностные характеристики образцов достигают 85–135 МПа (рисунок 4.12) [141].

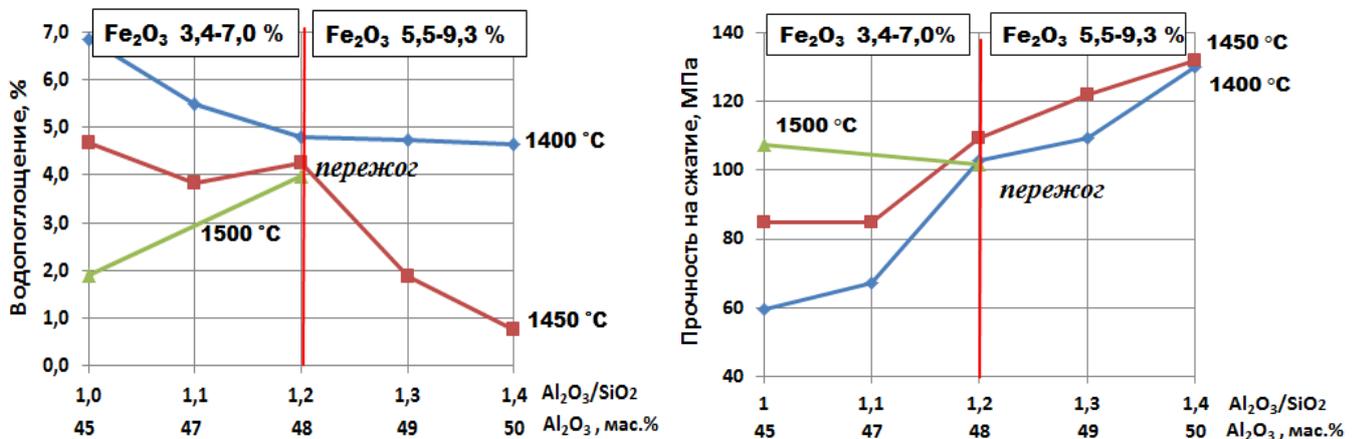


Рисунок 4.12 – Влияние состава композиций боровичского каолина с высокожелезистым бокситом (Fe_2O_3 более 15%) на спекание образцов полусухого прессования

Композиции из каолинов К-1 и К-2 с глиноземистым модулем 1,2–1,4 за счет введения боксита марки Т-2 спекаются при температуре 1450 °С (водопоглощение образцов менее 5%). При этом прочность образцов возрастает до 110–130 МПа.

Сопоставительный анализ полученных результатов позволяет определиться с оптимальными параметрами (составом композиций и температурой обжига) процесса упрочнения боровичских каолинов добавками высокожелезистых бокситов (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Оптимальные технологические параметры процесса упрочнения каолинов добавками высокожелезистых бокситов

Каолин	Характеристика смеси				Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Прочность на сжатие, МПа
	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %			
<i>добавка тиманского боксита Т-1</i>							
К-1	1,3	6,0	49,4	8,3	1400	3,4	112
К-2	1,2	5,0	46,3	9,3	1400	2,6	123
<i>добавка тиманского боксита Т-2</i>							
К-1	1,4	5,9	50,5	8,5	1400	4,6	130
К-2	1,2	5,9	46,7	7,9	1450	2,9	118

Таким образом, перспективно опробование выбранных составов композиций боровичских каолинов с высокожелезистыми бокситами для получения алюмосиликатных пропантов с прочностью на сжатие, выдерживающей разрушающие давления не менее 52 МПа.

4.1.3 Отработка условий предварительного прокаливания исследуемого сырья и установление их влияния на активацию процесса повышения прочности керамического материала в спекающем обжиге

Одним из путей активации процесса повышения прочности керамических материалов на основе глиносодержащего сырья (каолинов, огнеупорных глин и глинистых бокситов) является предварительный обжиг (прокаливание) сырьевых компонентов, который проводится с целью удаления химически связанной воды, разложения кристаллической решетки каолинита и приведения компонентов в

химически активное состояние за счет повышения свободной (поверхностной и внутренней) энергии дефектных кристаллических решеток продуктов разложения каолинита и гидратов глинозема.

С целью установления влияния температуры предварительного прокаливания сырьевых компонентов на прочностные свойства образцов на основе каолина марки К-1 и боксита И-2 (как наиболее перспективной упрочняющей добавки), основываясь на результатах ранее проведенных исследований [8, 77–80, 142–144], нагрев исходного сырья проводился при температурах: 850, 900, 980 и 1150 °С.

Целесообразность использования температур прокаливания 850 и 900 °С обусловлена полным завершением процесса дегидратации каолинита. При этом реакция синтеза муллита переносится на стадию последующего спекающего обжига сформованных образцов из прокаленного каолина.

Выбор температуры подготовки сырья равной 980 °С определялся процессом формирования из метакаолинита муллитоподобной фазы, которая ввиду своей дефектности является реакционноактивной.

Прокаливание каолина при 1150 °С проводилось с целью прослеживания влияние все еще дефектного муллита на процесс спекания алюмосиликатного керамического материала на основе боровичского каолина.

Выявлено, что прокаливание боровичского каолина при температуре 850 и 900 °С сопровождается образованием рентгеноаморфного продукта (рисунок 4.13), что обусловлено процессами дегидратации каолинита (удаления химически связанной воды) и образованием аморфного метакаолинита. Природный (примесный) кварц сохраняется после прокаливания каолина без изменений.

Дифрактограммы каолина, прокаленного при 980 °С (при температуре экзотермического эффекта) свидетельствуют о еще более аморфизированном его состоянии, что связано с окончательным распадом решетки метакаолинита и образованием рентгеноаморфного скрытокристаллического муллита (по Вернадскому) или муллитоподобной фазы (по Бриндли и Накахира).

Известно, что одновременно с образованием муллитоподобной фазы из решетки метакаолинита выделяется кремнезем в аморфном состоянии (что под-

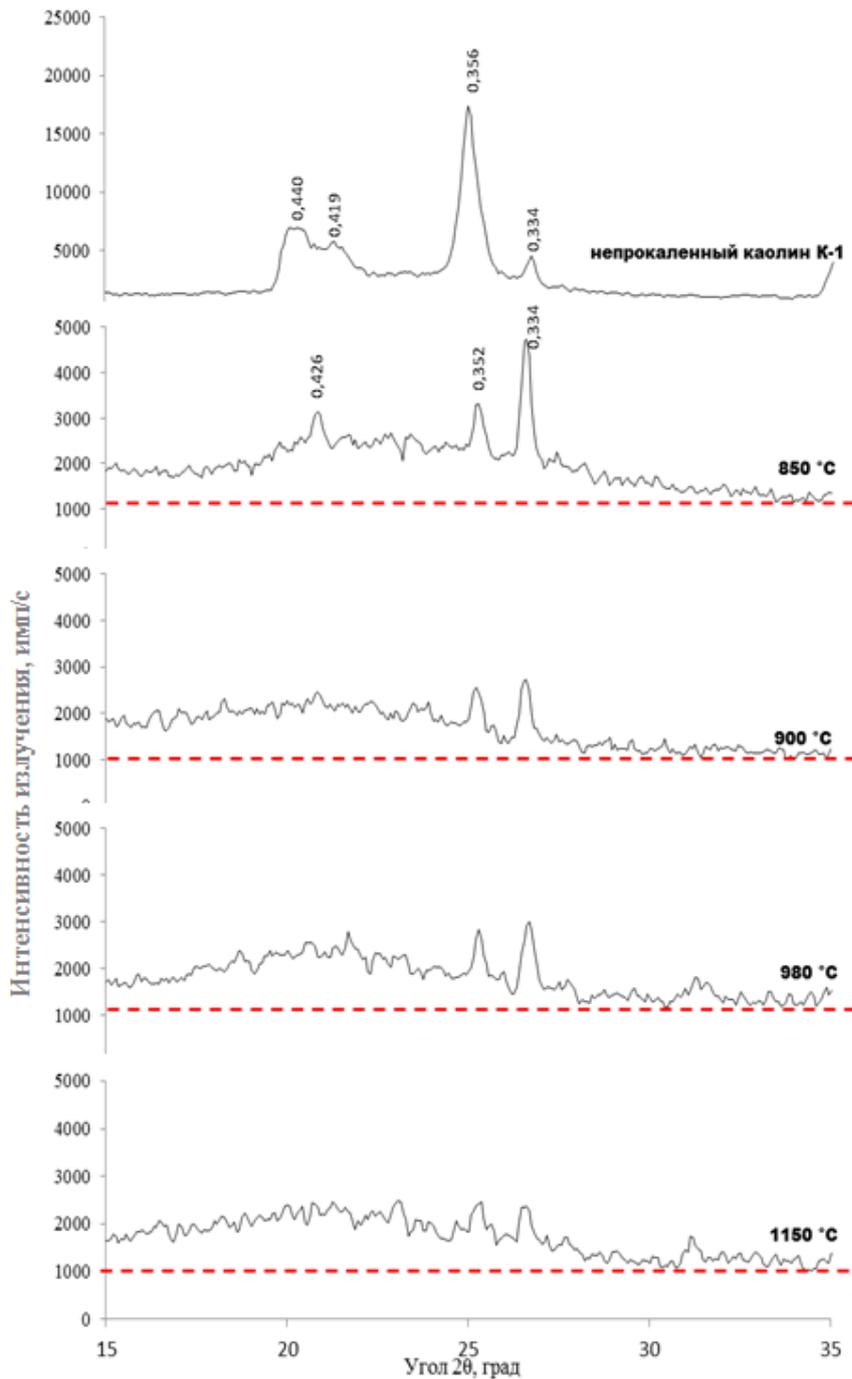


Рисунок 4.13 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов предварительного прокаливания боровичского каолина К-1 в температурном интервале 850–1150 °С

тверждено в работе результатами рентгеновского анализа). Таким образом продукт прокаливания боровичского каолина при 980 °С представляет реакционно активный аморфизированный материал из смеси муллитоподобной фазы и кремнезема.

Такой же фазовый состав характерен и для продукта прокаливания боровичского каолина при 1150 °С.

Таким образом, необходимость предварительного прокаливания глиносодержащего сырья (каолинов и глинистых бокситов) для повышения прочности алюмосиликатной керамики обусловлена сле-

дующими факторами: во-первых, разупрочняющее действие выделения кристаллизационной воды при разложении решетки каолинита и гидратов глинозема происходит в сырье, а не в сформованном изделии; во-вторых, прокаливание боровичских каолинов на 5,5–6,5% повышает содержание в нем оксида алюминия

Al_2O_3 (таблица 3.6, 3.7), что на 5–7% повышает выход муллита в последующем спекающем обжиге формованных образцов.

Спекающий обжиг образцов полусухого прессования из прокаленных при 850, 980 и 1150 °С боровичского каолина К-1 и среднежелезистого боксита И-2 проводился в температурном интервале 1350–1450 °С.

Проведенные исследования показали, что повышение температуры предварительного обжига сырья (каолина и боксита) существенно сказывается на значениях водопоглощения и механической прочности прессованных образцов, полученных из прокаленного каолина и в меньшей степени – на свойствах образцов, полученных из прокаленного боксита (рисунок 4.14).

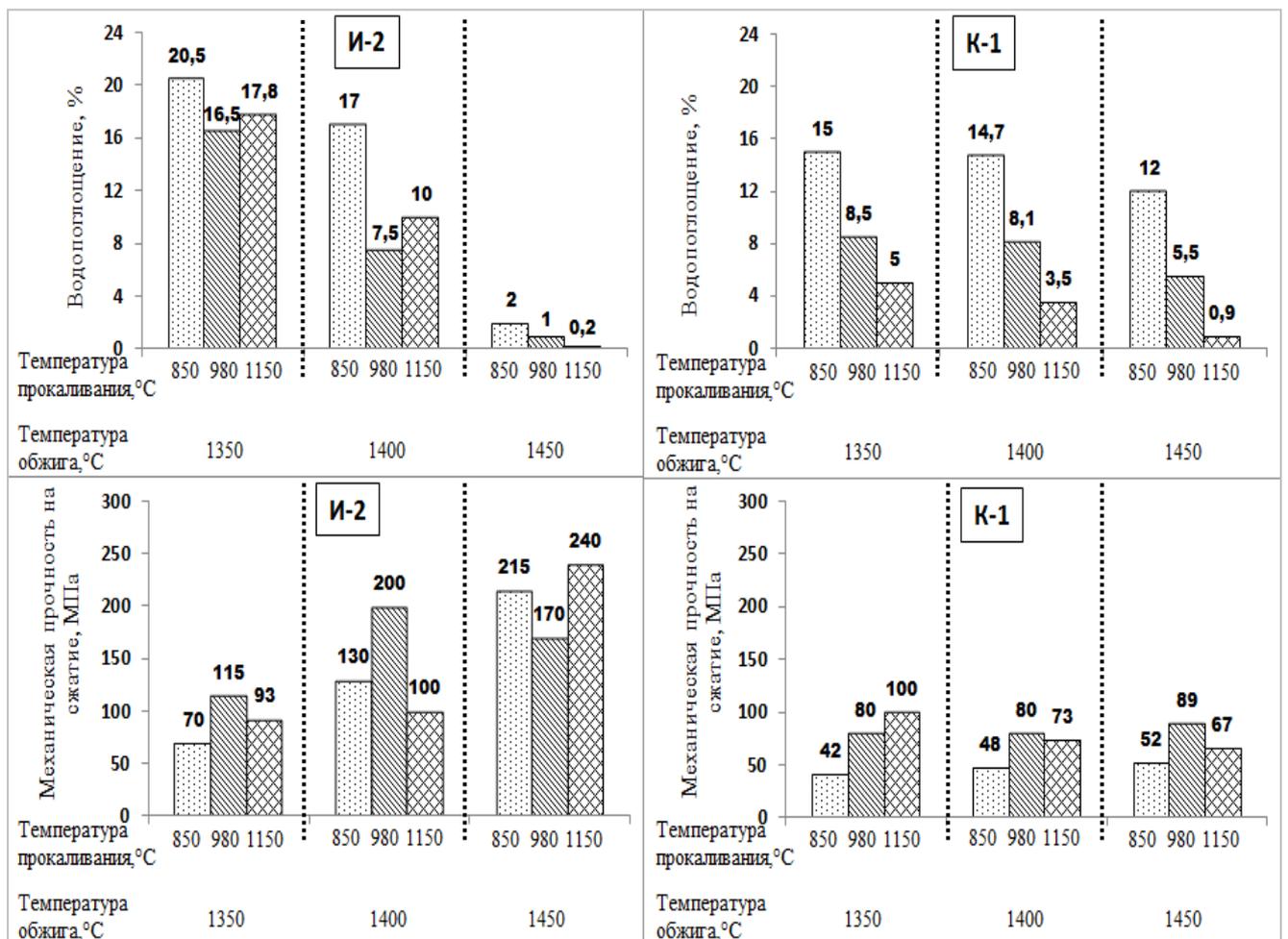


Рисунок 4.14 – Влияние температуры предварительного прокаливания глинодержающего сырья на спекаемость и прочностные характеристики образцов полусухого прессования из каолина К-1 и иксинского боксита И-2

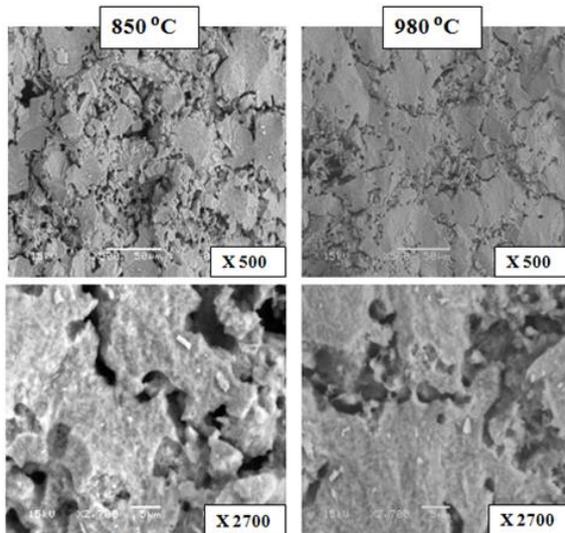


Рисунок 4.15 – Электронные микроснимки образца, обожженного при 1450 °С из каолина К-1, прокаленного при 850 и 980 °С

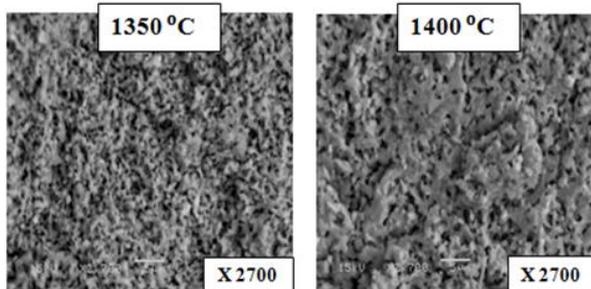


Рисунок 4.16 – Электронные микроснимки образца, обожженного при 1350 и 1400 °С из боксита И-2, прокаленного при 850 °С

зависит от температуры спекающего обжига, чем от температуры его предварительного прокаливания.

На электронных микроснимках образцов полусухого прессования из иксинского боксита И-2 (рисунок 4.16), прокаленного при 850 °С, при повышении температуры обжига с 1350 до 1400 °С явно прослеживается уменьшение общей пористости образцов с повышением степени монолитности структуры.

Повышение температуры прокаливания каолина с 980 до 1150 °С обуславливает дальнейшую интенсификацию его спекания в процессе обжига в температурном интервале 1350–1450 °С, о чем свидетельствует водопоглощение образцов не более 1%. Активация процесса спекания каолина с повышением температуры его предварительного прокаливания до 980–1150 °С следует связать с незавер-

Установлено, что при увеличении температуры предварительного прокаливания каолина от 850 °С до 980 °С в зависимости от температуры спекающего обжига (1350–1450 °С) наблюдается увеличение прочности и снижение водопоглощения обожженного материала практически в 2–2,5 раза (с 12–15% до 8,5–5,5%).

Данное предположение подтверждают электронные микроснимки образцов полусухого прессования, обожженных при 1450 °С, из каолина К-1, прокаленного при 850 °С и 980 °С (рисунок 4.15), на которых видно, что повышение температуры прокаливания каолина способствует снижению пористости образцов. В случае иксинского боксита И-2 увеличение монолитности структуры в большей степени

шенными процессами формирования муллита, который при данных температурах характеризуется высокой дефектностью кристаллической решетки, которая в процессе последующего тонкого помола термообработанного каолина еще больше увеличивается.

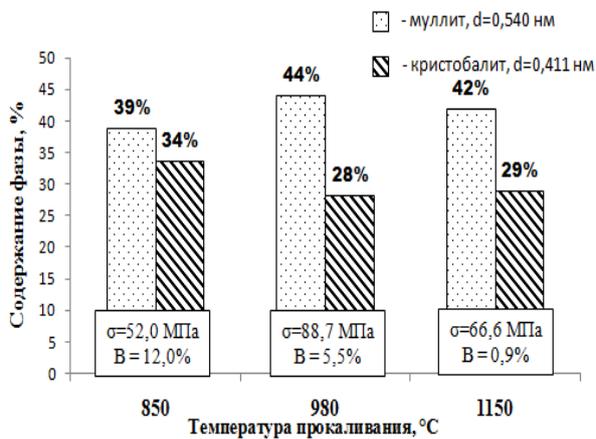


Рисунок 4.17 – Влияние температуры прокаливания каолина К-1 на фазовый состав и спекаемость образцов полусухого прессования после обжига при 1450 °С

Оценка рентгеновским методом фазового состава образцов, обожженных при 1450 °С, из каолина, прокаленного при 850, 980 и 1150 °С (рисунок 4.17), свидетельствует о том, что повышение температуры предварительного прокаливания каолина с 850 до 980 °С приводит к уменьшению содержания в них кристаллита (на 6%) и повышению содержания муллита (на 5%), что положительно сказывается на прочностных характеристиках образцов, обеспечивая повышение прочности на сжатии в 1,7 раза (на основе каолина, прокаленного при 980 °С) и в 1,3 раза (прокаленного при 1150 °С).

каких образцов, обеспечивая повышение прочности на сжатии в 1,7 раза (на основе каолина, прокаленного при 980 °С) и в 1,3 раза (прокаленного при 1150 °С).

Таким образом, приведенные данные указывают на то, что с позиции улучшения прочностных характеристик обожженных образцов оптимальной температурой прокаливания боровичского каолина К-1 является температура 980 °С.

4.1.4 Исследование комплексного влияния условий предварительного прокаливания глиносодержащего сырья и введения минерализующих добавок на активацию процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики

Одним из самых эффективных способов активирования процессов спекания керамических масс является химический способ, основанный на использовании окислительно-восстановительных реакций, процессов диссоциации химических соединений, химического переноса вещества при спекании и т.п. Данный способ связан с применением специальных активирующих добавок, которые дей-

ствуют по разным механизмам [145]. На данный момент в технологии керамических материалов накоплен значительный опыт в области интенсификации синтеза муллита за счет использования минерализующих добавок [48, 52, 54, 59, 146].

С целью повышения прочности алюмосиликатных материалов на основе исследуемых каолинов и бокситов рассматривалась возможность улучшения функциональных свойств керамических материалов системы $(\text{RO}, \text{R}_2\text{O}, \text{RO}_2, \text{R}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ за счет активации процессов синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе природного огнеупорного сырья добавками оксидов-минерализаторов.

Основываясь на результатах ранее проведенных исследований [147–149] в качестве добавок-минерализаторов были выбраны добавки следующих оксидов, действие которых сводится к:

- *образованию твердых растворов* (вследствие изовалентного замещения атомами переходных металлов атомов алюминия в октаэдрических позициях кристаллической решетки муллита ввиду близости ионных радиусов их катионов) – добавки оксидов 3d-переходных элементов (Mn, Fe) в виде оксидов и соединений: пиритных огарков (Fe_2O_3) в количестве 2 и 5 мас.%, марганцевого концентрата (MnO_2) в количестве 2 и 5 мас.% сверх 100%;

- *регулированию реологических свойств расплава* – соединений щелочных и щелочноземельных оксидов Na_2O , MgO и B_2O_3 – в виде соды (Na_2CO_3), каустического магнезита (MgO) и борной кислоты (H_3BO_3) в количестве по 2 мас.% (в пересчете на оксид) сверх 100%.

Минерализующие добавки вводились в измельченное, предварительно прокаленное при температурах 850, 980 и 1150 °С алюмосиликатное сырье (каолины и среднежелезистые бокситы). Из полученных смесей формовались образцы при давлении 15 МПа, которые обжигались при температурах 1350–1450 °С с шагом 50 °С и выдержкой 2 часа. Полученные экспериментальные данные по влиянию температуры прокаливания каолина К-1 и бокситовой породы И-2 и вида оксидной добавки на их спекаемость, оцениваемой по величине водопоглощения и механической прочности при сжатии, приведены на рисунке 4.18–4.21.

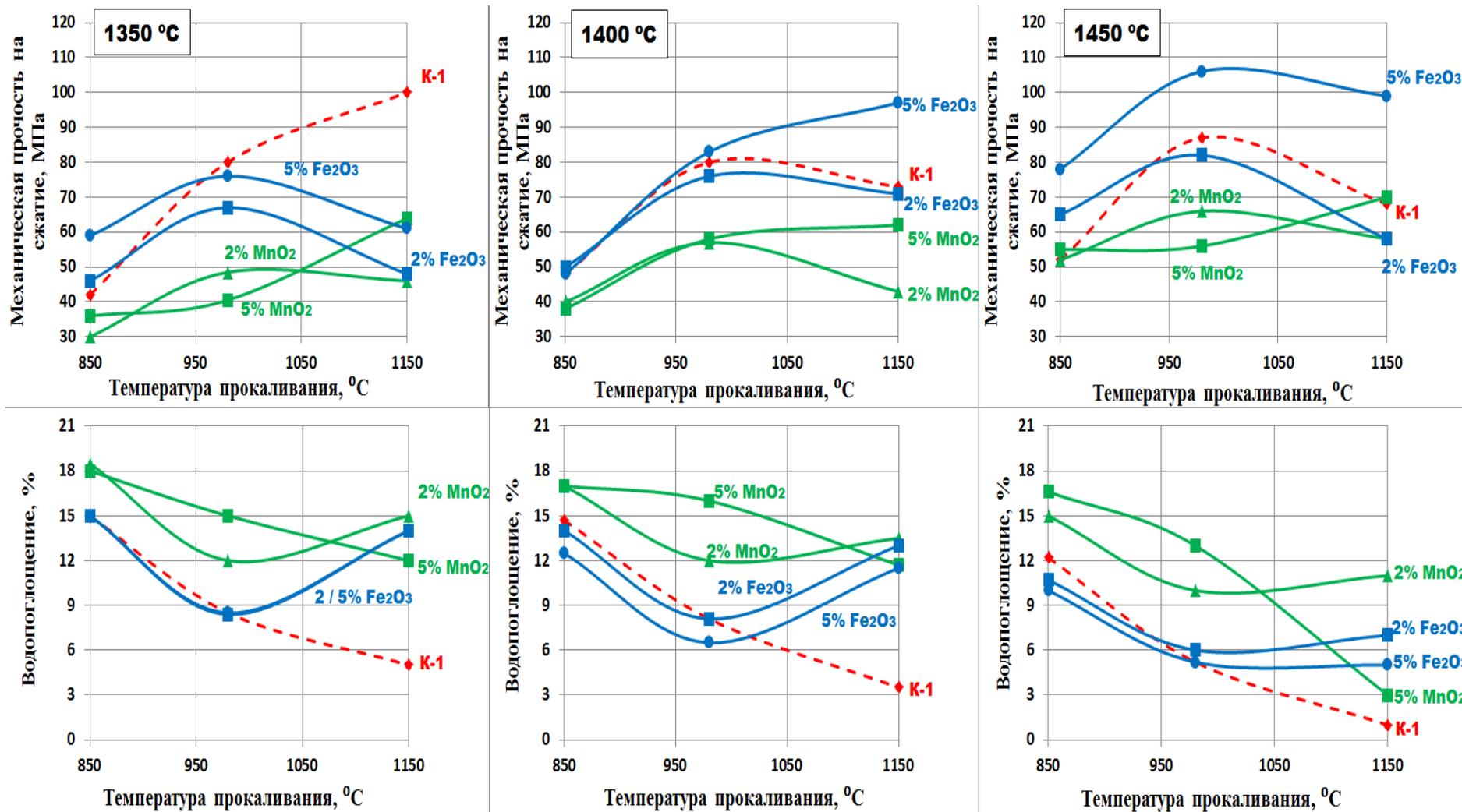


Рисунок 4.18 – Влияние добавок оксидов MnO_2 и Fe_2O_3 в количестве 2 и 5 мас.% на спекаемость при температурах 1350–1450 °С боровичского каолина K-1, предварительно прокаленного в температурном интервале 850–1150 °С: K-1 – каолин без добавки

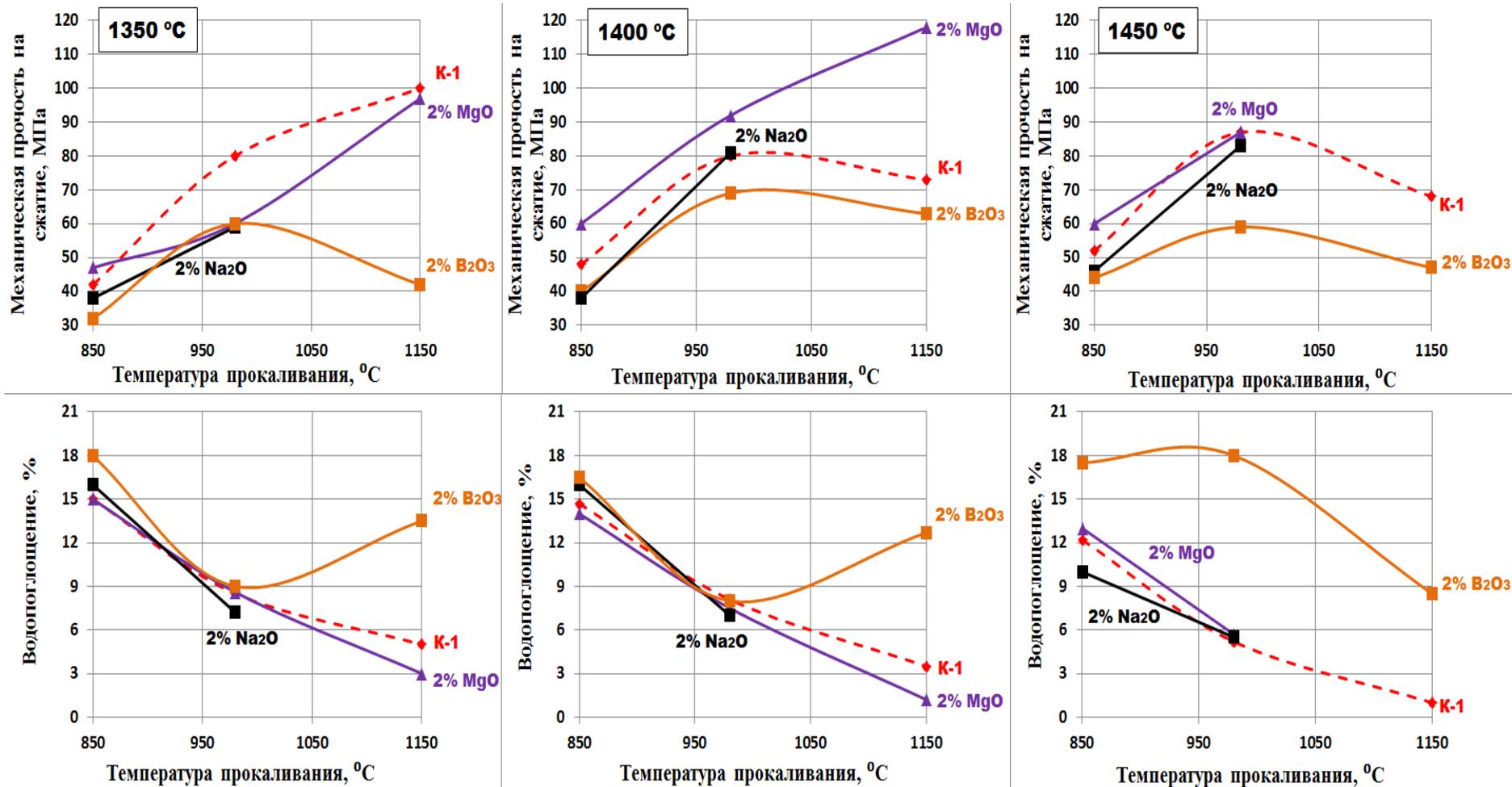


Рисунок 4.19 – Влияние добавок оксидов MgO , Na_2O , B_2O_3 в количестве 2 мас.% на спекаемость при температурах 1350–1450 °С образцов полусухого прессования из боровичского каолина К-1, предварительно прокаленного в температурном интервале 850–1150 °С: К-1–каолин без добавки

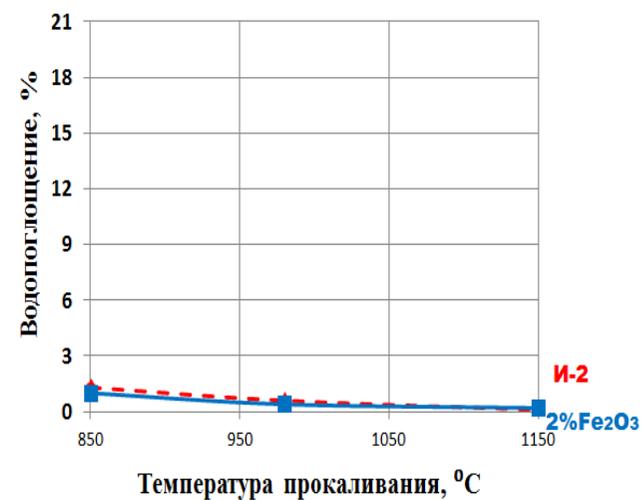
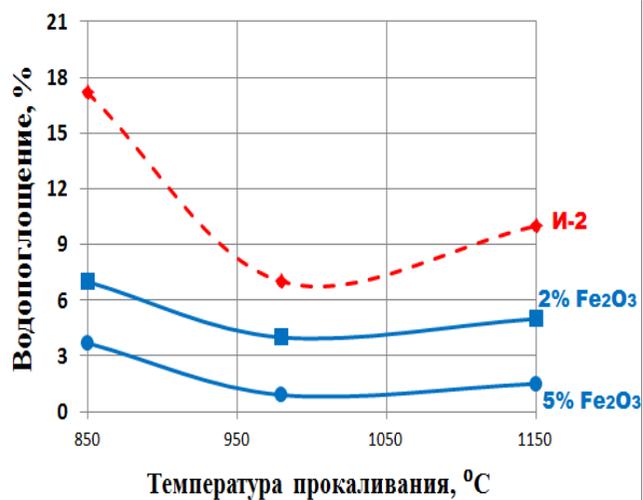
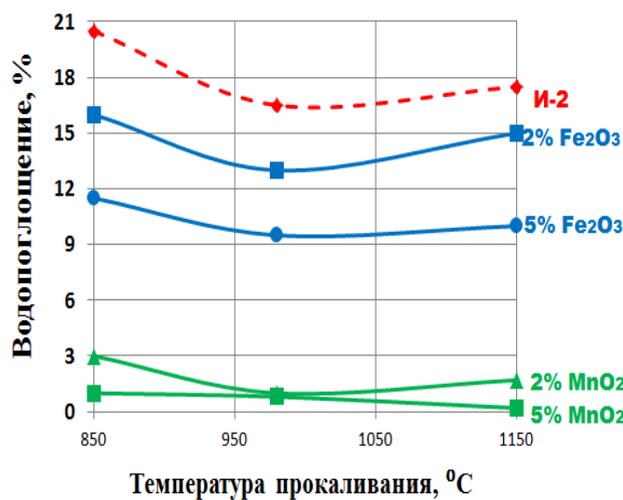
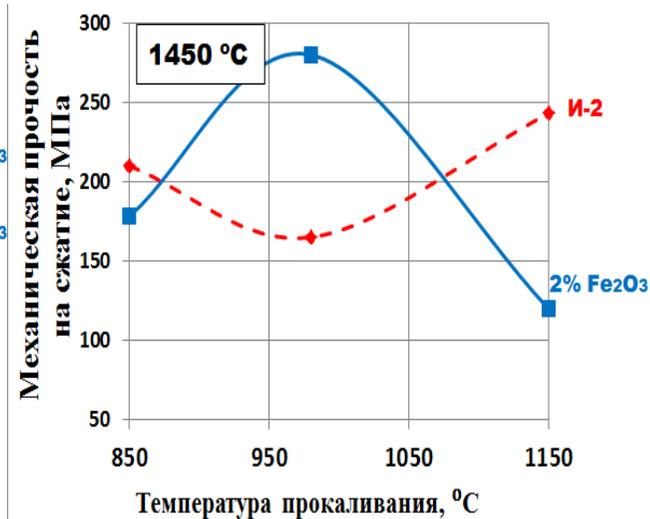
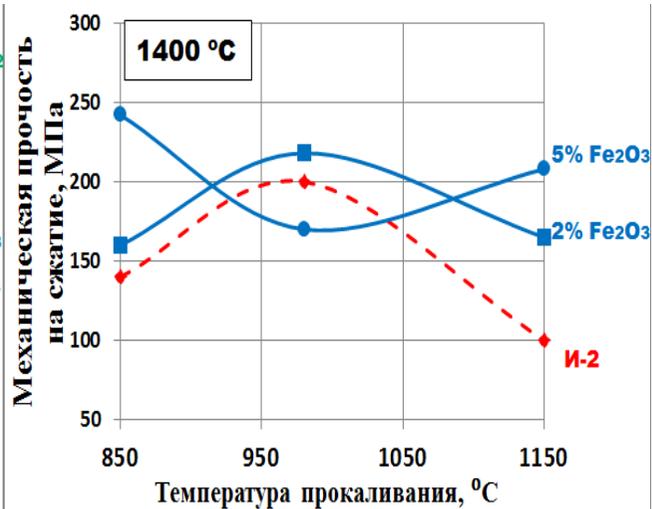
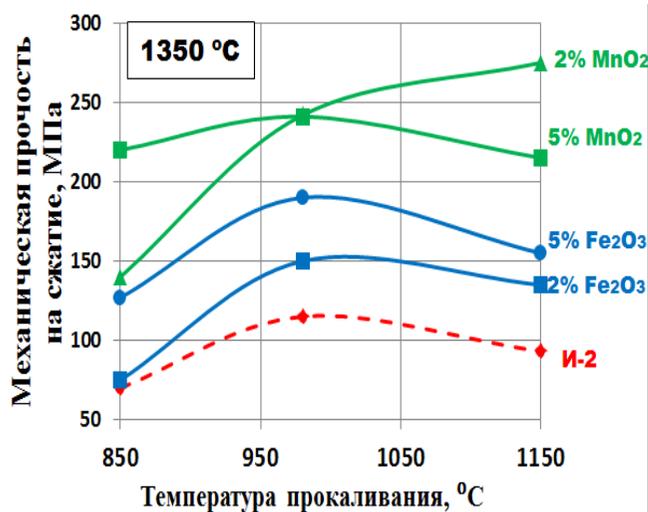


Рисунок 4.20 – Влияние добавок оксидов MnO_2 и Fe_2O_3 в количестве 2 и 5 мас.% на спекаемость при температурах 1350–1450 °C среднежелезистого боксита И-2, предварительно прокаленного в температурном интервале 850–1150 °C: И-2 – боксит без добавки

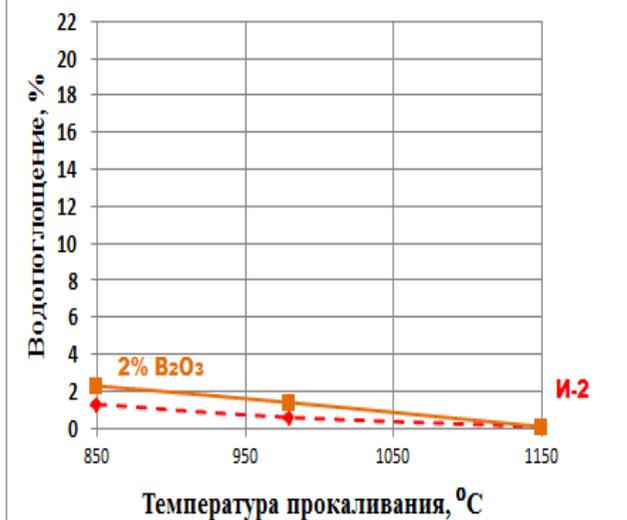
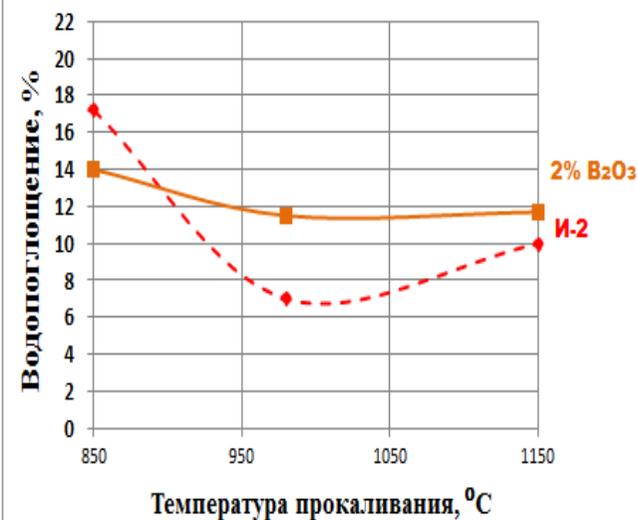
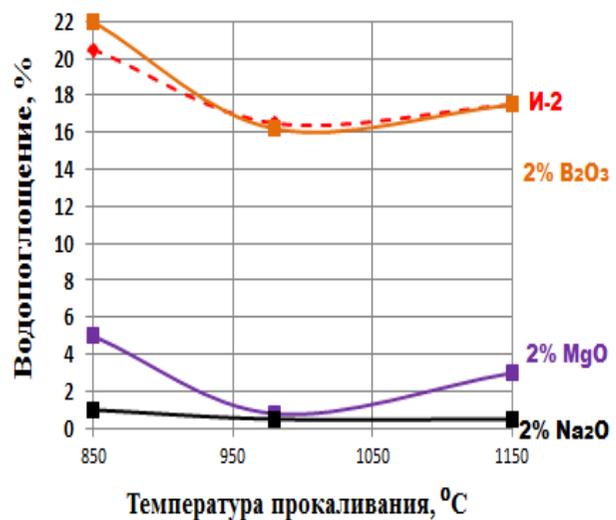
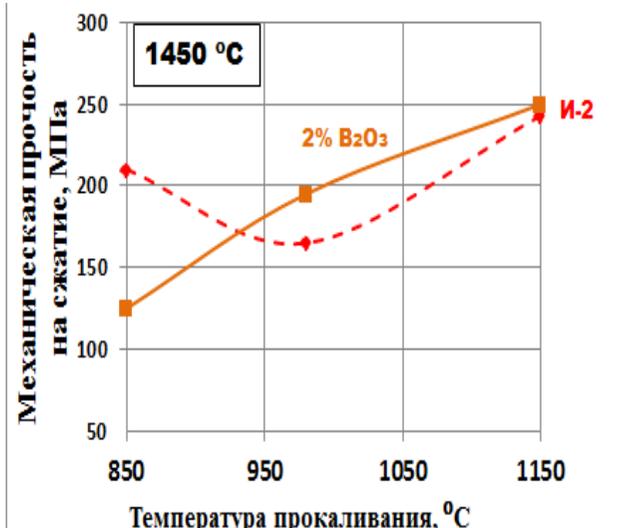
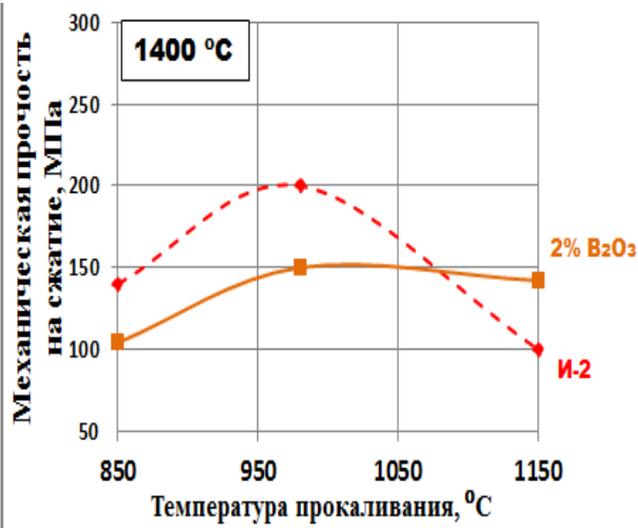
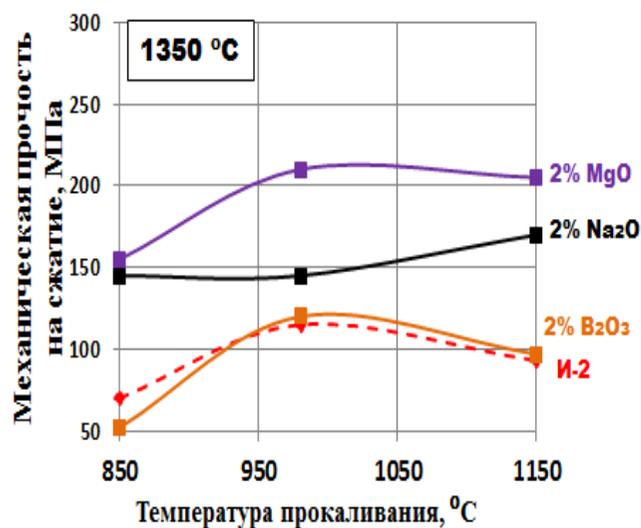


Рисунок 4.21 – Влияние добавок оксидов MgO, Na₂O, В₂О₃ в количестве 2 мас.% на спекаемость при температурах 1350–1450 °C среднежелезистого боксита И-2, предварительно прокаленного в температурном интервале 850–1150 °C: И-2 – боксит без добавки

В целом установлено, что все исследуемые добавки оказывают влияние на процесс спекания каолина и боксита при выбранных температурных условиях проведения процесса. Причем действие добавки зависит как от температуры спекающего обжига прессованных образцов, так и от температуры предварительного прокаливания глинистого сырья.

Более детальный сопоставительный анализ экспериментальных данных свидетельствует о различиях в характере действия оксидных добавок на процесс спекания (упрочнения и уплотнения) исследуемых боксита и каолина в зависимости от температуры их предварительного прокаливания и температуры спекающего обжига образцов на их основе.

Исследование комплексного влияния температуры предварительной обработки и добавок-минерализаторов на спекаемость *каолина* показало, что в отличие от боксита, изменение температуры прокаливания каолина от 850 до 980 °С существенным образом сказывается на упрочнении и уплотнении образцов на его основе.

Согласно принятой ранее классификации добавок по прогнозируемому характеру действия на спекание алюмосиликатной керамики в случае добавок оксидов 3d-переходных элементов (Mn, Fe), способных образовывать твердые растворы с муллитом, было показано, что увеличение содержания вводимого оксида Fe_2O_3 с 2 до 5 мас.% положительно сказывается на спекаемости каолина в отличие от действия оксида MnO_2 , вызывающего разуплотнение структуры обожженного материала (рисунок 4.18). При этом активность действия добавок оксида железа повышается с увеличением температуры обжига изделий, что может быть связано с созданием более благоприятных условий для образования дефектных твердых растворов железа в муллите, активирующих твердофазное спекание.

Использование добавки 5% Fe_2O_3 сказывается на некотором снижении (на 6%) интенсивностей рефлексов муллита на рентгеновской дифрактограмме каолина, обожженного при 1400 °С, что может быть также связано с формированием твердого раствора железа с муллитом. Об этом свидетельствует некоторое смещение на дифрактограммах значений межплоскостных расстояний характери-

ческих рентгеновских рефлексов муллита (с 0,540 до 0,545 нм, с 0,340 до 0,341 нм, с 0,254 до 0,255 нм). Уменьшение количественного содержания кристобалита на 10% (с 30 до 20%) в фазовом составе обожженных при 1400 °С образцов из смеси каолина с добавкой 5% Fe₂O₃ (таблица 4.10, рисунок 4.22) вызвано его растворением в образующемся силикатном расплаве, что обуславливает увеличение содержания стеклофазы в обожженном материале с 18 до 39%.

Таблица 4.10 – Влияние оксидных добавок на изменение фазового состава образцов, обожженных при температуре 1400 °С, из прокаленного при 980 °С боровичского каолина К-1

Добавка	содержание добавки, %	Содержание, мас.%					
		муллит	корунд	кристобалит	кварц	сумма крист. фазы	стеклофаза
каолин К-1, прокаливание при 980°С, спекающий обжиг при 1400°С							
К1-0	0	38	-	30	14	82	18
Fe ₂ O ₃	5	32	-	20	9	61	39
MnO ₂	2	35	-	23	10	68	32
Na ₂ O	2	35	-	-	-	35	65
MgO	2	38	-	25	-	63	37
B ₂ O ₃	2	42	-	15	14	71	29

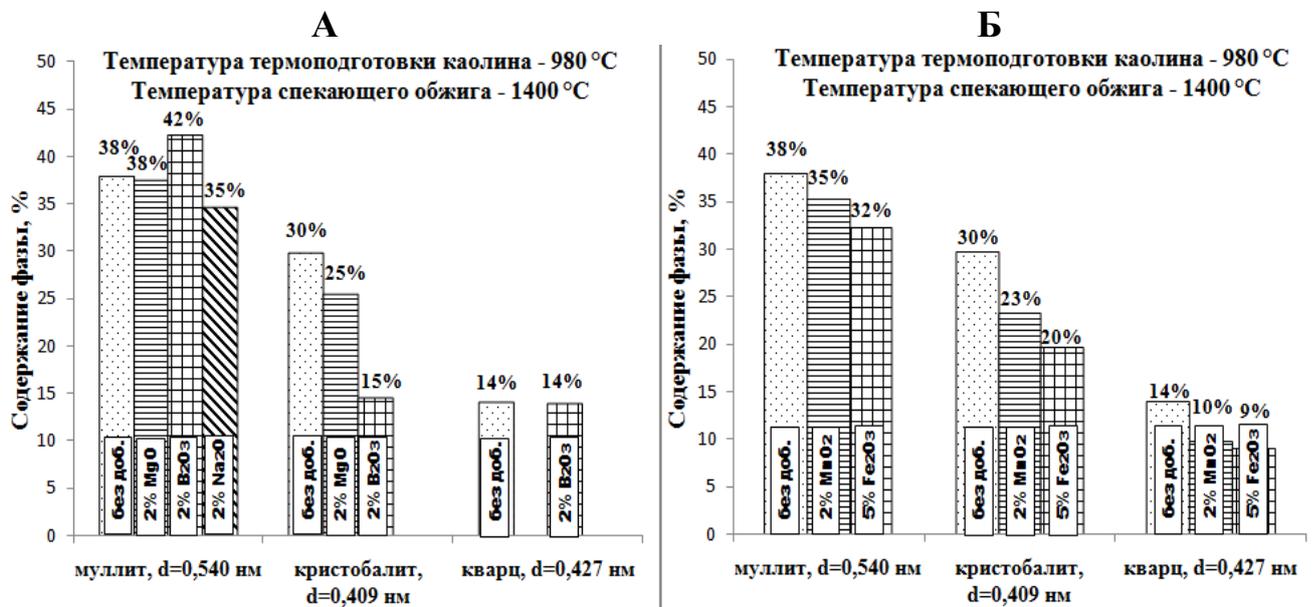


Рисунок 4.22 – Гистограммы изменения фазового состава обожжённых при 1400 °С образцов на основе каолина К-1, прокаленного при 980 °С, с добавками оксидов MgO, B₂O₃, Na₂O (А) и MnO₂, Fe₂O₃ (Б)

Таким образом, согласно полученным результатам, добавка к каолину оксида железа Fe_2O_3 в количестве 5 мас.% представляет добавку комплексного действия, которое: а) проявляется в твердой фазе, обеспечивая образование твердых растворов с муллитом, а также б) способствует регулированию свойств жидкой фазы, повышая реакционную способность железоалюмосиликатных расплавов. Это проявляется в улучшении механических свойств образцов на основе каолина К-1 с добавкой оксида железа 5% Fe_2O_3 при температуре спекающего обжига $1450\text{ }^\circ\text{C}$, вызывая увеличение прочностных характеристик прессованных образцов в 1,2 (из каолина, прокаленного при $980\text{ }^\circ\text{C}$) – 1,5 раза (из каолина, прокаленного при $850\text{ }^\circ\text{C}$) (рисунок 4.18).

Действие добавки оксида марганца MnO_2 в количестве от 2 до 5 мас.% во всем интервале температур прокаливания каолина ($850\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$) и последующего спекающего обжига ($1350\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$) образцов на его основе проявляется в разуплотнении структуры спекаемого материала, о чем свидетельствует увеличение с 12 до 17% водопоглощения образцов, обожженных при $1450\text{ }^\circ\text{C}$, из каолина, прокаленного при $850\text{ }^\circ\text{C}$, и с 1 до 11% – из каолина, прокаленного при $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Такое значительное разуплотняющее действие диоксида марганца на спекаемость боровичского каолина сопровождается закономерным ухудшением прочностных свойств образцов на его основе во всем температурном интервале спекающего обжига. Это, скорее всего, обусловлено доминированием действия диоксида марганца на свойства образующегося силикатного расплава. Снижение вязкости и повышение реакционной способности марганецсиликатного расплава обеспечивает частичное растворение в нем муллита и кристобалита (таблица 4.10), обуславливает активизацию процесса перекристаллизации вторичного муллита, сопровождающегося объемным расширением структуры.

Что касается добавок, регулирующего свойства расплавов действия, то интенсивность их действия определяется природой оксида.

Известно, что минерализующее действие щелочных и щелочноземельных оксидов на процесс спекания и синтеза муллита основано на снижении вязкости образующегося силикатного расплава, что облегчает процессы растворения

первичного муллита и перекристаллизации вторичного муллита. При этом чем меньше атомная масса и радиус катиона щелочного и щелочноземельного металла, тем больше муллита образуется при обжиге каолина [52].

При исследовании процесса фазообразования при нагреве боровичского каолина с добавкой 2 мас.% оксида натрия Na_2O в виде кальцинированной соды подтверждено, что основное действие катиона натрия Na^+ сводится к регулированию вязкости расплава, образующегося в исходном сырье в интервале температур 1300–1450 °С. В случае обжига боровичского каолина это сопровождается созданием благоприятных условий для активации процессов растворения всего количества кристобалита (30%) и примесного кварца (14%) за счет уменьшения высокотемпературной вязкости образующегося силикатного расплава, приводя к повышению плотности обожженного материала за счет увеличения количества расплава в 3 раза (с 18% до 65%).

Действие добавки оксида магния MgO (в виде реакционноактивного каустического магнезита) сводится, как и в случае добавки оксида натрия, к понижению вязкости силикатного расплава, образующегося при обжиге алюмосиликатного сырья (в данном случае, боровичского каолина), главным образом за счет плавления легкоплавких примесей: большое понижение вязкости магнезиально-силикатных расплавов по сравнению с силикатными расплавами с другими оксидами металлов связано со способностью оксида MgO к переводу $[\text{AlO}_4]$ в $[\text{AlO}_6]$, что приводит к дроблению комплексов и, как следствие, к снижению вязкости расплава [63]. Установлено, что добавка щелочноземельного оксида MgO наиболее эффективна при спекающем обжиге при 1400 °С образцов из каолина, независимо от температуры его предварительного прокаливания (от 850 до 1150 °С) (рисунок 4.19), она обеспечивает повышение прочности на сжатие прессованных образцов в 1,25 (из каолина, прокаленного при 850 °С) – 1,5 раза (из каолина, прокаленного при 1150 °С).

Действие легкоплавкой добавки оксида бора B_2O_3 на процессы фазообразования, протекающие при обжиге боровичского каолина, аналогично действию добавки Na_2O , сопровождается созданием благоприятных условий для активации

процессов частичного растворения образующихся кристаллических фаз (кристобалита и первичного муллита) и перекристаллизации вторичного муллита из маловязкого расплава. Это обуславливает после обжига при 1400 °С уменьшение содержания кристобалита в 2 раза (с 30 до 15%) и увеличение общего выхода муллита на 4% (с 38 до 42%). Зафиксированное разуплотнение структуры обожженных при 1450 °С образцов обусловлено активизацией процессов перекристаллизации и роста кристаллов вторичного муллита.

Что касается *бокситовых пород*, то ранее проведенные исследования поведения бокситового сырья при нагревании показали, что при обжиге иксинского боксита уже при температуре 1100 °С на рентгеновской дифрактограмме наблюдаются рефлексы корунда (рисунок 3.10). В связи с чем, действие всех добавок-минерализаторов необходимо рассматривать не только с позиции активации процесса синтеза и спекания муллита, но и с позиции спекания корунда, образующегося в результате дегидратации гидратов алюминия.

Сопоставительный анализ спекаемости *боксита без добавок* свидетельствует о существенном влиянии как повышения температуры прокаливания сырья (с 850 до 1150 °С), так и повышения температуры спекающего обжига образцов (с 1350 до 1450 °С) на процесс его спекания, сопровождающийся значительным уплотнением и упрочнением структуры изделий (рисунок 4.20, 4.21). При этом повышение прочности образцов достигает 1,5 раз (при повышении температуры спекания от 1350 до 1450 °С образцов из боксита, прокаленного при 980 °С), а водопоглощение снижается от 16% при температуре обжига 1350 °С до 1% при температуре обжига 1450 °С образцов из боксита, прокаленного при 980 °С.

Основываясь на имеющихся сведениях о влиянии добавок-минерализаторов на спекаемость глинозема [150], можно сделать вывод о том, что введение в состав исследуемых бокситов оксидов железа и марганца, скорее всего, приводит к образованию твердого раствора замещения в решетке корунда. Это возможно в связи с близостью ионных радиусов Al^{3+} (0,057 нм) и ионных радиусов Mn^{4+} (0,052 нм) и Fe^{3+} (0,067 нм).

Наибольшее минерализирующее воздействие на спекаемость исследуемого среднежелезистого боксита оказывает добавка оксида MnO_2 (рисунок 4.20). Так при температуре спекающего обжига $1350\text{ }^\circ\text{C}$, вне зависимости от температуры предварительной термообработки боксита, прочность образцов с добавкой 2–5% MnO_2 увеличивается в среднем в 2–3 раза (с 70–115 (без добавок) до 140–270 МПа), значения водопоглощения уменьшаются с 16–20% практически до нуля. Аналогичное влияние на процесс уплотнения при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ образцов из прокаленного боксита, хотя и в меньшей степени, прослеживается и в случае добавки оксида железа от 2 до 5 мас. %.

При этом некоторое уменьшение интенсивности рентгеновских рефлексов муллита на дифрактограмме обожженных как при $1350\text{ }^\circ\text{C}$, так и при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ образцов из боксита с добавкой оксида марганца и оксида железа может быть связано с образованием дефектных твердых растворов муллита с оксидом железа и оксидом марганца.

Другая причина уменьшения количественного содержания муллита при температуре обжига $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в боксите с добавками Fe_2O_3 и MnO_2 с 40% (без добавки) до 32% (с добавкой 2% MnO_2) и до 32–35% (с добавкой 2–5 % Fe_2O_3), а также снижения доли корунда с 34% до 27–29% (с добавкой 2–5%) Fe_2O_3 , может быть обусловлена влиянием этих добавок на повышение реакционной способности силикатных расплавов, обеспечивающей частичное растворение в них муллита и корунда (рисунок 4.23, таблица 4.11).

Повышение температуры обжига с 1350 до $1450\text{ }^\circ\text{C}$ боксита с добавкой оксида марганца активизирует процессы перекристаллизации корунда из маловязкого марганецсиликатного расплава, сопровождающиеся повышением его выхода с 30 до 37% (рисунок 4.23, таблица 4.11).

Таким образом, введение в состав иксинских бокситов оксидов железа и марганца приводит к образованию твердых растворов в процессе обжига. Это возможно в связи с близостью ионных радиусов Al^{3+} (0,057 нм) и ионных радиусов Mn^{4+} (0,052 нм) и Fe^{3+} (0,067 нм).

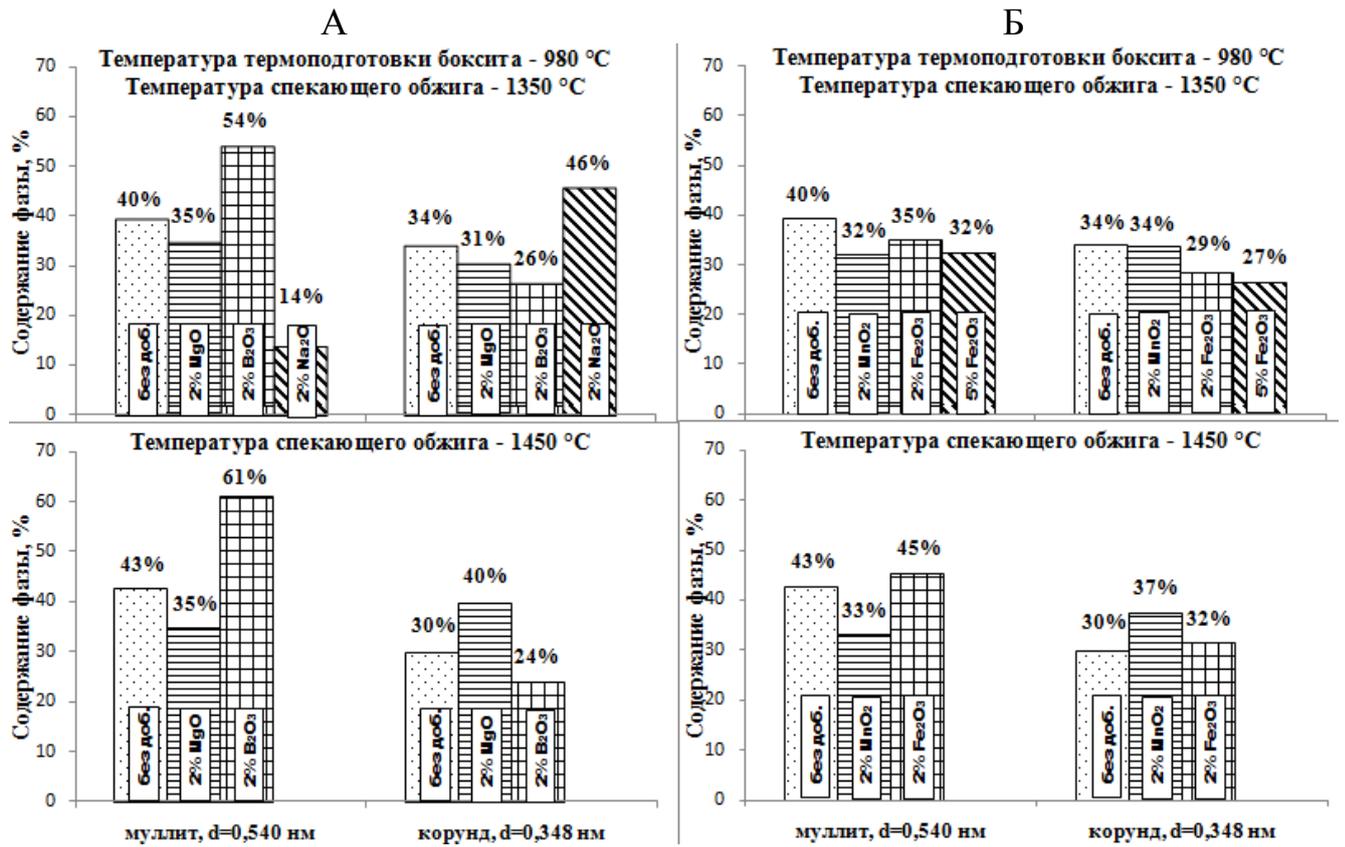


Рисунок 4.23 – Гистограмма изменения фазового состава обожжённых при 1350–1450 °С образцов на основе иксинского боксита И-2, прокаленного при 980 °С, с добавками оксидов-минерализаторов MgO, B₂O₃, Na₂O (А) и MnO₂, Fe₂O₃ (Б)

Таблица 4.11 – Влияние оксидных добавок на изменение фазового состава образцов, обожженных при температурах 1350–1450 °С, из прокаленного при 980 °С среднежелезистого боксита И-2

Добавка	содержание добавки, %	Содержание, мас.%					
		муллит	корунд	кристаллит	кварц	сумма крист. фазы	стеклофаза
боксит И-2, прокаливание при 980°С, спекающий обжиг при 1350°С							
И2-0	0	40	34	-	-	74	26
Fe ₂ O ₃	2	35	29	-	-	64	36
	5	32	27	-	-	59	41
MnO ₂	2	32	34	-	-	66	34
MgO	2	35	31	-	-	66	34
B ₂ O ₃	2	54	26	-	-	80	20
Na ₂ O	2	14	46	-	-	60	40
спекающий обжиг при 1450°С							
И2-0	0	43	30	-	-	73	27
Fe ₂ O ₃	2	45	32	-	-	77	23
MnO ₂	2	33	37	-	-	70	30
MgO	2	35	40	-	-	75	25
B ₂ O ₃	2	61	24	-	-	85	15

Вероятно, что при увеличении температуры возможен частичный переход в структуре корунда Mn^{4+} (0,052 нм) в Mn^{3+} (0,070 нм) и Fe^{3+} (0,067 нм) в Fe^{2+} (0,083 нм), что сопровождается сильной деформацией решетки Al_2O_3 вследствие значительно большей величины ионных радиусов катионов, что может еще более приводить к активации процесса спекания иксинского боксита. Также не исключается возможность влияния катионов Mn^{4+} и Fe^{3+} на появление расплавов и на повышение их реакционной способности, способствующих спеканию и рекристаллизации корунда.

Действие добавок оксидов щелочных и щелочноземельных металлов Na_2O и MgO к иксинскому бокситу, как и в случае спекания каолина, сводится к понижению вязкости силикатных расплавов. Это обуславливает последующее частичное растворение в нем первичного муллита (до 5–8 % – в случае добавки MgO и до 26% – с добавкой Na_2O), обогащение расплава глиноземом и перекристаллизацию корунда, что проявляется в увеличении его выхода на 12% в присутствии добавки Na_2O при 1350 °С и до 10% с добавкой MgO при 1450 °С (таблица 4.11). В совокупности это обеспечивает при температуре спекающего обжига 1350 °С увеличение прочности образцов до 2 раз (с 70–115 МПа (без добавок) до 150–200 МПа) в зависимости от температуры предварительного прокаливания боксита, при этом величина водопоглощения образцов снижается с 16–20% до 1–5% (рисунок 4.21).

Действие добавки 2% оксида бора B_2O_3 к бокситу, также как и оксидов Na_2O и MgO , сводится к регулированию реологических свойств жидкой фазы. Однако в отличие от действия Na_2O и MgO при обжиге боксита при 1350–1450 °С в присутствии B_2O_3 происходит активации процессов растворения корунда (до 6–8%) и перекристаллизации вторичного муллита, обеспечивая увеличение его выхода на 14–18%. Снижение в результате процессов «растворение-осаждение» в присутствии добавки 2% B_2O_3 суммарного содержания расплава на 6–12% (с 26 до 20% при температуре 1350 °С и с 27 до 15% при 1450 °С) обуславливает тормозящее действие на процесс спекания (уплотнения) боксита при температуре 1350–1400 °С (рисунок 4.21).

Таким образом, из всех исследованных добавок для опробования в технологии алюмосиликатных пропантов на основе боровичских каолинов представляют интерес добавки оксидов MgO в количестве 2 мас.% и Fe₂O₃ в количестве 5 мас.%.

4.1.5 Комплексное влияние мокрого помола полусухарого каолина, режима предварительного прокаливания и введения добавок оксидов-минерализаторов на прочностные характеристики образцов полусухого прессования

Как уже отмечалось ранее, одной из причин невысокой прочности образцов из каолинов Боровичско-Любытинского месторождения является их природная сухарность. Поскольку для сухарного глинистого сырья характерно формирование фрагментарной (неоднородной) структуры после обжига (рисунок 4.15), обуславливающей относительно невысокие прочностные характеристики, в работе рассматривалось влияние способа измельчения (мокрого или сухого помола в шаровой мельнице) прокаленного полусухарого боровичского каолина на формирование структурно-механических свойств образцов на его основе.

Первоначально влияние мокрого помола прокаленного каолина на процесс формирования прочностных свойств оценивалось на образцах полусухого прессования. С этой целью каолин марки К-1, прошедший предварительное прокаливание при 900 и 980 °С, подвергался мокрому помолу в шаровой мельнице до полного прохождения через контрольное сито 63 мкм. После чего полученная суспензия высушивалась на воздухе и измельчалась до размера 1 мм. Из смесей на основе полученного порошка прокаленного каолина с добавками оксидов-модификаторов формовались образцы полусухим прессованием при давлении 15 МПа, которые обжигались при температурах 1350–1450 °С с шагом 50 °С и выдержкой 2 часа.

Сравнительный анализ спекаемости образцов на основе боровичско-любытинского каолина марки К-1 сухого и мокрого помолов представлены на рисунке 4.24.

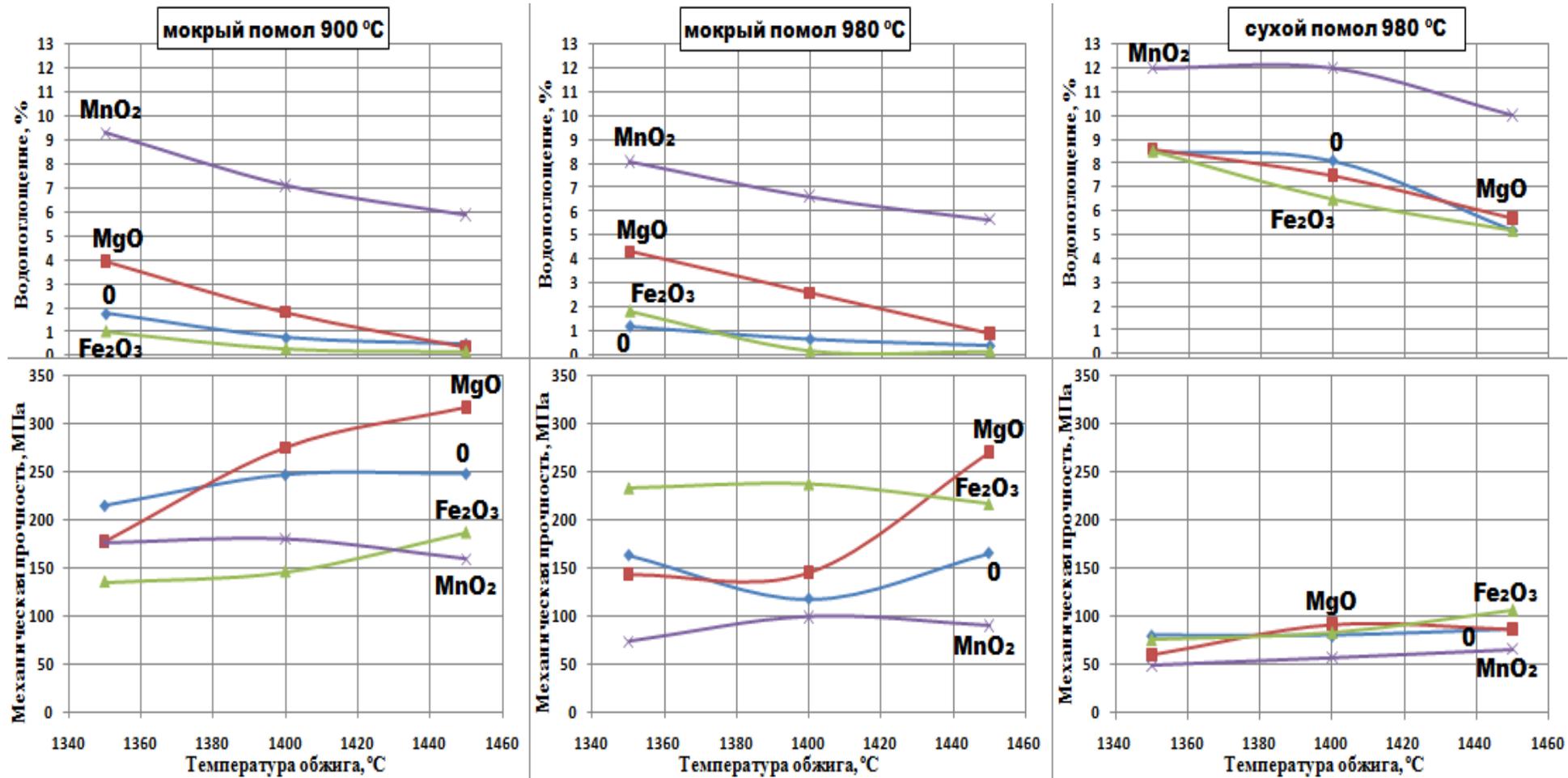


Рисунок 4.24 – Влияние вида добавки (2 мас. % MnO₂, 2 мас.% MgO и 5 мас.% Fe₂O₃) и температуры предварительного прокаливания (900 и 980 °C) боровичского каолина на его спекаемость при 1350–1450 °C: 0 – каолин без добавок

Из приведенных данных видно, что термообработанный каолин, прошедший стадию мокрого помола, значительно лучше спекается, о чем свидетельствуют показатели водопоглощения ниже 2%, которые в случае составов без добавок и с модифицирующими добавками Fe_2O_3 в количестве 5 мас.% и MgO в количестве 2 мас.% достигаются уже при температуре 1400 °С. Образцы полусухого прессования на основе каолина, подготовленного сухим способом, даже при температуре обжига 1450 °С не достигают показателей водопоглощения ниже 5%. Прочностные показатели данных образцов значительно ниже (на 100–200 МПа) по сравнению с прочностью образцов на основе прокаленного каолина мокрого помола.

Значительное ускорение процесса спекания и повышение прочностных характеристик образцов на основе прокаленного каолина мокрого помола связано с полной дезагрегацией его частиц (разрушением агрегатов из глинистых частиц) и увеличением их дисперсности от 3–5 до 0,8–0,9 мкм, за счет чего возрастает поверхностная энергия, являющаяся движущей силой спекания (рисунок 4.25).

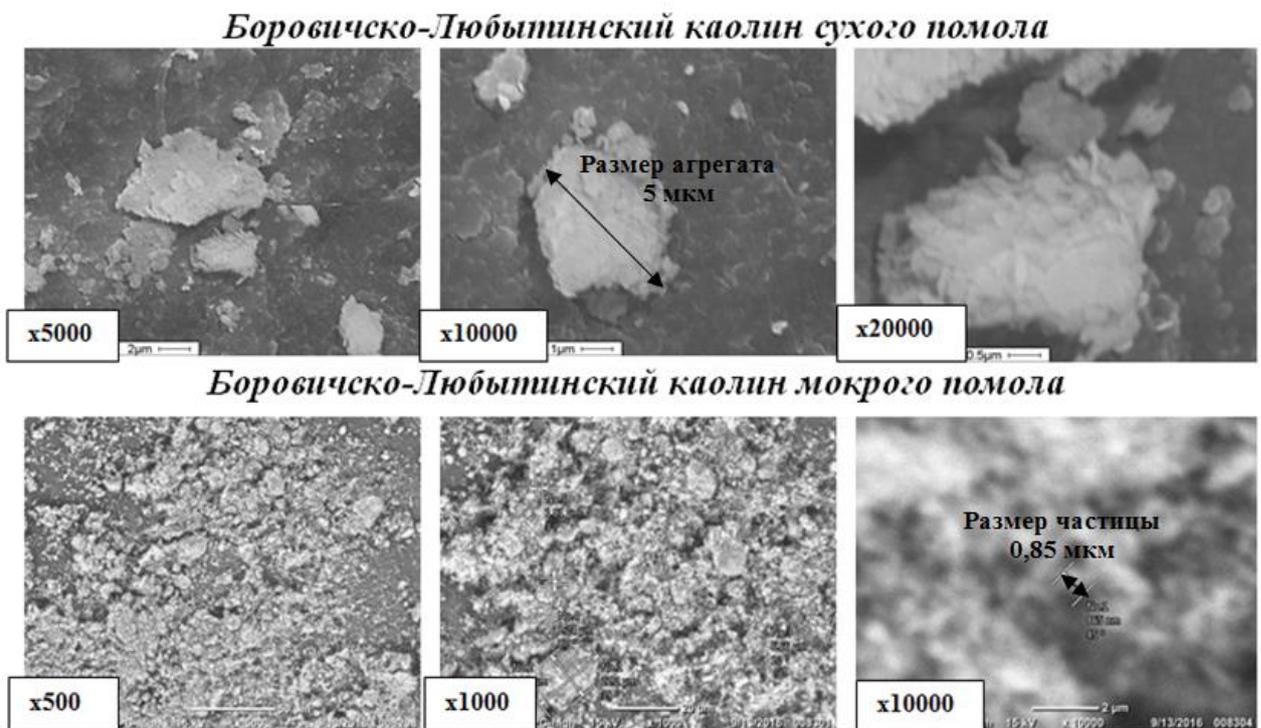


Рисунок 4.25 – Электронные микроснимки продуктов сухого и мокрого помола боровичского каолина марки К-1, прокаленного при 980 °С

Образцы полусухого прессования, на основе каолина измельченного мокрым помолом, характеризуются равномерным спеканием и однородной структурой спеченного материала в отличие от образцов, полученных на основе каолина сухого помола, для которых характерна фрагментарная микроструктура (рисунок 4.26).

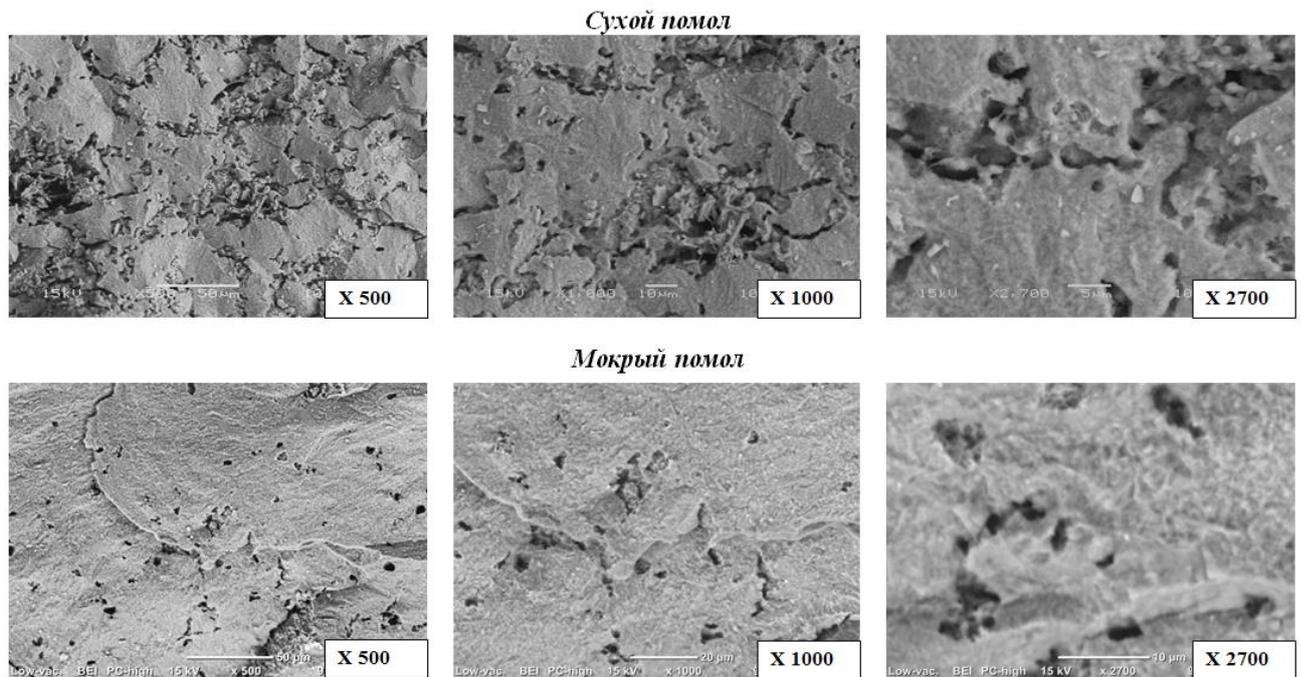


Рисунок 4.26 – Электронные микроснимки сколов образцов полусухого формования, обожженных при 1450 °С, на основе каолина К-1, прокаленного при 980 °С и измельченного сухим и мокрым способом

Среди модифицирующих оксидных добавок наибольшее упрочняющее действие на боровичско-любытинский каолин мокрого помола оказывает добавка MgO в количестве 2 мас.%. Это связано с тем, что, как уже отмечалось ранее, введение оксида магния способствует понижению вязкости силикатного расплава, в котором растворяются кристаллы первичного дефектного муллита, после чего выкристаллизовывается более совершенный муллит игольчатого габитуса. Это подтверждается данными электронной микроскопии (рисунок 4.27), на которых четко виден образующийся муллит неизометрического габитуса с длиной игл до 5–10 мкм. Этот муллит кристаллизуется в порах, приводя к их зарастанию и к повышению прочности материала со 120–160 МПа (без добавок) до 140–270 МПа

при температуре предварительного прокаливания 980 °С и температурах обжига 1350–1450 °С.

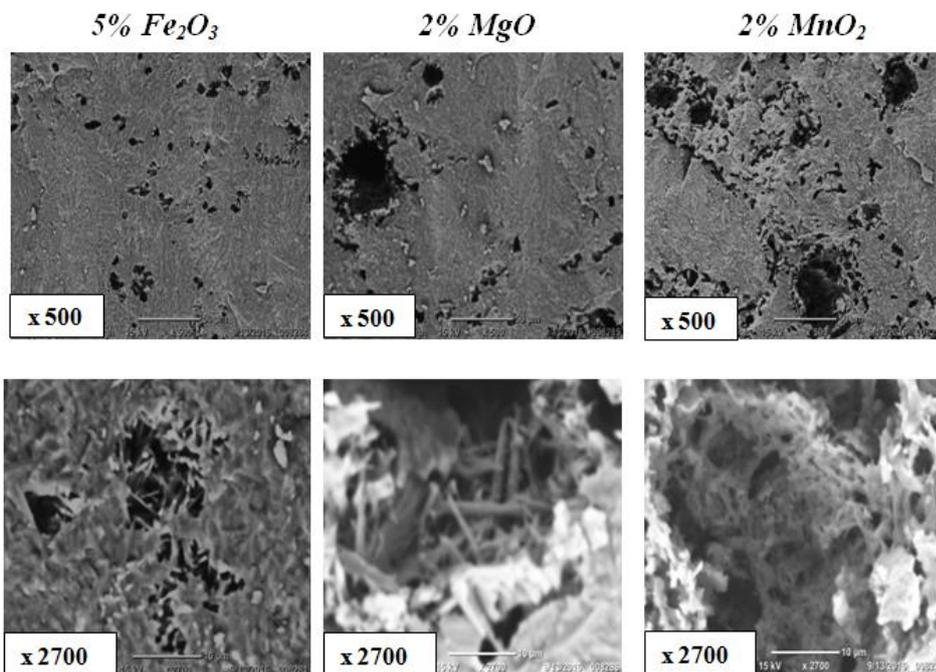


Рисунок 4.27 – Электронные микроснимки сколов образцов полусухого прессования на основе полусухарного каолина К-1 (температура прокаливания каолина 980 °С, температура обжига образцов 1450 °С) с добавками оксидов Fe_2O_3 (5 мас.%), MgO (2 мас.%), MnO_2 (2 мас.%)

Добавка MnO_2 в количестве 2 мас.% в составе каолина мокрого помола, как и в случае использования каолина сухого помола, оказывает разуплотняющее воздействие, разрыхляя структуру обожженных образцов и обуславливая уменьшение прочностных показателей (рисунок 4.27).

Добавка Fe_2O_3 (5 мас.%) значительно активизирует процесс спекания прокаленного каолина, измельченного мокрым способом, о чем свидетельствуют показатели водопоглощения менее 2%, достигаемые уже при температуре 1350 °С. При этом упрочняющее воздействие данная добавка оказывает только на спекание каолина, прошедшего предварительную подготовку при 980 °С. Это может быть связано как образованием реакционно активного железоалюмосиликатного расплава, так и с образованием дефектных твердых растворов по механизму изовалентного замещения атомов алюминия на атомы железа в октаэдрических позициях кристаллической решетки муллита, который, как было показано ранее, более активно синтезируется при повышении температуры предварительного прокаливания каолина с 850 до 980 °С.

В случае каолина мокрого помола, прошедшего предварительную термоподготовку при 900 °С, добавка Fe₂O₃ в большей степени способствует регулированию свойств расплава, чем синтезу муллита, активизируя, таким образом жидкофазное спекание, о чем свидетельствуют значения водопоглощения менее 1% в интервале температур обжига 1350–1450 °С. В связи с чем прочностные показатели образцов из данной смеси на 60–90 МПа ниже, чем у образцов без добавок (рисунок 4.24).

По эффективности упрочняющего действия оксидных добавок на процесс спекания и упрочнения керамических материалов на основе огнеупорного глинистого сырья предложен ряд термической активности для используемых минерализаторов в зависимости от способа подготовки сырьевых компонентов и температурных условий ведения процесса (рисунок 4.28). Полученные данные позволили определиться с оптимальными условиями проведения процесса активации спекания сухарного каолина для каждого вида минерализующей добавки.

Температура подготовки каолина, °С	Помол прокаленного каолина		Температура обжига образцов, °С
	сухой способ	мокрый способ	
980	MnO ₂ Fe ₂ O ₃ MgO	MnO ₂ MgO Fe ₂ O ₃	1400
Коэффициент упрочнения	0,7 0,8 1,0 1,2	0,5 0,8 1,2 1,3 1,6 2,0	Коэффициент упрочнения
980	MnO ₂ MgO Fe ₂ O ₃	MnO ₂ Fe ₂ O ₃ MgO	1450

Рисунок 4.28 – Влияние вида модифицирующей добавки (2% MnO, 2% MgO, 5% Fe₂O₃), способа помола прокаленного каолина и режима термической обработки сырья и композиций на повышение прочности образцов из сухарного глинистого сырья

Например, в случае добавок оксидов 3d-переходных элементов (Mn, Fe) наибольшую активность проявила добавка оксида железа Fe₂O₃, в количестве 5 мас.%, обеспечивая увеличение прочностных характеристик образцов из каолина сухого помола в 1,2 раза (при температуре прокалывания каолина 980 °С и температуре обжига образцов 1450 °С). В случае применения мокрого помола прока-

ленного боксита добавка 5% Fe_2O_3 повышает прочность на сжатие от 1,3 раза, образцов из каолина, прокаленного при 980 °С и обожженных при 1450 °С, до 2-х раз образцов из каолина, прокаленного при 980 °С и обожженных при 1400 °С [153].

Аналогичное действие проявляет добавка оксида магния, хотя и менее эффективное, чем добавка оксида железа [153]. Разупрочняющее действие добавки оксида марганца проявляется в значениях коэффициента упрочнения менее 1.

Проведенные исследования позволили установить общие закономерности по действию добавок оксида железа, вносимого в состав композиций как за счет введения добавки в виде оксида, так и за счет введения с добавками средне- и высокожелезистых бокситов, на формирование механических свойств алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глиносодержащего сырья (таблица 4.12, рисунок 4.29).

Таблица 4.12 – Влияние химического состава композиций на основе огнеупорного глиносодержащего сырья на процессы фазообразования и формирование механических свойств алюмосиликатной керамики

Глиноземистый модуль $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Содержание, %		Алюможелезистый модуль $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Действие оксида железа	Результат
	Al_2O_3	Fe_2O_3			
1,0–1,4	45–50	3,4–9,3	5–14	1) формирование твердых растворов; 2) образование железоалюмосиликатного расплава;	1) снижение температуры обжига на 100 °С (с 1550 до 1450 °С) за счет увеличения содержания расплава с 28–40 до 50–58%; 2) повышение прочности образцов с 40–80 МПа до 85–135 МПа
0,9–1,1	44–48	1,5–4	12–35	3) перекристаллизация из расплава игольчатого муллита	1) снижение температуры обжига на 50 °С (с 1550 до 1500 °С) за счет увеличения содержания расплава с 37–45 до 53–56%; 2) повышение прочности образцов с 40–80 МПа до 80–100 МПа
1,2–1,9	50–60	1,5–3	18–35	1) формирование твердых растворов железа в муллите	1) повышение прочности образцов с 40–80 МПа до 90–120 МПа

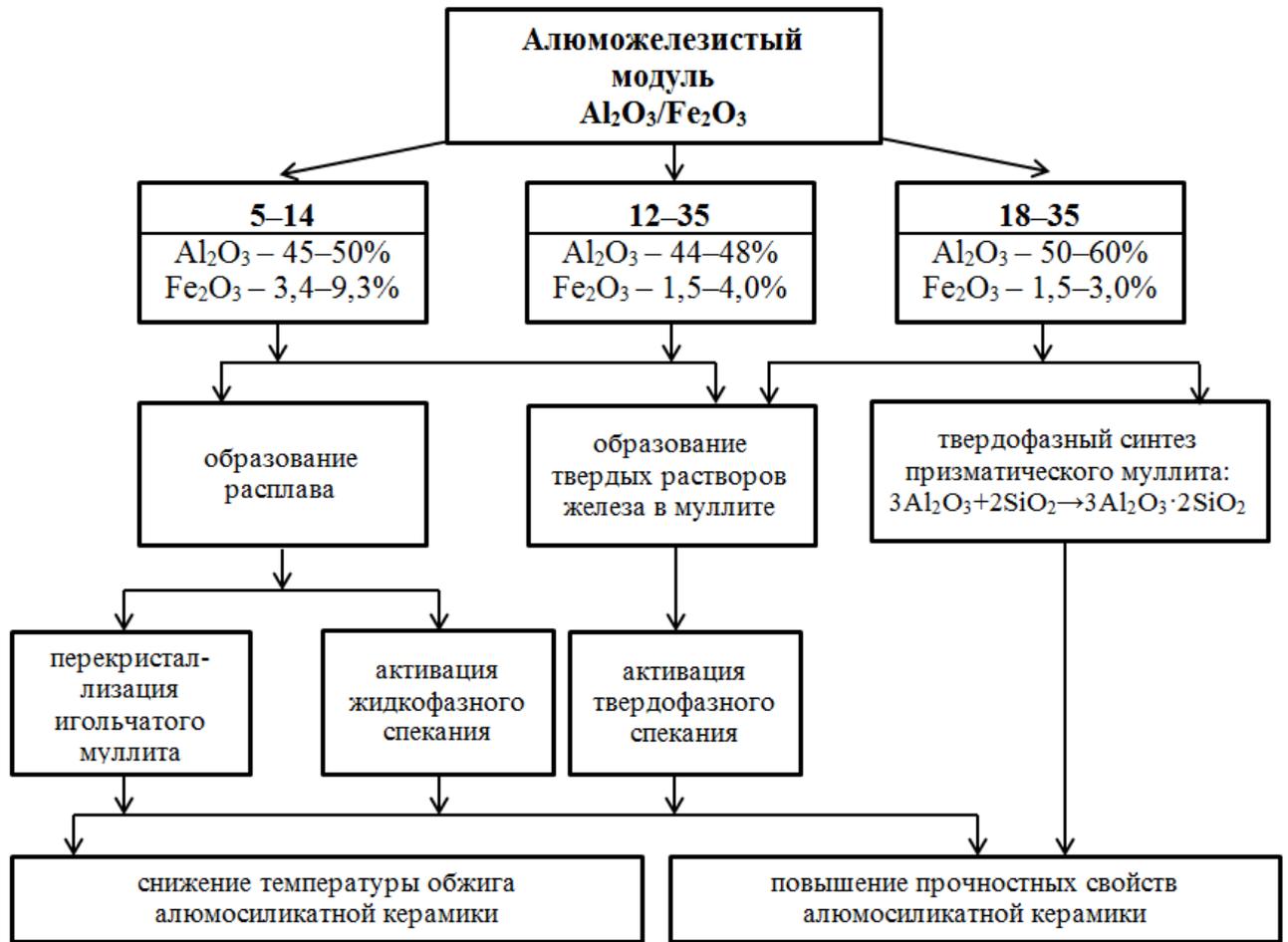


Рисунок 4.29 – Влияние содержания Fe_2O_3 на процессы синтеза муллита и спекания алюмосиликатных композиций на основе огнеупорного глиносодержащего сырья

Таким образом, установлена двойственная роль оксида железа на синтез муллита в алюмосиликатных композициях на основе глиносодержащего сырья, которая определяется соотношением содержания в их составе оксидов алюминия и железа Al_2O_3/Fe_2O_3 (алюможелезистый модуль):

- при $Al_2O_3/Fe_2O_3 - 5-14$ и $Al_2O_3/Fe_2O_3 - 12-35$ – формирование твердых растворов железа в муллите, образование железоалюмосиликатного расплава и перекристаллизация игольчатого муллита;
- при $Al_2O_3/Fe_2O_3 - 18-35$ – формирование твердых растворов железа в муллите.

4.2 Исследование возможности использования легкоплавкого глинистого сырья в технологии алюмосиликатных пропантов

На данный момент наблюдается истощение запасов высококачественного глинистого сырья, в связи с чем возникает необходимость расширения отечественной базы керамического сырья за счет вовлечения в производство местных низкосортных глинистых пород [151]. Однако относительно невысокая прочность после обжига образцов из таких глин обуславливает необходимость подбора упрочняющих добавок.

4.2.1. Исследование процессов формирования механических свойств композиций на основе легкоплавкого глинистого сырья с непластичными природными добавками (гранитоидной и диабазовой породами)

В работе с целью повышения прочности образцов из легкоплавких красножгущихся глин Красноярского края опробовались добавки природного непластичного сырья (назаровского диабаза и чернореченского гранитоида) в количестве 20–30%. Прогнозируется, что введение диабазовых и гранитоидных пород в глинистое сырье может оказать двоякое влияние: при температурах обжига выше температуры собственного плавления (температура плавления диабаза – 1050 °С, гранитоида – 1150 °С) добавки будут играть роль плавней, а при температурах обжига ниже температур их плавления будут играть упрочняющую роль как поставщик дополнительного количества кристаллической фазы. Химические составы исследуемых смесей приведены в таблице 4.13.

Для прогнозирования процессов, протекающих при нагревании исследуемых композиций на основе легкоплавких глин Первомайского месторождения с добавками чернореченского гранитоида и назаровского диабаза, осуществлялся теоретический анализ их поведения в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рисунок 4.30, 4.32) и $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рисунок 4.31, 4.33) с построением кривых плавкости, на основании которых были определены основные характеристики расплавов, образующихся в исследуемых составах при нагревании (таблица 4.14–4.15, рисунок 4.34–4.36).

Таблица 4.13 – Химический состав композиций глин Первомайского месторождения с добавками назаровского диабаз и чернореченского гранитоида

Состав	Глинозе- мистый модуль Al_2O_3 / SiO_2	Содержание оксидов, мас. %										
		SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5
Диабаз Назаровского месторождения												
диабаз	0,3	57,17	17,14	0,73	4,19	-	15,38	2,61	0,97	1,81	-	-
Гранитоид Чернореченского месторождения												
гранитоид	0,2	73,25	14,92	0,23	2,21	0,31	1,44	0,7	3,81	2,98	0,09	0,06
композиции на основе пробы А												
А	0,3	71,16	19,41	1,07	2,4	0,05	0,95	1,14	2,7	1,12	-	-
АД2	0,3	68,36	18,96	1,00	2,76	0,04	3,84	1,43	2,35	1,26	-	-
АД3	0,3	66,96	18,73	0,97	2,94	0,04	5,28	1,58	2,18	1,33	-	-
АГ2	0,3	71,58	18,51	0,90	2,36	0,10	1,05	1,05	2,92	1,49	0,02	0,01
АГ3	0,3	71,79	18,06	0,82	2,34	0,13	1,09	1,01	3,03	1,68	0,03	0,02
композиции на основе пробы П-5												
П5	0,2	74,64	16,97	0	3,26	-	0,78	0,9	0,94	2,51	-	-
П5Д2	0,2	71,15	17,00	0,15	3,45	-	3,70	1,24	0,95	2,37	-	-
П5Д3	0,2	69,40	17,02	0,22	3,54	-	5,16	1,41	0,95	2,30	-	-
П5Г2	0,2	74,36	16,56	0,05	3,05	0,06	0,91	0,86	1,51	2,60	0,02	0,01
П5Г3	0,2	74,22	16,36	0,07	2,95	0,09	0,98	0,84	1,80	2,65	0,03	0,02

Таблица 4.14 – Характеристика поведения при нагревании композиций легкоплавких глин с добавками диабаза и гранитоида в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Состав	Глиноземистый модуль $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Приведенный химический состав, %			Характеристика эвтектики		Температура полного плавления, °С
		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	температура, °С	содержание расплава, %	
<i>диабаз Назаровского месторождения</i>							
Д	0,3	57,11	19,60	23,28	732	57,6	1050
<i>гранитоид Чернореченского месторождения</i>							
Г	0,2	74,69	16,61	8,70	1050	67,8	1150
<i>композиции пробы А с диабазом и гранитоидом</i>							
А-0	0,3	72,94	21,22	5,84	1050	77,0	1550
АД2	0,3	69,74	20,90	9,36		40,0	1300
АД3	0,3	68,13	20,74	11,13		9,1	1070
АГ2	0,3	73,35	20,32	6,42		80,0	1500
АГ3	0,3	73,55	19,87	6,70		83,5	1470
<i>композиции пробы П-5 с диабазом и гранитоидом</i>							
П5-0	0,2	75,34	19,23	5,44	1050	71,0	1500
П5Д2	0,2	71,63	19,30	9,06		46,6	1300
П5Д3	0,2	69,79	19,34	10,86		15,2	1070
П5Г2	0,2	75,21	18,71	6,09		81,3	1450
П5Г3	0,2	75,14	18,45	6,41		87,2	1400

Таблица 4.15 – Характеристика поведения при нагревании композиций легкоплавких глин с добавками диабаза и гранитоида в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Состав	Глиноземистый модуль $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Приведенный химический состав, %			Характеристика эвтектики		Температура полного плавления, °С
		SiO_2	Al_2O_3	K_2O	температура, °С	содержание расплава, %	
<i>диабаз Назаровского месторождения</i>							
Д	0,3	50,99	17,50	31,51	905	43,8	1420
<i>гранитоид Чернореченского месторождения</i>							
Г	0,2	71,49	15,90	12,61	985	60,0	1400
<i>композиции пробы А с диабазом и гранитоидом</i>							
А-0	0,3	70,80	20,60	8,60	985	83,0	1670
АД2	0,3	66,52	19,94	13,54		34,4	1450
АД3	0,3	64,43	19,61	15,96		8,3	1520
АГ2	0,3	70,94	19,65	9,41		78,1	1580
АГ3	0,3	71,01	19,18	9,81		77,6	1530
<i>композиции пробы П-5 с диабазом и гранитоидом</i>							
П5-0	0,2	73,87	18,85	7,28	985	81,6	1630
П5Д2	0,2	68,43	18,44	13,13		41,2	1450
П5Д3	0,2	66,09	18,31	15,60		11,4	1470
П5Г2	0,2	72,92	18,14	8,95		78,6	1550
П5Г3	0,2	72,74	17,86	9,41		75,5	1500

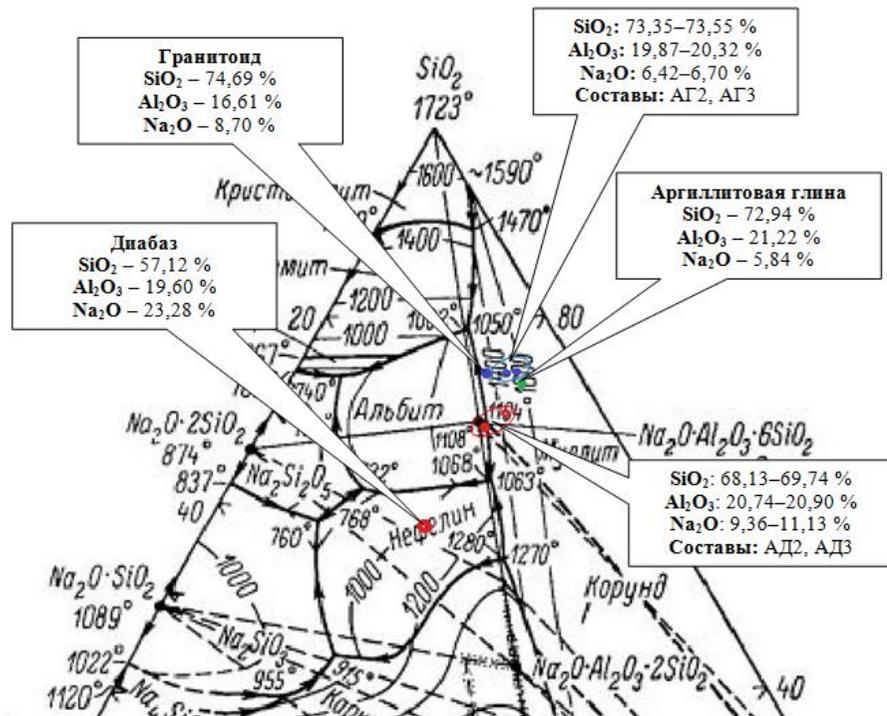


Рисунок 4.30 – Расположение в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ составов композиций **аргиллитовой** глины (пробы А) с добавками чернореченского гранитоида и назаровского диабаз

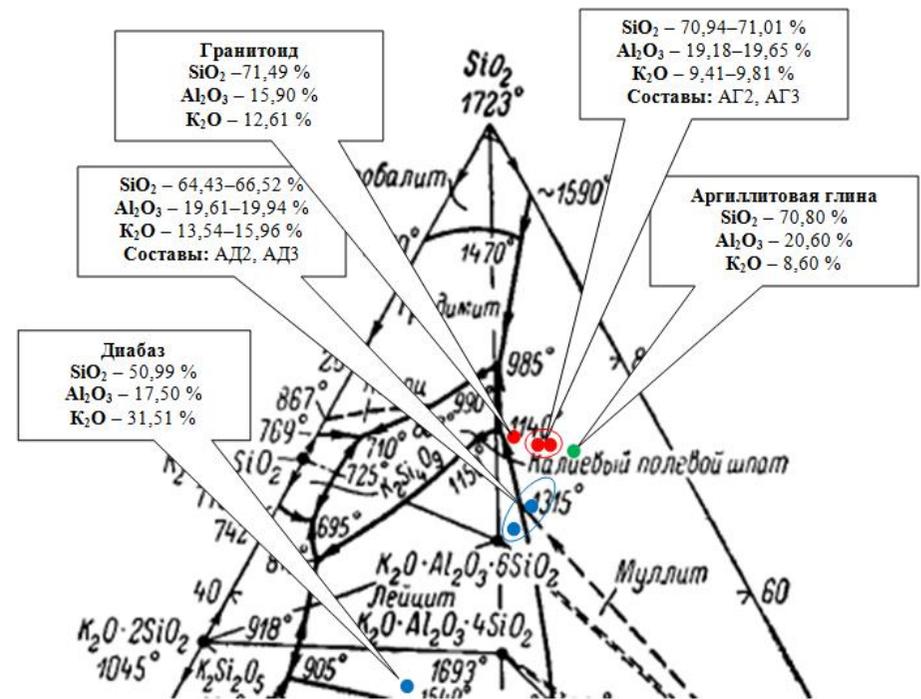


Рисунок 4.31 – Расположение в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ составов композиций **аргиллитовой** глины (пробы А) с добавками чернореченского гранитоида и назаровского диабаз

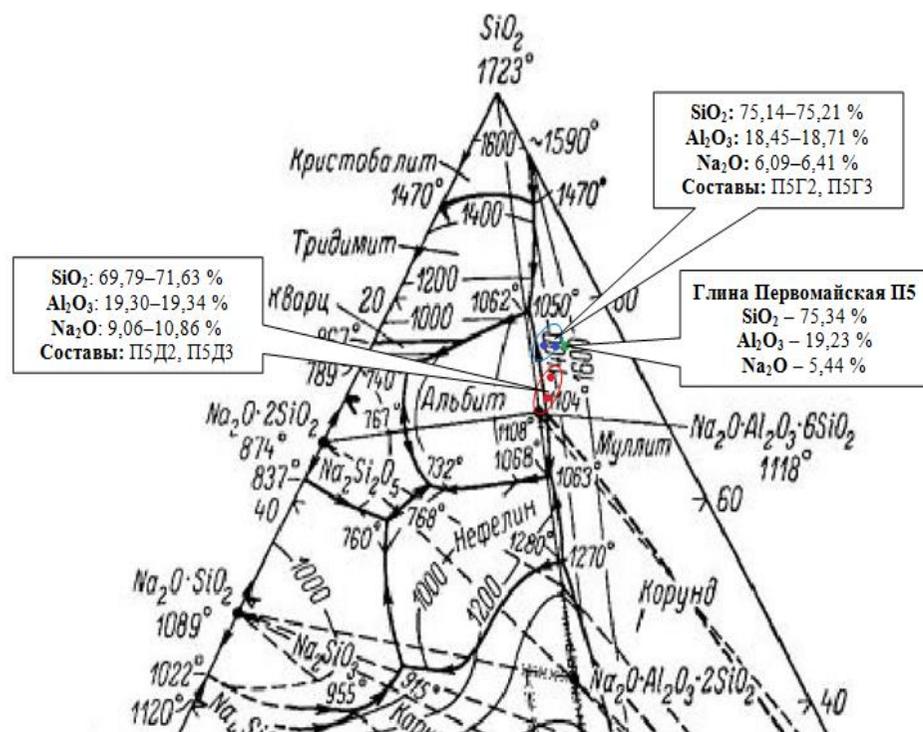


Рисунок 4.32 – Расположение в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ составов композиций пробы П-5 глины Первомайского месторождения с добавками чернореченского гранитоида и назаровского диабаз

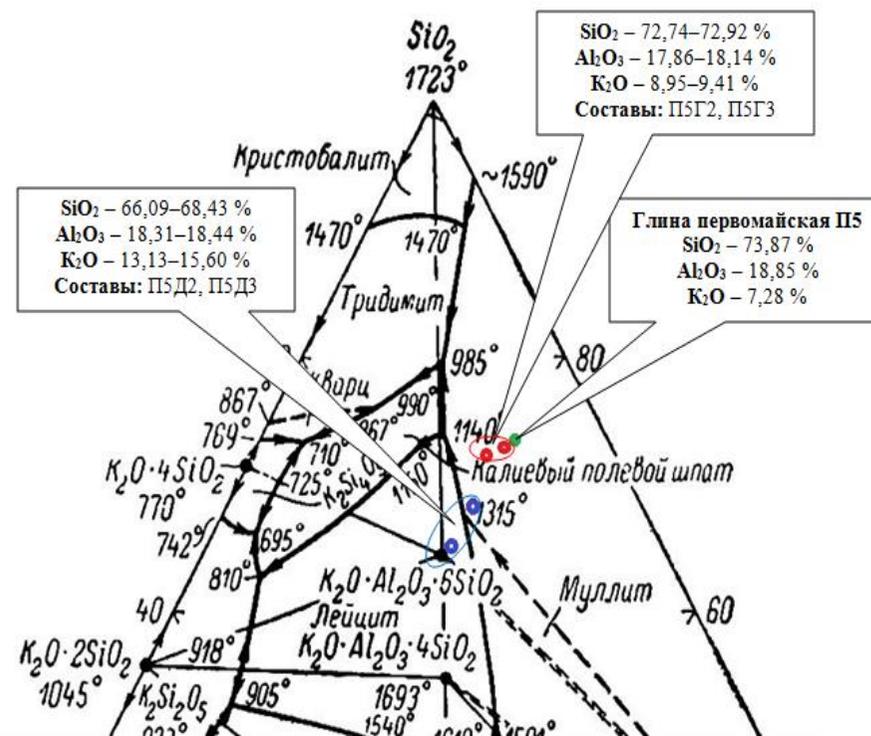


Рисунок 4.33 – Расположение в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ составов композиций пробы П-5 глины Первомайского месторождения с добавками чернореченского гранитоида и назаровского диабаз

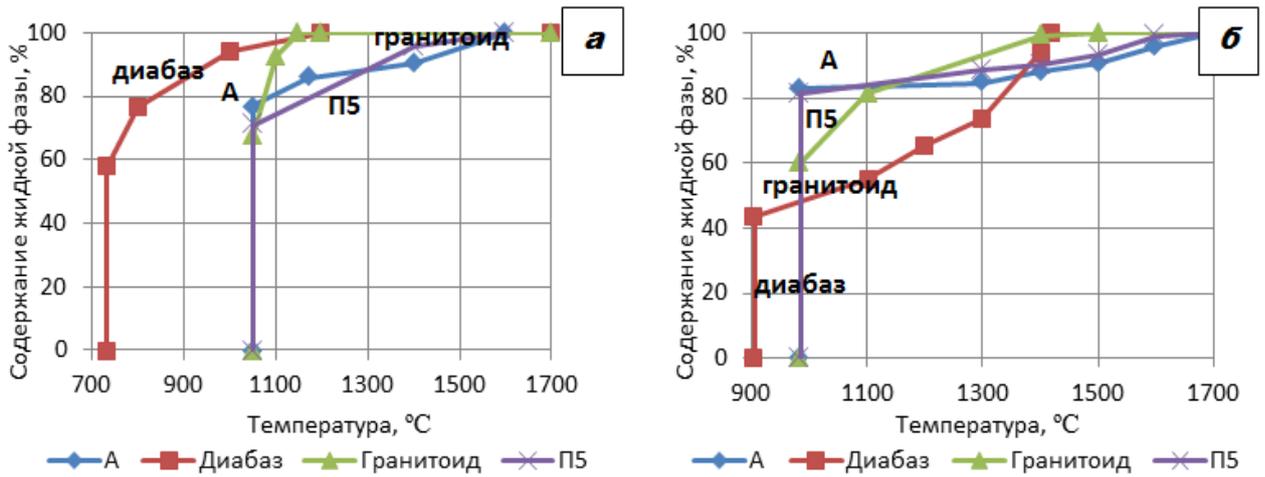


Рисунок 4.34 – Кривые плавкости исследуемых глин (пробы А и П-5), гранитоида и диабазы: **а** – в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, **б** – в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

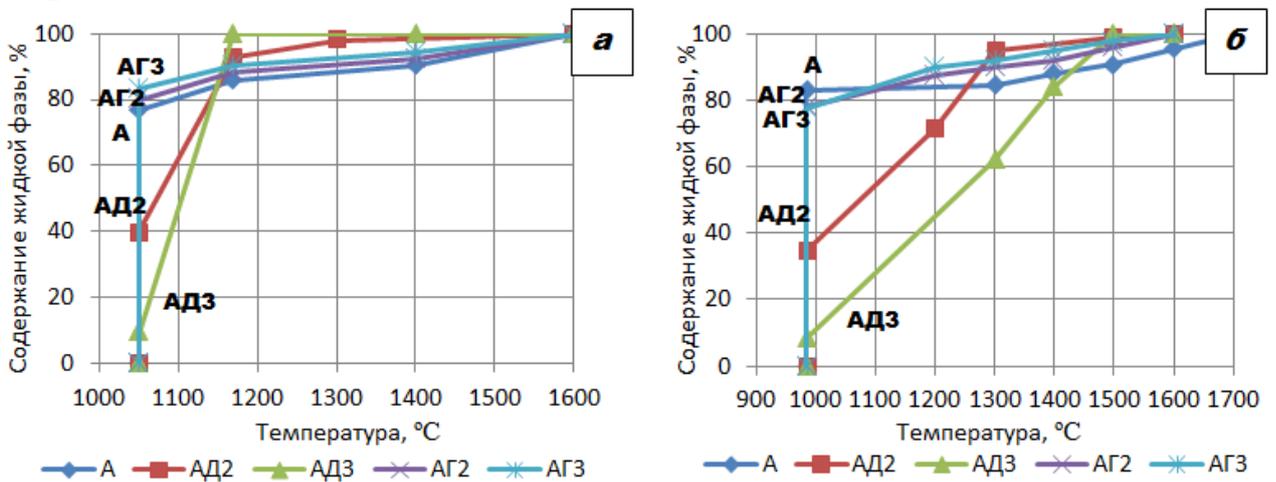


Рисунок 4.35 – Кривые плавкости смесей на основе пробы А с добавками гранитоида и диабазы: **а** – в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, **б** – в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

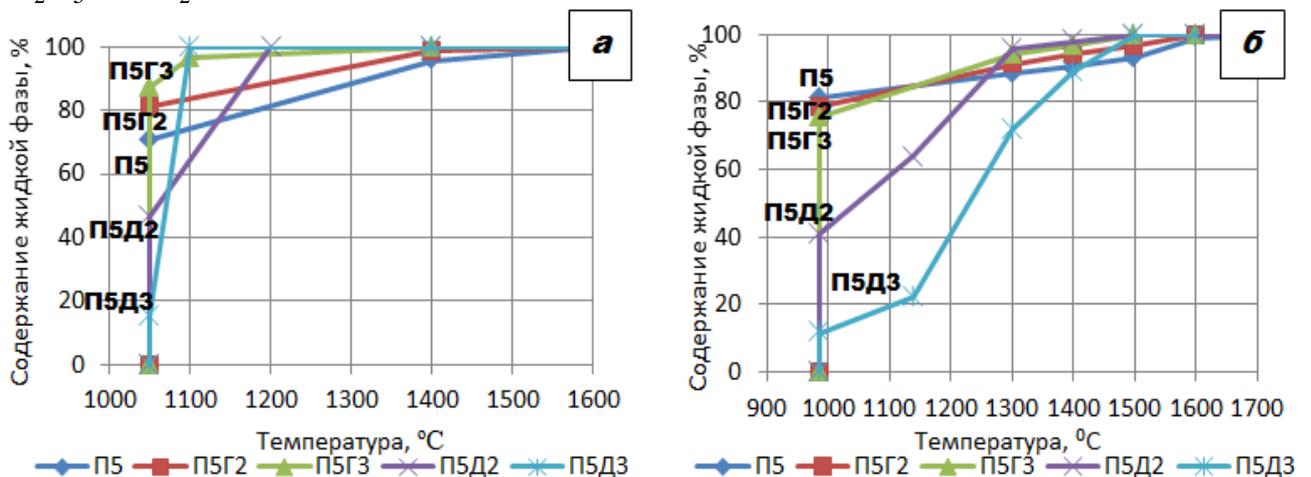


Рисунок 4.36 – Кривые плавкости смесей на основе глины П-5 с добавками гранитоида и диабазы: **а** – в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, **б** – в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Теоретическое рассмотрение физико-химических процессов, протекающих в исследуемых композициях, независимо от типа рассматриваемых систем ($\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ или $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) указывает на то, что уже при температуре эвтектики (985 или 1050 °С) количество эвтектического расплава в них в среднем составляет от 40 до 80%.

В связи с этим оценка влияния количественного содержания выбранных добавок на процесс упрочнения исследуемых легкоплавких глин проводилась путем обжига прессованных образцов в температурном интервале от 1000 до 1100 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. Полученные результаты представлены в таблице 4.16 и на рисунке 4.37.

Таблица 4.16 – Влияние добавок гранитоидной и диабазовой пород к легкоплавким глинам (проба А и проба П-5) на физико-механические свойства образцов полусухого прессования, обожженных при 1000–1100 °С

Температура обжига, °С	Свойства				Глиноземистый модуль $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Суммарное содержание K_2O и Na_2O , мас. %
	усадка, %	водопоглощение, %	объемная масса, г/см ³	механическая прочность на сжатие, МПа		
глина П-5 без добавок						
1000	5,3	10,5	1,95	52,8	0,2	3,5
1050	8,6	5,3	2,15	83,9		
1100	9,2	2,7	2,25	116,9		
глина П-5 с добавкой гранитоида						
П5Г2						
1000	4,0	15,1	1,83	26,7	0,2	4,1
1050	9,1	5,9	2,19	98,0		
1100	10,9	1,2	2,33	122,4		
П5Г3						
1000	3,4	16,1	1,80	22,1	0,2	4,5
1050	9,3	5,2	2,20	107,8		
1100	10,9	0,6	2,33	201,8		
глина П-5 с добавкой диабазы						
П5Д2						
1000	3,9	12,5	1,87	25,0	0,2	3,3
1050	7,5	1,7	2,13	59,9		
1100	9,8	0,9	2,39	162,5		
П5Д3						
1000	3,2	15,4	1,84	17,9	0,2	3,3
1050	6,6	9,9	2,04	46,4		
1100	10,5	1,0	2,38	230,5		

Продолжение таблицы 4.16

Температура обжига, °С	Свойства				Глиноземистый модуль Al_2O_3 / SiO_2	Суммарное содержание K_2O и Na_2O , мас. %
	усадка, %	водопоглощение, %	объемная масса, г/см ³	механическая прочность на сжатие, МПа		
глина А без добавок						
1000	7,4	10,4	2,02	84,7	0,3	3,8
1050	12,0	2,1	2,35	214,8		
1100	11,2	0,2	2,39	182,2		
глина А с добавкой гранитоида						
АГ2						
1000	5,8	12,5	1,93	61,0	0,3	4,4
1050	11,7	1,7	2,34	206,1		
1100	11,1	0,9	2,29	171,3		
АГ3						
1000	4,9	12,4	1,86	42,4	0,3	4,7
1050	11,8	1,6	2,38	195,2		
1100	10,1	0,3	2,26	162,0		
глина А с добавкой диабаза						
АД2						
1000	5,2	13,6	1,89	37,9	0,3	3,6
1050	10,9	4,5	2,30	105,5		
1100	11,6	0,3	2,43	219,9		
АД3						
1000	4,5	14,0	1,89	26,0	0,3	3,5
1050	8,2	6,2	2,14	74,9		
1100	11,5	0,2	2,42	132,2		

Выявлено, что действие исследуемых добавок в комбинациях с легкоплавкими глинами на процессы фазообразования и формирования их структурно-механических свойств зависит от их количественного содержания и температуры обжига.

В общем установлено, что введение добавок диабазовых и гранитоидных пород в состав легкоплавких глин способствует более раннему синтезу муллита, присутствие которого рентгенографически фиксируется уже при температуре обжига 1050 °С (рисунок 4.38, таблица 4.17).

глина П-5 с добавками:

глина А с добавками:

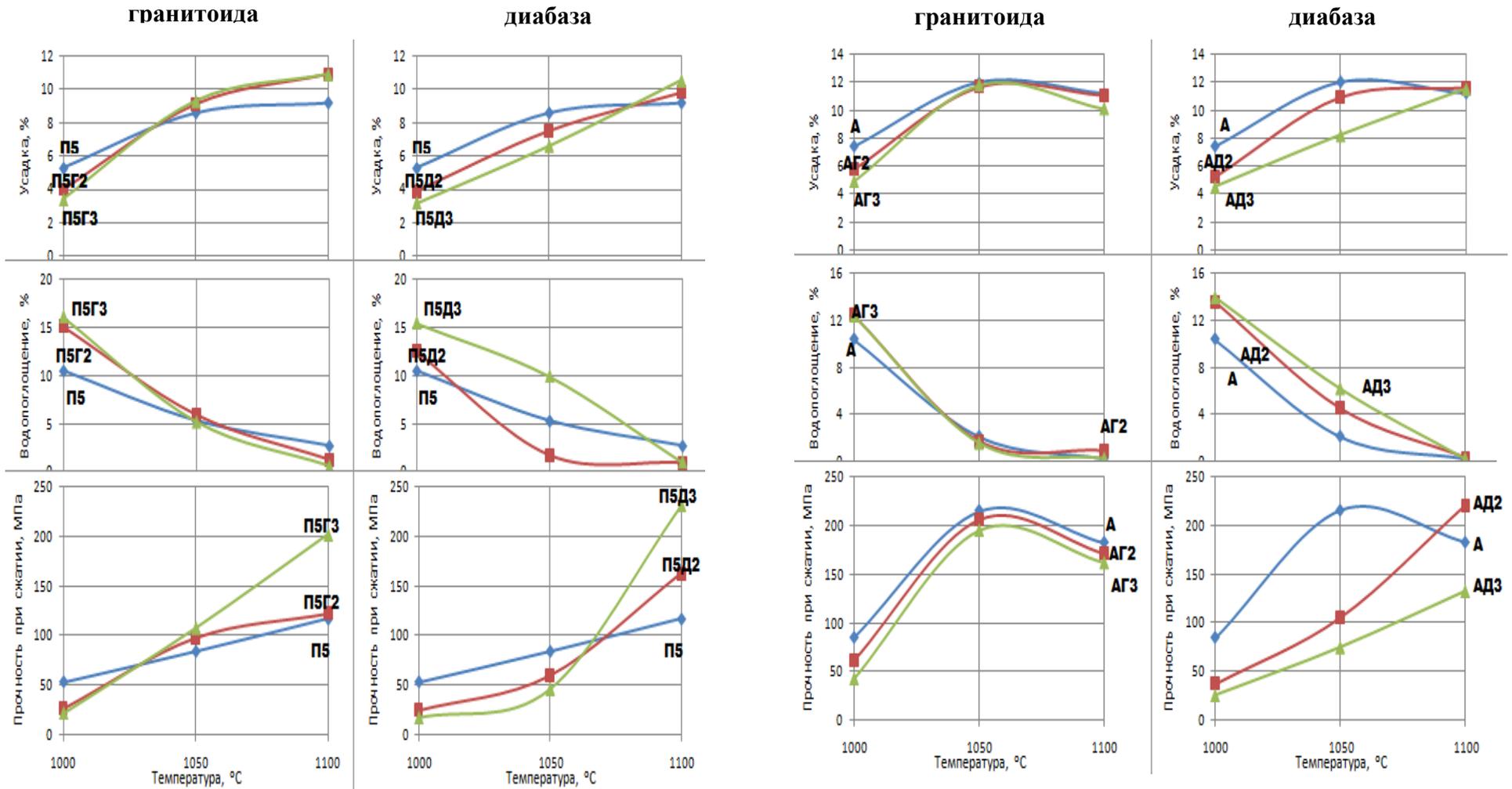


Рисунок 4.37 – Влияние добавок гранитоида (Г) и диабаза (Д) на спекаемость первомайской (проба П-5) и аргиллитовой (проба А) глин в температурном интервале 1000 – 1100 °С

Разуплотняющее действие диабазовой породы обусловлено ускорением процессов трансформации примесного кварца и кристаллизации аморфного кремнезема, выделяющегося при термораспаде структуры глинистых минералов, в кристобалит, присутствие которого диагностируется рентгеновским способом уже при 1050 °С (рисунок 4.38, таблица 4.17).

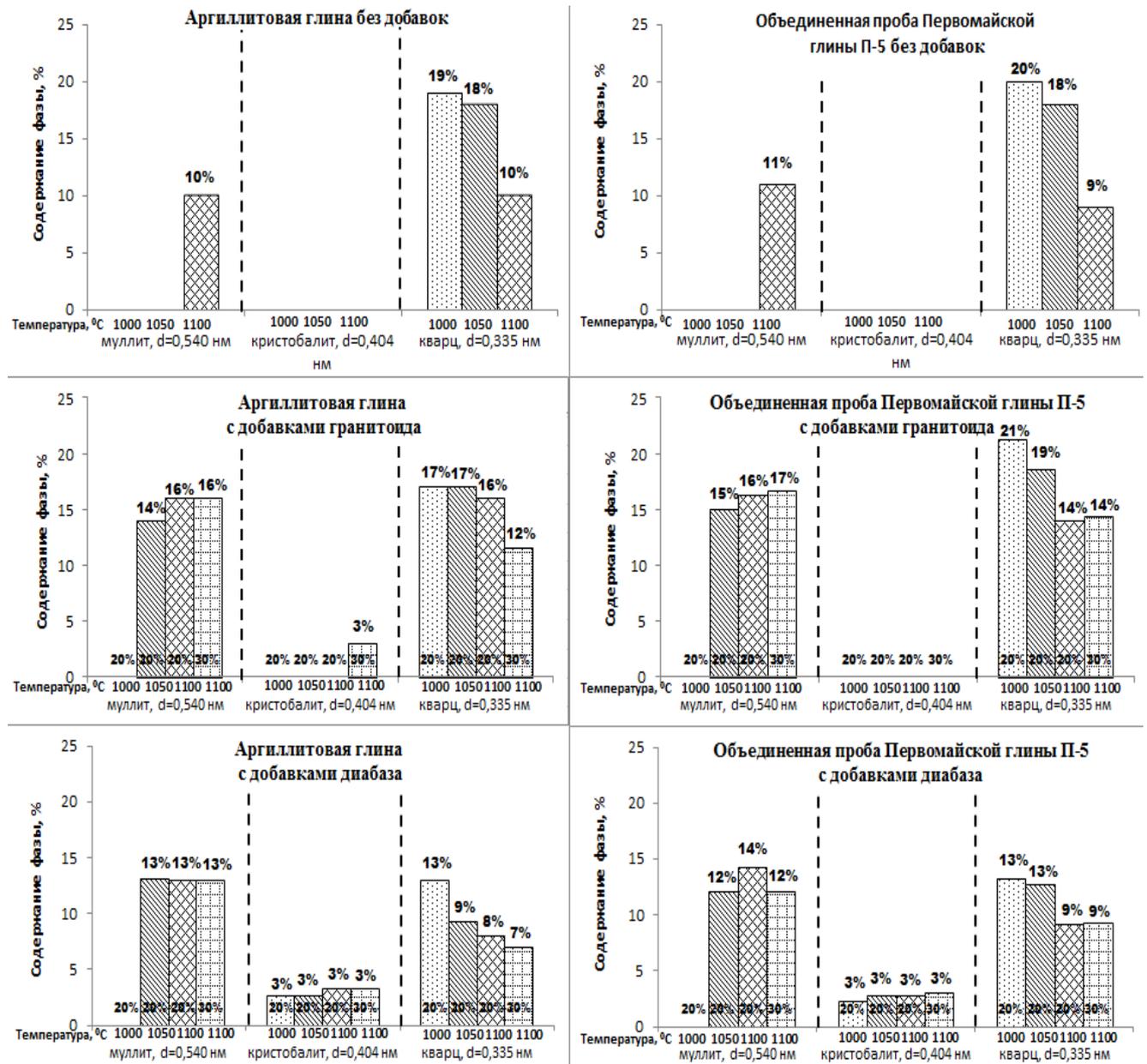


Рисунок 4.38 – Фазовый состав продуктов обжига образцов на основе аргиллитовой глины (проба А) и пробы П-5 глины Первомайского месторождения с добавками чернореченского гранитоида и назаровского диабаз в количестве 20–30%

Таблица 4.17 – Влияние добавок диабазовой и гранитоидной пород к легкоплавким первомайским глинам на изменение фазового состава продуктов обжига при температуре 1000–1100 °С

Температура обжига, °С	Содержание, мас.%				
	муллит	кристобалит	кварц	сумма крист. фазы	аморфная фаза+стеклофаза
проба А					
1000	0	0	19	19	81
1050	0	0	18	18	82
1100	10	0	10	20	80
добавка гранитоида 20%					
1000	0	0	17	17	83
1050	14	0	17	31	69
1100	16	0	16	32	68
добавка гранитоида 30%					
1100	16	3	12	31	69
добавка диабазы 20%					
1000	0	3	13	16	84
1050	13	3	9	25	75
1100	13	3	8	24	76
добавка диабазы 30%					
1100	13	3	7	23	77
проба П-5					
1000	0	0	20	20	80
1050	0	0	18	18	82
1100	11	0	9	20	80
добавка гранитоида 20%					
1000	0	0	21	21	79
1050	15	0	19	34	66
1100	16	0	14	30	70
добавка гранитоида 30%					
1100	17	0	14	31	69
добавка диабазы 20%					
1000	0	2	13	15	85
1050	12	3	13	28	72
1100	14	3	9	26	74
добавка диабазы 30%					
1100	12	3	9	24	76

Образование кристобалита нежелательно из-за склонности его к модификационным превращениям во время охлаждения изделий, вызывающим внутренние напряжения в материале изделий и повышенное водопоглощение. Дальнейшее повышение температуры обжига с 1050 до 1100 °С композиций из первомайских глин с диабазовой породой приводит к увеличению количества образующегося в

них расплава за счет плавления полевошпатовой составляющей диабаза и, как следствие, повышению прочности материала в 1,5–2 раза.

Введение добавки чернореченского *гранитоида* в количестве 20–30% в первомайские глины по сравнению с добавками диабазовой породы обеспечивает более высокое содержание остаточного (неперерожденного) кварца, что в совокупности с синтезируемым муллитом, обуславливает более высокое суммарное содержание кристаллической фазы в температурном интервале 1050–1100 °С в этих композициях (24–28% – в смесях с диабазом, 31–34% – с добавками гранитоида).

Таким образом упрочняющее действие добавок диабаза и гранитоида при температуре обжига 1000–1050 °С осуществляется за счет суммарного увеличения содержания кристаллической фазы. Повышение температуры обжига выше 1050 °С приводит к увеличению количества расплава, снижению показателей водопоглощения практически до нуля, при этом прочностные показатели увеличиваются на 50–100 МПа по сравнению с прочностью образцов из легкоплавких первомайских глин (пробы П-5 и А) без добавок [152]. Однако в случае обжига при температуре 1100 °С и выше гранулированного материала из данных композиций во вращающейся печи существует опасность пережога, оплавления образцов и образованием спёков в печи. Исключения такой опасности возможно путем опудривания поверхности гранул тугоплавкими материалами либо в процессе формования гранул, либо непосредственно в печи путем вдувания их в тонкодисперсном виде в зоне высоких температур.

Сопоставительный анализ полученных данных позволяет определиться с составами керамических масс, наиболее перспективными для получения керамических пропантов на основе исследуемых легкоплавких первомайских глин (проба П-5 и проба А) (таблица 4.18).

Таким образом, добавки диабазовой породы в количестве 20–30% в композициях с легкоплавкими глинами в интервале температур 1000–1050 °С оказывают разуплотняющее действие за счет образования кристобалита, добавки гранитоида – упрочняющее действие за счет сохранения кварца. При температуре

1100 °С и выше обе добавки проявляют спекающее-упрочняющее действие за счет увеличения содержания расплава.

Таблица 4.18 – Оптимальные составы для получения керамических пропантов на основе легкоплавких первомайских глин с упрочняющими добавками

Со- став	Добавка	ГМ Al ₂ O ₃ /SiO ₂	содержа- ние R ₂ O, мас. %	Темпера- тура об- жига, ° С	Водопо- глощение, %	Объем- ная мас- са, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа
<i>проба П-5</i>							
П5	-	0,2	3,5	1100	2,7	2,25	116,9
П5Г2	гранитоид	0,2	4,1	1100	1,2	2,33	122,4
П5Д2	диабаз	0,2	3,3	1100	0,9	2,39	162,5
П5Д3	диабаз	0,2	3,3	1100	1,0	2,38	230,5
<i>проба А</i>							
А	-	0,3	3,8	1050	2,1	2,35	214,8
АГ2	гранитоид	0,3	4,4	1050	1,7	2,34	206,1
АГ3	гранитоид	0,3	4,7	1050	1,6	2,38	195,2

Установленное действие добавок обеих каменистых пород к легкоплавким глинам в совокупности определяет перспективность опробования выбранных составов композиций легкоплавких глин Первомайского месторождения с диабазовыми и гранитоидными породами для получения алюмосиликатных пропантов.

4.2.2 Исследование процессов формирования структуры керамических материалов из композиций на основе легкоплавкого глинистого сырья с добавками технического глинозема

С целью упрочнения структуры керамики на основе легкоплавких глин за счет связывания избыточного кремнезема во вторичный муллит, а также с целью расширения интервала спекшегося состояния данных короткоплавких глин исследовалась возможность использования добавок технического глинозема.

Исследовались составы с добавкой технического глинозема в количестве 10 и 20 мас.%. Химический состав исследуемых составов приведен в таблице 4.19.

Введение добавок технического глинозема в количестве 10–20 мас.% в состав исследуемых легкоплавких глинистых пород позволяет повысить их глиноземистый модуль до 0,4 и 0,6 соответственно.

Таблица 4.19 – Химический состав композиций из пробы А и пробы П-5 с добавками технического глинозема

Шифр пробы	Глиноземистый модуль Al_2O_3/SiO_2	Содержание оксидов, мас. %								
		SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
<i>проба А</i>										
А	0,3	71,16	19,41	1,07	2,4	0,05	0,95	1,14	1,12	2,7
<i>проба А с добавками технического глинозема</i>										
АГл1	0,4	64,04	27,47	0,96	2,16	0,05	0,86	1,03	1,01	2,43
АГл2	0,6	56,93	35,53	0,86	1,92	0,04	0,76	0,91	0,90	2,16
<i>проба П-5</i>										
П5	0,2	74,64	16,97	0	3,26	0	0,78	0,9	0,94	2,51
<i>проба П-5 с добавками технического глинозема</i>										
П5Гл1	0,4	67,18	25,27	0,00	2,93	0	0,70	0,81	0,85	2,26
П5Гл2	0,6	59,71	33,58	0,00	2,61	0	0,62	0,72	0,75	2,01

Увеличение суммарного содержания Al_2O_3 в составе смесей в перспективе может позволить связать свободный кварц, который в значительном количестве присутствует в обожженных образцах на основе легкоплавких глинистых пород

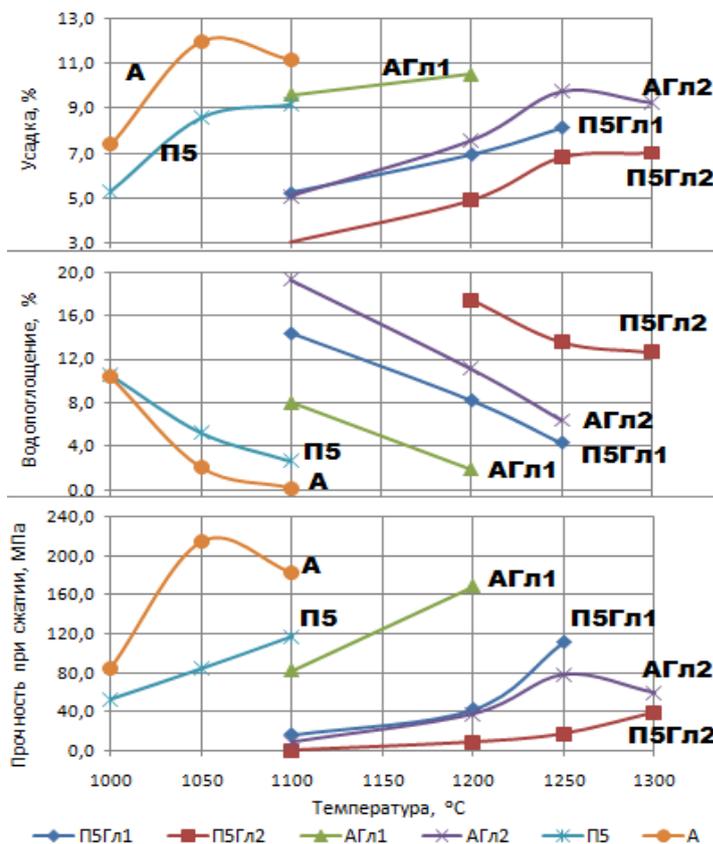


Рисунок 4.39 – Кривые спекания образцов из композиций пробы А и пробы П-5 с добавками технического глинозема

без добавок (рисунок 4.38, таблица 4.17), в муллит, что положительно скажется на прочностных характеристиках образцов.

Действие добавок технического глинозема оценивалось путем обжига образцов полусухого прессования в температурном интервале от 1100 до 1350 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. Полученные результаты приведены на рисунке 4.39.

Использование добавки технического глинозема в количестве 10% к пробе П-5 резко повышает

температуру спекания образцов с 1050 °С до 1250 °С без существенного улучшения прочностных свойств при указанных температурах. Дальнейшее увеличение количества добавки технического глинозема до 20% еще больше тормозит процесс спекания и обуславливает резкое снижения прочности образцов, обожженных вплоть до 1300 °С (не более 40 МПа).

Практически аналогичная зависимость прослеживается в случае опробования добавок технического глинозема на спекаемость пробы А первомайской глины.

Разуплотняющее действие добавки технического глинозема связано с недостаточной температурой обжига для его вступления в реакцию: при температурах до 1300 °С глинозем не реагирует с компонентами легкоплавкой эвтектики, а играет роль непластичной добавки, введение которой требует образования большого количества расплава для связывания непрореагировавших твердых частиц в процессе обжига. Обожженные образцы полусухого прессования имеют рыхлую структуру, характеризуются низкими показателями усадки и высокими показателями водопоглощения (рисунок 4.39).

Таким образом, применение технического глинозема в качестве упрочняющей добавки к легкоплавким глинам неперспективно и не представляет интереса с точки зрения ее дальнейшего опробования в технологии алюмосиликатных пропантов.

4.3 Выводы по главе 4

1. В качестве упрочняющей добавки к боровичско-любытинским каолинам из рассмотренных сырьевых материалов наибольший интерес представляют среднежелезистые бокситы как глиноземсодержащий компонент (с содержанием Al_2O_3 в прокаленном состоянии 60–77 мас.%), и высокожелезистые бокситы, как комплексное глиноземжелезистое сырье (с содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 в прокаленном состоянии 55–58 и 16–25 мас.% соответственно).

2. Добавка к боровичским каолинам среднежелезистых бокситов в количестве, обеспечивающем увеличение глиноземистого модуля Al_2O_3/SiO_2 до 1,2–

1,6, обеспечивает при температуре обжига 1500–1550 °С повышение прочности образцов полусухого прессования из данных композиций до 110–115 МПа.

3. Использование в качестве добавки к боровичским каолинам высокожелезистых бокситов в количестве, обеспечивающем увеличение глиноземистого модуля до 1,2–1,4, повышает при температуре обжига 1400–1450 °С прочность образцов полусухого прессования из данных композиций до 100–135 МПа.

4. Выявлено принципиальное влияние температуры предварительной подготовки каолинового сырья на процесс его спекания. В случае боровичско-любытинского каолина установлено, что при повышении температуры предварительной термообработки от 850 до 980 °С наблюдается увеличение прочности материала в спекающем обжиге при температуре 1400–1450 °С в 1,7 раза (с 48–52 до 80–89 МПа).

5. По характеру воздействия минерализующих добавок (в количестве 2–5 мас.%) на спекаемость боровичско-любытинского каолина их можно классифицировать как: а) упрочняющие добавки (оксиды MgO, Fe₂O₃), активирующие процесс спекания; б) разуплотняющие добавки (оксид MnO₂), снижающие прочность и степень уплотнения материала.

6. Установлена двойственная роль оксида железа на синтез муллита в алюмосиликатных композициях на основе глиносодержащего сырья, которая определяется соотношением содержания в их составе оксидов алюминия и железа Al₂O₃/Fe₂O₃ (алюможелезистый модуль): при Al₂O₃/Fe₂O₃ – 5–14 и Al₂O₃/Fe₂O₃ – 12–35 – формирование твердых растворов железа в муллите, образование железоалюмосиликатного расплава и перекристаллизация игольчатого муллита; при Al₂O₃/Fe₂O₃ – 18–35 – формирование твердых растворов железа в муллите.

7. В случае использования сухарного глинистого сырья для получения высокопрочных пропантов необходимо обеспечить полную диспергацию агрегатов из глинистых частиц с их высвобождением и переходом в свободное от цементирующего действия состояние. Этого позволяет достичь мокрый способ помола. Установлено, что в случае боровичско-любытинских каолинов использова-

ние мокрого помола позволяет повысить прочностные показатели образцов на 70–160 МПа.

8. Введение добавок диабазовой и гранитоидной пород в состав легкоплавких глин Первомайского месторождения в количестве 20–30 мас.% позволяет достичь максимальных прочностных показателей при температуре спекающего обжига 1050–1100 °С за счет повышения суммарного содержания кристаллической фазы в составе обожженного материала.

также относительно невысокого содержания оксида алюминия (не более 20%) теоретически представляют интерес для получения пропантов с насыпной массой не более $1,50 \text{ г/см}^3$.

При проектировании составов керамических масс для получения алюмосиликатных пропантов ориентировались на установленные физико-химические и технологические принципы активации процесса спекания композиций огнеупорного и легкоплавкого глиносодержащего сырья.

5.1 Исследование влияния температуры прокаливания исследуемых полусухарных каолинов на свойства пропантов на их основе

В соответствии с выдвинутыми предположениями, основные виды исследуемого огнеупорного глиносодержащего сырья (каолины Боровичско-Любытинского месторождения и бокситы Иксинского месторождения) в исходном состоянии (без введения добавок) были опробованы в технологии алюмосиликатных пропантов по традиционной схеме [8, 105, 106], включающей операции измельчения и брикетирования каолина, прокаливания полученных брикетов, помола термообработанного каолина до размера частиц менее 63 мкм , гранулирования с использованием водного раствора пластифицирующей добавки (карбоксиметилцеллюлозы) до насыпной плотности гранул в сухом состоянии $0,9\text{--}1,0 \text{ г/см}^3$, сушку гранул, промежуточный рассев, спекающий обжиг гранулированного материала, окончательный рассев пропантов на товарные фракции.

Первоначально в работе опробовались боровичско-любытинский каолин марки К-1, прошедший предварительный обжиг при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и измельченный сухим способом до полного прохода через сито 0063. На полученных из указанного сырья гранулах фракциями 16/20 (размер гранул от $1,25$ до $0,8 \text{ мм}$) и 20/40 (от $0,8$ до $0,4 \text{ мм}$) определялись их насыпная масса и прочность на сжатие. Прочность пропантов оценивалась по доле разрушенных гранул под давлением 52 МПа согласно ГОСТ Р 51761-2013 (таблица 5.1).

Полученные ранее результаты по влиянию температуры прокаливания каолина (при температурах $850\text{--}980 \text{ }^\circ\text{C}$) на упрочнение формованных изделий на его

основе в процессе спекающего обжига апробировался на гранулированном материале, полученном по традиционной технологии керамических пропантов (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Влияние температуры прокаливания каолина марки К-1 на свойства пропантов на его основе

Технологические параметры получения и свойства пропантов		Боровичско-любыйтинский каолин К-1	
способ измельчения прокаленного каолина		сухой помол в шаровой мельнице до размера менее 63 мкм	
температура обжига гранул, °С		1450	1500
давление разрушения гранул, МПа		52	52
<i>Свойства пропантов при температуре подготовки сырья 850 °С</i>			
насыпная плотность гранул фракции, г/см ³	16/20	1,59	1,62
	20/40	1,62	1,60
доля разрушенных гранул*, %	16/20	39,6	28,3
	20/40	24,2	22,8
<i>Свойства пропантов при температуре подготовки сырья 980 °С</i>			
насыпная плотность гранул фракции, г/см ³	16/20	1,62	-
	20/40	1,59	1,51
доля разрушенных гранул*, %	16/20	28,0	-
	20/40	23,0	21,3

* – здесь и далее: согласно ГОСТ Р 51761–2013 «Пропанты алюмосиликатные» при давлении 51,7 МПа доля разрушенных гранул фракции 16/20 не должна превышать 20%, для фракции 20/40 – не более 7%.

Из приведенных данных видно, что пропанты, полученные из боровичско-любыйтинского каолина, прокаленного при температуре 850 °С и измельченного сухим способом, даже при температуре спекающего обжига 1500 °С не достигают необходимых прочностных характеристик при давлении 52 МПа.

Повышение температуры прокаливания каолина с 850 до 980 °С обеспечивает некоторое улучшение прочностных свойств гранулированного материала после спекающего обжига как при температуре 1500 °С, так и при температуре 1450 °С. Как уже отмечалось ранее (рисунок 4.13), это связано с увеличением степени аморфизации структуры каолина при повышении температуры кальцинации, за счет чего возрастает поверхностная энергия частиц, которая является движущей силой процесса спекания. Однако прочность под давлением 52 МПа получаемых таким образом пропантов не соответствует требованиям ГОСТ Р 51761–2013.

Для доведения прочностных показателей алюмосиликатных пропантов на основе каолинов Боровичско-Любытинского месторождения до требуемого уровня необходимо продолжение исследований в направлении дальнейшей активизации процессов фазообразования и спекания алюмосиликатной керамики.

5.2 Разработка составов и технологических условий получения алюмосиликатных пропантов на основе полусухарных боровичско-любытинских каолинов

Как показали результаты исследования спекаемости и упрочнения структуры образцов полусухого прессования на основе боровичско-любытинских каолинов, в качестве упрочняющей добавки к исследуемым каолинам из рассмотренных сырьевых материалов наибольший интерес представляют среднежелезистые иксинские глинистые бокситы, как глиноземсодержащий компонент, и высокожелезистые тиманские глинистые бокситы, как комплексное глиноземжелезистое сырье (таблица 4.3, 4.8). Кроме того, упрочняющий эффект показали добавки оксидов-минерализаторов Fe_2O_3 и MgO (рисунок 4.18).

Зафиксированное влияние условий термоподготовки каолина и добавок глиноземистого сырья и оксидов-минерализаторов на интенсификацию процесса спекания образцов полусухого прессования опробовалось при получении пропантов на основе боровичских каолинов.

На практике с целью повышения прочности обожженного гранулированного материала на основе боровичского каолина использовались добавки:

- иксинского боксита марки И-2 в количестве, повышающем глиноземистый модуль сырьевой смеси ГМ до 1,4–4,7 (суммарное содержание Al_2O_3 – 54–73%; Fe_2O_3 – 1,7–3,6%);
- высокожелезистых тиманских бокситов марок Т-1 и Т-2 в количестве, повышающем глиноземистый модуль до 1,2–1,3 (суммарное содержание Al_2O_3 – 46,3–49,5 %; Fe_2O_3 – 7,0–9,3 %);
- минерализующих оксидных добавок (Fe_2O_3 , MgO) в количестве 2–5 мас. %.

Предварительное прокаливание исходного глиносодержащего сырья (каолина и бокситов) осуществлялась при температурах 850 и 980 °С. Спекующий обжиг гранулированного материала проводился в температурном интервале 1450–1550 °С.

5.2.1 Влияние добавок среднежелезистых иксинских бокситов на прочностные показатели пропантов на основе полусухарных боровичско-любытинских каолинов

С целью установления состава керамических масс на основе каолинов Боровичско-Любытинского месторождения с добавками среднежелезистых иксинских бокситов, обеспечивающих получение высокопрочных алюмосиликатных пропантов, количество вводимой добавки варьировалось для обеспечения глиноземистого модуля керамической массы от 1,4 до 4,7. В качестве глиноземсодержащей добавки рассматривался боксит марки И-2, показавший наибольшее упрочняющее действие на образцах полусухого прессования (таблица 4.3).

Прокаленные при 980 °С каолин и боксит измельчались отдельно сухим способом. Спекующий обжиг гранулированного материала проводили в интервале температур 1450–1550 °С. Полученные результаты представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Свойства пропантов на основе композиций боровичского каолина марки К-1 с добавками иксинского боксита марки И-2, измельченных сухим способом (разрушающее давление – 52 МПа)

Каолин	Боксит	Глиноземистый модуль Al_2O_3 / SiO_2	Температура термopодготовки сырья, °С	Температура обжига гранул, °С	Фракция	Насыпная плотность, г/см ³	Доля разрушенных гранул*, %
К-1	-	0,9	980	1450	20/40	1,59	23,0
К-1	И-2	1,4	980	1500	16/20	1,59	26,0
					20/40	1,60	16,2
К-1	И-2	1,4	980	1550	20/40	1,58	13,8
К-1	И-2	4,7	980	1500	16/20	1,83	13,4

Приведенные данные свидетельствуют о том, что введение добавки среднежелезистых бокситов Иксинского месторождения позволяет получить алюмосиликатные пропанты на основе боровичско-любытинских каолинов, вы-

держивающие давление 52 МПа, лишь из каолино-бокситовых смесей с глиноземистым модулем более 4,7 (содержание Al_2O_3 – 73,7 мас.%). Введение меньшего количества боксита не обеспечивает необходимой механической прочности гранулированного материала. Поэтому для повышения прочности пропантов на основе боровичского каолина было решено использовать введение комплексных добавок среднежелезистого боксита марки И-2 и оксида-минерализатора Fe_2O_3 , который ранее зарекомендовал себя как наиболее эффективная упрочняющая добавка (рисунок 4.18). Полученные результаты приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Свойства пропантов на основе композиций каолина К-1 с комплексной добавкой боксита И-2 и Fe_2O_3 (разрушающее давление – 52 МПа)

Шифр массы	Добавка Fe_2O_3 , %	Глиноземистый модуль Al_2O_3/SiO_2	Температура, °С		Фракция	Насыпная плотность, г/см ³	Доля разрушенных гранул*, %
			прокаливания сырья	обжига гранул			
К1И2-5	5	1,9	980	1550	20/40	1,57	16,62
К1И2-6	5	2,3	980	1550	16/20	1,64	22,42

Таким образом, введение добавок среднежелезистого боксита марки И-2 в количестве, повышающем глиноземистый модуль каолино-бокситовых композиций до 1,9–2,3 (суммарное содержание Al_2O_3 – 60,6–63,8 %; Fe_2O_3 – 2,3–2,6 %), и оксида-минерализатора Fe_2O_3 в количестве 5 мас.%, не обеспечивают повышение прочности пропантов на основе боровичского каолина марки К-1 до требований ГОСТ Р 51761–2013, что можно связать с недостаточной степенью дезагрегации прокаленного каолина, измельченного сухим способом.

5.2.2 Влияние добавок высокожелезистых бокситов на механические свойства пропантов на основе полусухарных каолинов

Как уже отмечалось ранее, в качестве упрочняющей добавки к боровичско-любытинским каолинам представляют интерес использование высокожелезистых тиманских глинистых бокситов, как комплексного глиноземжелезистого сырья.

С целью повышения прочности обожженного гранулированного материала на основе боровичского каолина использовались добавки высокожелезистых ти-

манских бокситов (Т-1 и Т-2) в количестве, обеспечивающем увеличение глиноземистого модуля до 1,2–1,3 и суммарного содержания Fe_2O_3 до 7,0–9,3 мас. %.

Термоподготовка исходного глиносодержащего сырья (каолина и бокситов) осуществлялась при температурах 850, 900 и 980 °С, прокаленное сырье измельчалось сухим способом в шаровой мельнице, спекающий обжиг гранулированного материала проводился в температурном интервале 1400–1450 °С. Полученные данные приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Свойства пропантов фракцией 20/40 на основе композиций боровичского каолина с добавками высокожелезистых бокситов, обожженных при 1400–1450 °С (разрушающее давление – 52 МПа)

Каолин	Характеристика смеси			Температура, °С			Свойства пропантов	
				подготовки сырья		обжига гранул	насыпная плотность, г/см ³	доля разрушенных гранул*, %
	ГМ (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)	содержание, %		каолина	боксита			
			Al ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃		
добавка боксита Т-1								
К-1	1,3	49,4	8,3	850	850	1400	1,58	20,1
				980	900	1450	1,54	16,8
К-2	1,2	46,3	9,3	850	850	1400	1,54	15,2
добавка боксита Т-2								
К-1	1,3	49,5	7,0	850	850	1400	1,56	20,7
				980	900	1450	1,64	17,6
К-2	1,2	46,7	7,9	850	850	1400	1,52	17,2

Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от температурных условий подготовки сырья (850, 900 и 980 °С) и спекающего обжига (1400–1450 °С) добавка высокожелезистых бокситов не обеспечивает получение пропантов на основе боровичских каолинов с прочностью при давлении разрушения 52 МПа, отвечающей требованиям ГОСТ Р 51761–2013. Дальнейшее повышение температуры обжига гранул выше 1500 °С нецелесообразно из экономических соображений.

5.2.3 Влияние мокрого помола прокаленного полусухарного каолина на прочностные характеристики гранулированного материала

Ранее было доказано, что наряду с разупрочняющими процессами кристаллизации другой причиной низкой прочности образцов на основе боровичско-

любытинских каолинов является их природная сухарность. Поскольку для сухарного глинистого сырья характерно формирование фрагментарной (неоднородной) структуры после обжига, обуславливающей относительно невысокие прочностные характеристики (рисунок 4.15), в работе рассматривалась возможность перехода от традиционной технологической схемы производства пропантов, включающей стадию «сухого» помола сырьевых компонентов к технологической схеме, в которой помол термообработанного полусухарного боровичского каолина производится по «мокрому» способу (рисунок 5.2).

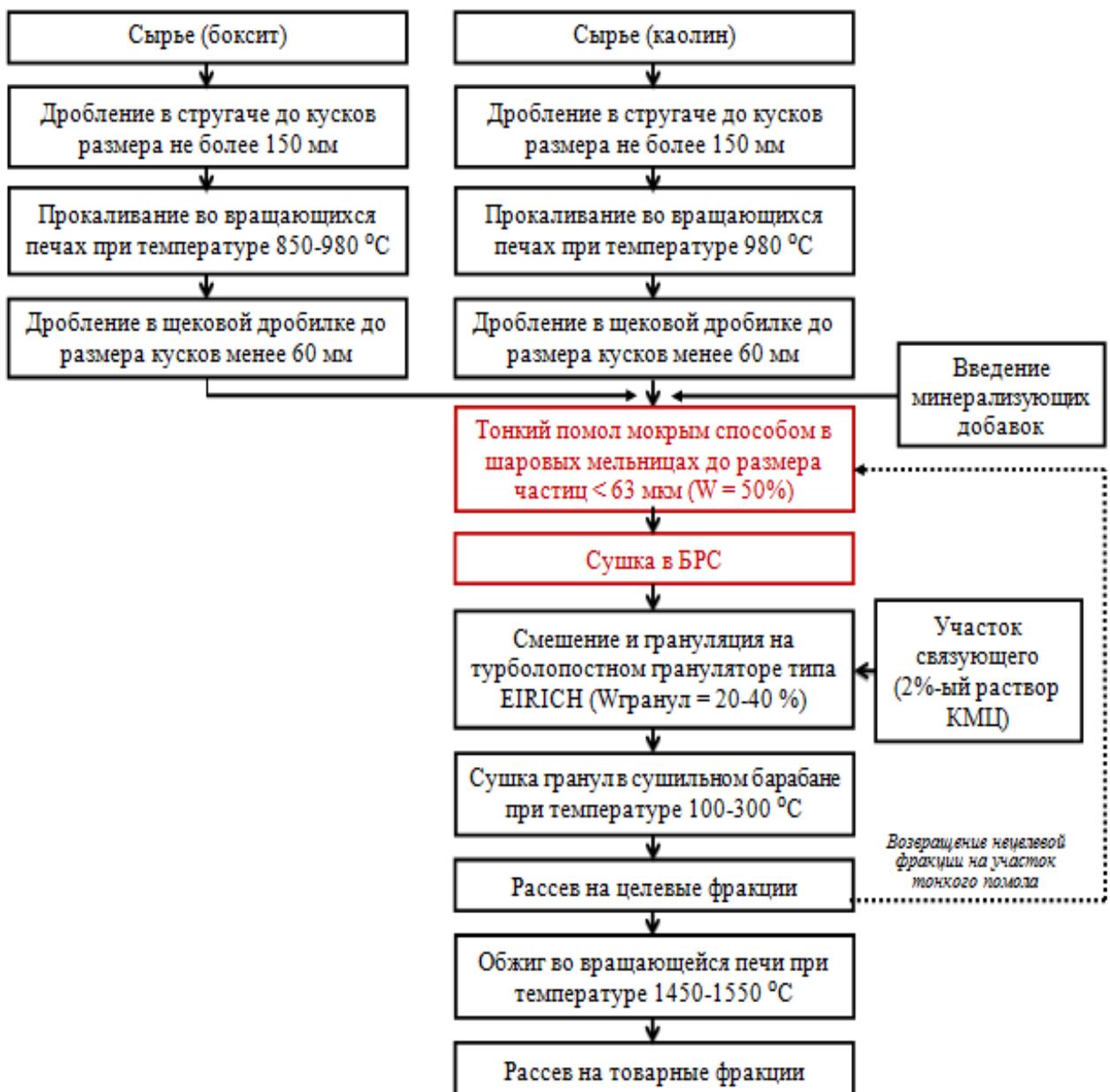


Рисунок 5.2 – Технологическая схема производства пропантов на основе каолина по «мокрой» схеме подготовки сырьевых компонентов

В качестве добавок, активирующих процессы спекания керамического материала и образования муллита, были выбраны положительно зарекомендовавшие себя ранее среднежелезистый боксит Иксинского месторождения марки И-2, высокожелезистый боксит Тиманского месторождения марки Т-1 и добавка оксидо-минерализатора MgO.

Термоподготовка исходного глиносодержащего сырья (каолина и бокситов) осуществлялась при температурах 980 и 900–980 °С соответственно, спекающий обжиг гранулированного материала проводился при температуре 1450 °С в случае использования в качестве добавок высокожелезистых бокситов Тиманского месторождения и при 1500–1550 °С – в случае использования в качестве добавок оксидов-минерализаторов и среднежелезистых иксинских бокситов. Полученные данные представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Свойства пропантов фракцией 20/40 на основе композиций боровичского каолина К-1 с добавками средне – и высокожелезистых бокситов, 2% MgO (разрушающее давление – 52 МПа)

Шифр и состав смеси	Характеристика смеси			Температура, %			Свойства пропантов	
				подготовки сырья		обжига гранул	насып. плотность, г/см ³	доля разрушенных гранул*, %
	ГМ (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)	содержание, %		каолина	бокситов			
К-1	0,9	45,3	0,9	980	-	1500	1,55	15,0
с добавкой 2% MgO								
К-1	0,9	45,3	0,9	980	-	1500	1,49	18,8
с добавкой среднежелезистого боксита								
К1И2-3	1,4	54,3	1,7	980	980	1500	1,65	5,9
К1И2-5	1,9	60,6	2,3	980	980	1500	1,60	6,5
К1И2-9	4,7	73,7	3,6	980	980	1500	1,71	10,1
						1550	1,73	6,3
с добавкой высокожелезистого боксита								
К1Т1-3	1,3	49,4	8,3	980	900	1450	1,61	14,2

Таким образом, измельчение полусухарного боровичского каолина «мокрым» способом и использование в качестве добавки боксита Иксинского месторождения И-2 в количестве, обеспечивающем повышение глиноземистого модуля до 1,4–1,9 (содержание Al₂O₃ 54,3–60,6 мас.%), позволяет получить алюмосили-

катные пропанты, отвечающие требованиям ГОСТ Р 51761–2013: доля разрушенных гранул фракции 20/40 при разрушающем давлении 52 МПа не превышает 7%. При этом данный результат достигается при температуре спекающего обжига 1500 °С, в то время как при использовании «сухого» способа помола положительный результат не достигался при обжиге пропантов даже при 1550 °С. Такой результат связан с достижением в процессе мокрого помола прокаленного полусухарного каолина полной дезагрегации сцементированных частиц, что приводит к формированию однородной структуры спеченного материала в гранулированном состоянии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае использования полусухарных каолинов как основного сырья для получения пропантов целесообразно изменение схемы подготовки каолина путем перехода на мокрый способ помола прокаленного каолина с последующим обезвоживанием шликера в башенных распылительных сушилах, что позволит получить стабильный по составу, строению и свойствам сырьевой компонент для последующего его использования в технологии алюмосиликатных пропантов [153].

5.3 Опробование легкоплавкого глинистого сырья в технологии алюмосиликатных пропантов

Полученные результаты по влиянию температуры обжига, а также вида и количества введенной добавки (гранитоида, диабаз и технического глинозема) на процесс упрочнения (спекания) изделий полусухого прессования на основе легкоплавких глин Первомайского месторождения Красноярского края апробировались на гранулированном материале, полученном по технологии керамических пропантов.

Как уже отмечалось ранее в технологии алюмосиликатных пропантов на основе каолинов и огнеупорных глин предварительный обжиг исходного глинистого сырья чаще всего рекомендуется проводить при температурах 700–900 °С [37, 115-117]. Поскольку в качестве глинистого сырья в данной работе использовались не только каолины, но и легкоплавкие глины, температура их прокалива-

ния, обеспечивающая полную дегидратацию, согласно данным термических исследований (рисунок 3.25, 3.26), была выбрана на уровне 750 °С.

С целью доказательства необходимости предварительного обжига глинистого сырья параллельно с традиционной схемой получения пропантов, включающей обязательное прокалывание глины, проводились исследования процессов получения пропантов на непрокаленном глинистом сырье.

Спекающий обжиг гранул проводился при температурах 1100–1150 °С. На полученных из указанного сырья гранулах фракциями 16/20 и 20/40 определялись их насыпная масса и прочность на сжатие при разрушающем давлении 34,5 МПа (таблица 5.6).

Ввиду отсутствия ГОСТ РФ на алюмосиликатные пропанты на основе легкоплавкого глинистого сырья (с массовой долей Al_2O_3 менее 50%) при оценке качества получаемых пропантов ориентировались на требования API (American Petroleum Institute), согласно которым доля разрушенных гранул пропантов фракции 16/20 должна быть не более 25%, фракции 20/40 – не более 10% независимо от давления разрушения.

Таблица 5.6 – Влияние предварительного обжига глинистого сырья и температуры обжига гранул на свойства керамических пропантов (разрушающее давление 34,5 МПа (5000 psi))

гли-на	Характеристика смеси			Температура, %		Фрак-ция, меш	Свойства пропантов	
	ГМ (Al_2O_3 / SiO_2)	содержание, %		подго-товки глины, °С	обжига гранул		насыпная плот-ность, г/см ³	доля раз-рушенных гранул, %
		Al_2O_3	Сумма R_2O					
проба П-5								
П-5	0,2	15,69	3,19	сырая	1100	16/20	1,25	53,2
						20/40	1,26	32,0
	0,2	16,97	3,45	750	1100	16/20	1,31	38,8
						20/40	1,44	11,3
					1150	16/20	1,11	58,8
						20/40	1,16	41,8
проба А								
А	0,3	18,00	3,54	сырая	1100	16/20	1,26	47,8
						20/40	1,35	22,5
	0,3	19,41	3,82	750	1100	16/20	1,27	41,0
						20/40	1,32	11,4
					1150	16/20	1,15	59,0
						20/40	1,20	35,9

Полученные данные свидетельствуют о том, что ни одна из исследуемых глинистых пород в исходном состоянии (без добавок) при температурах обжига 1100–1150 °С не обеспечивает получение пропантов надлежащего качества. Это связано с особенностями химико-минералогического состава данных глинистых пород (таблица 3.11, рисунок 3.23, 3.24), которые обеспечивают резкое возрастание количества расплава при повышении температуры обжига от 1050 до 1100 °С (таблица 4.17), затвердевающего в продуктах обжига в виде малопрочной стеклофазы.

Оценка целесообразности использования предварительного обжига глинистого сырья показала, что при использовании легкоплавких глин в технологии керамических пропантов их прокаливанию обеспечивает повышение прочности гранулированного материала в 2–3 раза при температуре обжига 1100 °С. Повышение температуры обжига до 1150 °С приводит к пережогу, о чем свидетельствует оплавление поверхности гранул и их частичное слипание между собой. Пережог влечет за собой резкое падение прочностных характеристик пропантов из-за повышенного содержания стеклофазы в продуктах обжига.

Таким образом, с целью получения пропантов из исследуемых глинистых сырьевых материалов, отвечающих требованиям по функциональным свойствам, необходимо введение упрочняющих добавок.

5.3.1 Влияние добавок гранитоидной и диабазовой пород на процесс упрочнения керамических пропантов на основе легкоплавких глин

С целью повышения прочности обожженного гранулированного материала на основе первомайских глин использовались ранее опробованные на образцах полусухого прессования добавки гранитоидной и диабазовой пород. Дополнительно к каменистым добавкам опробовалось использование добавки технического глинозема.

На первом этапе глинистое сырье использовалось как в необожженном состоянии, так и предварительно термообработанное при температуре 750 °С. После прокаливания первомайские глины тонко измельчались в шаровой мельнице су-

хим способом до полного прохода через сито 0063. Гранитоидная и диабазовая породы также подвергались тонкому измельчению до размера частиц менее 0,063 мм.

В качестве связующего вещества использовался 4%-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Спекующий обжиг гранул проводился при ранее выбранных по результатам испытаний образцов полусухого прессования температурах 1050–1100 °С (таблица 4.13). Полученные результаты представлены в таблицах 5.7 и 5.8.

Таблица 5.7 – Влияние предварительного обжига глинистого сырья и вида добавок на свойства керамических пропантов на основе *пробы А* (разрушающее давление 34,5 МПа (5000 psi))

Шифр состава	Хим. сост.		Температура, °С		Фракция	Насыпная плотность, г/см ³	Доля разрушенных гранул, %
	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Сумма R ₂ O, %	прокаливания глины	обжига гранул			
глина без добавок							
A-0	0,3	3,82	-	1100	16/20	1,26	47,8
					20/40	1,35	22,5
A-0			750	1100	16/20	1,27	41,0
					20/40	1,32	11,4
	750	1150	16/20	1,15	59,0		
			20/40	1,20	35,9		
с добавкой гранитоидной породы							
АГ-2	0,3	4,41	-	1050	16/20	1,40	41,5
					20/40	1,43	18,4
АГ-2			750	1050	16/20	1,40	24,3
					20/40	1,42	9,6
АГ-3	0,3	4,71	750	1050	16/20	1,45	22,4
					20/40	1,43	9,10
АГ-5	0,2	5,31	750	1050	16/20	1,46	20,1
					20/40	1,45	5,8
				1100	16/20	1,39	14,2
					20/40	1,43	6,3
с добавкой диабазовой породы							
АД-2	0,3	3,61	-	1100 (пережог)	16/20	1,31	47,4
					20/40	1,30	27,7
АД-2			750	1050	16/20	1,32	26,9
					20/40	1,40	12,8
АД-3	0,3	3,51	750	1050	16/20	1,44	28,2
					20/40	1,44	12,1
АД-5	0,3	3,30	750	1050	16/20	1,40	23,8
					20/40	1,38	9,8
АД-7	0,3	3,09	750	1100	16/20	1,43	23,2
					20/40	1,44	9,9
с комплексной добавкой диабазовой породы и технического глинозема							
АД-2-Гл-1	0,4	3,23	750	1100	16/20	1,39	28,7
					20/40	1,49	10,9

Таблица 5.8 – Влияние предварительного обжига глинистого сырья и вида добавок на свойства керамических пропантов на основе *пробы П-5* (разрушающее давление 34,5 МПа – 5000 psi)

Шифр состава	Хим. состав		Температура, °С		Фракция	Насыпная плотность, г/см ³	Доля разрушенных гранул, %
			прокаливания глины	обжига гранул			
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Сумма R ₂ O, %						
глина без добавок							
П5-0	0,2	3,45	-	1100	16/20	1,25	53,2
					20/40	1,26	32,0
750			1100	16/20	1,31	38,8	
				20/40	1,44	11,3	
750			1150	16/20	1,11	58,8	
				20/40	1,16	41,8	
добавка гранитоидной породы							
П5Г-2	0,2	4,12	-	1100	16/20	1,26	59,4
					20/40	1,36	27,5
750			1100	16/20	1,40	26,0	
				20/40	1,34	13,8	
добавка диабазовой породы							
П5Д-2	0,2	3,32	-	1100	16/20	пережог	
					20/40		
750			1050	16/20	1,40	31,4	
				20/40	1,38	12,2	

Полученные результаты еще раз свидетельствуют о том, что процедура предварительного обжига исследуемых глинистых пород является целесообразной, так как прочность пропантов на основе прокаленных глин Первомайского месторождения в среднем в 1,4–3 раза выше, чем у расклинивающего агента на основе сырых глин.

Сопоставительный анализ влияния вида добавок каменистых пород на прочностные свойства гранулированного материала свидетельствует в пользу выбора гранитоидной породы. Так при температуре спекающего обжига 1050 °С гранулы из первомайской глины (проба А), прокаленной при температуре 750 °С, с добавкой гранитоида, обеспечивающей значение ГМ на уровне 0,2–0,3 и повышающей суммарное содержание щелочных оксидов до 4,41–5,31 мас.%, обладают прочностными характеристиками удовлетворяющими требования API (American Petroleum Institute). Повышение температуры спекающего обжига гранул состава АГ-5 (ГМ – 0,3, сумма R₂O – 5,3 мас.%) до 1100 °С обеспечивает получение про-

пантов с еще более высокими характеристиками: насыпная плотность гранул 1,39–1,43 г/см³, доля разрушенных гранул фракцией 16/20 – 14,2%; фракцией 20/40 – 6,3% при разрушающем давлении 34,5 МПа (таблица 5.7).

Введение в состав аргиллитовой глины комплексной добавки диабазовой породы и технического глинозема в количестве, обеспечивающем повышение ГМ до 0,4, не позволяет получить пропанты надлежащей прочности. Данное явление связано с недостаточной для вступления в реакцию технического глинозема температурой обжига гранулированного материала. Но дальнейшее повышение температуры обжига опасно пережогом материала и образованием спеков в печи.

В случае использования в качестве упрочняющей добавки диабазовой породы Назаровского месторождения требуемая прочность гранулированного материала на основе аргиллитовой глины достигается лишь при введении 50–70% дибаза (таблица 5.7).

Введение добавок гранитоида и диабазы в состав объединенной пробы глины Первомайского месторождения (П-5) не обеспечивает получение пропантов, удовлетворяющих требованиям API. Это, в первую очередь, можно связать с наличием в обожженных материалах большого количества кварца (рисунок 4.38), что отрицательно сказывается на прочностных характеристиках гранулированного материала.

С учетом выявленных закономерностей предложена технологическая схема производства пропантов на основе легкоплавкого глинистого сырья (рисунок 5.3).

Данная схема предполагает отдельный сухой помол каменистых добавок и глинистого сырья, прошедшего предварительный обжиг при температуре 750 °С, с последующим их смешением и грануляцией в тарельчатом грануляторе, сушкой гранул и обжигом во вращающейся печи при температуре от 1050 до 1100 °С (рисунок 5.3).

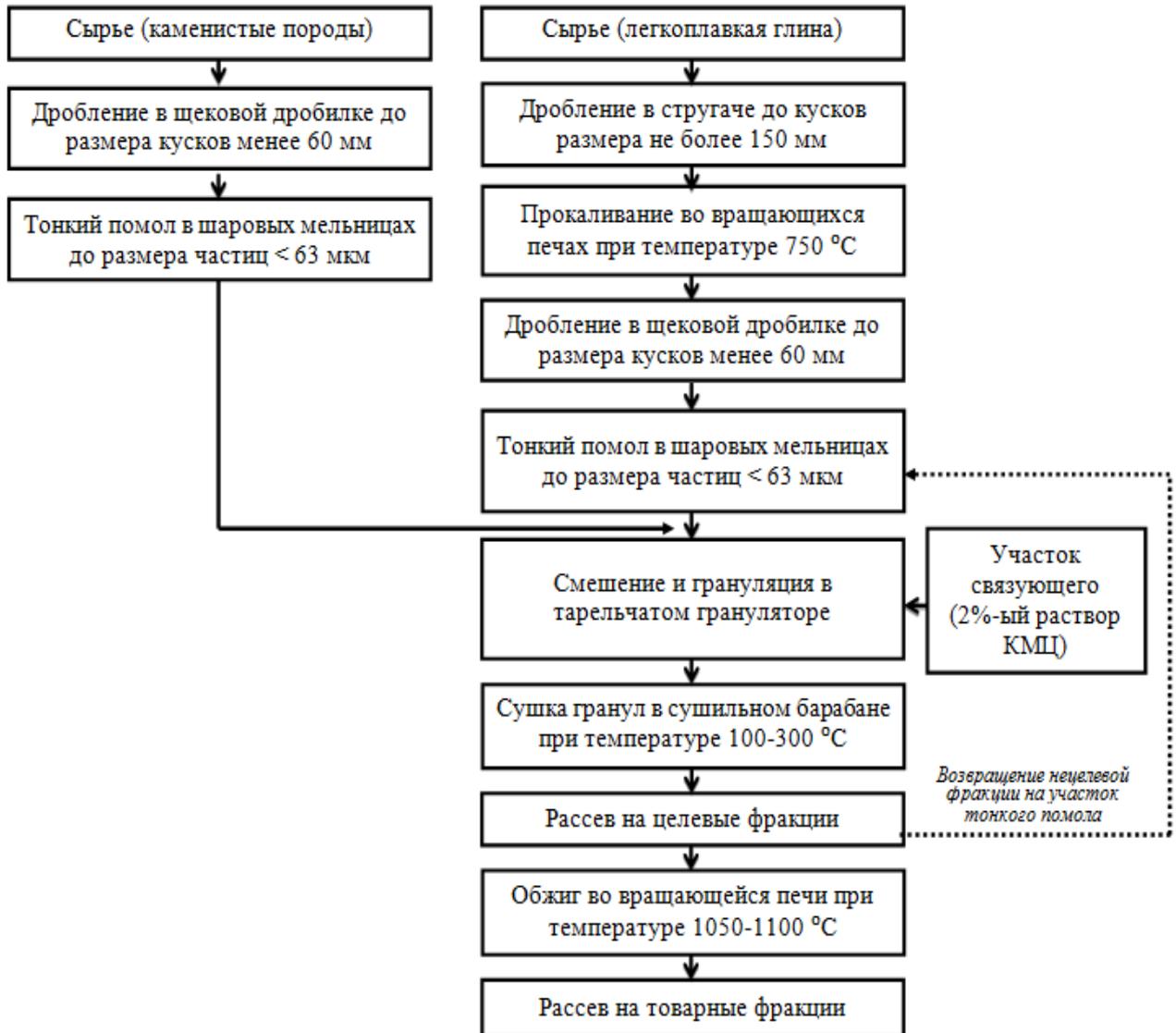


Рисунок 5.3 – Технологическая схема получения пропантов по способу отдельной подготовки (помола) глины и добавок диабазовой и гранитоидной пород

Полученные результаты по разработке составов и технологических режимов получения керамических пропантов на основе легкоплавкого глинистого сырья с добавкам гранитоидной и диабазовой пород по технологии отдельной подготовки глины и добавок подтвердились при опытно-промышленном опробовании. В условиях действующего производства ООО «Красноярский завод пропантов» из комбинаций легкоплавкой глины с диабазовыми и гранитоидными породами в количестве 20–70% получены алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,39–1,46 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 34,5 МПа (5000 psi) (Приложение А).

Одной из причин такой относительно невысокой прочности полученных пропантов может являться недостаточная степень гомогенизации шихты при раздельном помоле прокаленной глины и добавок диабазовой или гранитоидной пород, обуславливающая неоднородность микроструктуры пропантов.

В связи с чем на втором этапе были проведены исследования по опробованию технологии совместного тонкого помола сухим способом прокаленной глины и каменистых добавок для получения керамических пропантов. Все другие технологические параметры оставались неизменными (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Свойства керамических пропантов на основе пробы А с добавками гранитоидной и диабазовой пород по способу совместного помола сырьевых компонентов (разрушающее давление 52 МПа (7500 psi))

Шифр состава	Хим. сост.		Температура, °С		Фракция	Насыпная плотность, г/см ³	Доля разрушенных гранул, %
	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Сумма R ₂ O, %	прокаливания глины	обжига гранул			
с добавкой гранитоидной породы							
АГ-3	0,3	4,7	750	1050	16/20	1,40	23,8
					20/40	1,42	9,0
АГ-5	0,2	5,3	750	1050	16/20	1,43	22,6
					20/40	1,44	8,8
с добавкой диабазовой породы							
АД-5	0,3	3,3	750	1050	16/20	1,41	24,2
					20/40	1,42	9,5
АД-7	0,3	3,1	750	1100	16/20	1,45	23,2
					20/40	1,44	9,1

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование добавок гранитоидных и диабазовых пород в количестве 20–70% к легкоплавким глинам позволяет получить при пониженных температурах обжига (1050–1100 °С) алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,39–1,46 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 34,5–52 МПа в зависимости от способа подготовки керамической шихты.

В случае пропантов на основе огнеупорного глиносодержащего сырья проведенные исследования показали, что использование добавок среднежелезистых бокситов (с содержанием Fe₂O₃ до 10%) в алюмосиликатных композициях с глиноземистым модулем 1,4–1,9 на основе термообработанного полусухарного као-

лина, измельченного мокрым способом, позволяет получить при температуре 1500 °С алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,62–1,65 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 52 МПа (7500 psi).

5.4 Выводы по главе 5

1. В случае использования полусухарных каолинов как основного сырья для получения пропантов целесообразно изменение схемы подготовки каолина путем перехода на мокрый способ помола прокаленного каолина с последующим обезвоживаем шликера в башенных распылительных сушилах.

2. Измельчение полусухарного боровичского каолина «мокрым» способом и использование в качестве добавки боксита Иксинского месторождения И-2 в количестве, обеспечивающем повышение глиноземистого модуля до 1,4–1,9 (содержание Al₂O₃ 54,3–60,6 мас.%), позволяет получить алюмосиликатные пропанты, отвечающие требованиям ГОСТ Р 51761–2013: доля разрушенных гранул фракции 20/40 при разрушающем давлении 52 МПа не превышает 7%.

3. Доказана целесообразность проведения процедуры предварительного обжига легкоплавких глинистых пород при использовании их в технологии алюмосиликатных пропантов. Выявлено, что прочность расклинивающего агента на основе прокаленных глин Первомайского месторождения в среднем в 1,4–3 раза выше, чем у пропантов на основе сырых глин.

4. С точки зрения использования в качестве упрочняющих добавок в композициях с легкоплавким глинистым сырьем из рассмотренных каменистых добавок (гранитоидной породы и диабазовой породы) наибольший практический интерес представляет гранитоидная порода. При температуре спекающего обжига 1050 °С гранулы из первомайской глины (проба А), прокаленной при температуре 750 °С, с добавкой гранитоида, обеспечивающей значение ГМ на уровне 0,2–0,3 и суммарное содержание щелочных оксидов до 4,4–5,3 мас.%, обладают прочностными характеристиками удовлетворяющими требования API (American Petroleum Institute). Повышение температуры спекающего обжига гранул состава АГ-5 (ГМ

– 0,3, сумма R_2O – 5,3 мас.%) до 1100 °С обеспечивает получение пропантов с еще более высокими характеристиками.

5. Спекорящий обжиг при температуре 1050–1100 °С гранулированного материала из композиции легкоплавкой глины, прокаленной при температуре 750 °С, с добавкой 20–50% гранитоида или 50–70% диабазовой породы обеспечивает получение облегченных пропантов с плотностью 1,39–1,46 г/см³, выдерживающих разрушающие давления до 34,5 МПа (при отдельной подготовке сырья)– 52 МПа (при совместном помоле прокаленной глины и добавок).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы и предложены технологические режимы получения среднеплотных алюмосиликатных пропантов на основе композиций огнеупорного глинистого сырья (каолинов) со среднежелезистыми бокситами. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения облегченных алюмосиликатных пропантов на основе легкоплавких глин. Разработанная технология алюмосиликатных пропантов на основе композиций легкоплавкого глинистого сырья с добавками диабазовой и гранитоидной пород прошла промышленную апробацию на ООО «Красноярский завод пропантов», г. Ачинск, Красноярского края.

ВЫВОДЫ

1. Физико-механические свойства гранулированной алюмосиликатной керамики (пропантов) определяются компонентным составом керамической массы, условиями предварительной подготовки сырья, степенью уплотнения гранулы на стадии формования и в спекающем обжиге, фазовым составом (соотношением между кристаллической и аморфно-стекловидной фазами), содержанием муллита и его структурно-морфологическим состоянием.

2. Действие добавок среднежелезистых глинистых бокситов (с содержанием Fe_2O_3 до 10%) к боровичскому каолину определяется содержанием добавки и температурой обжига образцов. При температуре обжига 1450–1550 °С в композициях с глиноземистым модулем от 0,9 до 1,1 (содержание Al_2O_3 – 44–48%, Fe_2O_3 – 1,5–4%) добавки среднежелезистых бокситов оказывают спекающе-упрочняющее действие за счет флюсующего действия оксида железа, вносимого с бокситом. Повышение прочности образцов из композиций с глиноземистым модулем от 1,2 до 1,9 (содержание Al_2O_3 – 50–60%, Fe_2O_3 – 1,5–3%) от 40–80 МПа (без добавок) до 90–120 МПа обусловлено увеличением суммарного содержания кристаллической фазы путем связывания свободного кремнезема оксидом алюминия, вносимым с бокситом, во вторичный муллит.

3. Добавки высокожелезистых бокситов (с содержанием Fe_2O_3 – 15–25%) к каолину в композициях с глиноземистым модулем от 1,0 до 1,4 (суммарное содержание Al_2O_3 – 45–50%, Fe_2O_3 – 3,4–9,3%) при температурах 1400–1450 °С выполняют функции спекающего компонента за счет интенсификации процесса образования железоалюмосиликатного расплава, обуславливая повышение прочности образцов полусухого прессования до 85–135 МПа.

4. Процесс спекания сухарного глинистого сырья зависит от температуры его предварительного прокаливания, способа помола после термообработки и использования минерализующих добавок. В случае боровичского каолина предварительное прокаливание каолина при 850 °С, 900 °С и 980 °С и его последующее измельчение обуславливают увеличение прочности материала в спекающем

обжиге при температуре 1400–1450 °С в 1,7 раза (с 48–52 МПа (при температуре прокаливания 850 °С) до 80–89 МПа (при температуре прокаливания 980 °С) на основе каолина, измельченного сухим способом) и в 2–5 раз (до 115–160 МПа (при температуре прокаливания 980 °С) и 200–250 МПа (при температуре прокаливания 900 °С) на основе каолина, измельченного мокрым способом) за счет равномерного спекания и формирования однородной микроструктуры спеченного материала.

5. Добавки среднежелезистых бокситов (с содержанием Fe_2O_3 до 10%) в количествах, обеспечивающих глиноземистый модуль 1,4–1,9 (содержание Al_2O_3 –54,3–60,6 мас.%) алюмосиликатных композиций на основе прокаленного при 980 °С полусухарного каолина, измельченного мокрым способом, позволяют получать при температуре 1500 °С среднеплотные алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,60–1,65 г/см³, способные выдерживать давления сжатия до 52 МПа (7500 psi).

6. Композиции легкоплавких глин с гранитоидными и диабазовыми породами в количестве 20–70% позволяют получать при пониженных температурах обжига (1050–1100 °С) облегченные алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,39–1,46 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 34,5–52 МПа (5000–7500 psi). Упрочняющее действие диабазовой и гранитоидной пород обусловлено увеличением суммарного содержания кристаллической фазы при температуре 1050–1100 °С (интенсификацией синтеза муллита и кристаллизацией из расплава кристобалита).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вассоевич, Н.Б. Происхождение нефти / Н.Б. Вассоевич // Вестник МГУ Серия 4. Геология. – 1975. – № 6. – С. 26–37.
2. Бурштар, М.С. Основы теории формирования залежей нефти и газа / М.С. Бурштар. – М.: Недра, 1973. – 256 с.
3. Жданов, С.А. Опыт применения методов увеличения нефтеотдачи пластов в России / С.А. Жданов // Нефтяное хозяйство. – 2008. – №1. – С. 58.
4. Гиматудинов, Ш.К. Справочная книга по добыче нефти / Ш. К. Гиматудинов. – М.: Недра, 1974. – 704 с.
5. Кудряшов, С.И. Гидроразрыв пласта как способ разработки низкопроницаемых коллекторов / С.И. Кудряшов, С.И. Бачин, И.С. Афанасьев, А.Р. Латынов, А.В. Свешников, Т.С. Усманов, А.Г. Пасынков, А.Н. Никитин // Нефтяное хозяйство. – 2005. – №3. – С.80
6. Международный стандарт ISO 13053-2:2006. Нефтяная и газовая промышленность. Растворы и материалы для вскрытия продуктивных пластов. Часть 2. Измерение свойств пропантов, используемых при операциях гидроразрыва пласта и установки гравийного фильтра, 2006. – 28 с.
7. Feng Liang. A comprehensive review on proppant technologies / Feng Liang, Mohammed Sayed, Ghaithan A. Al-Muntasheri, Frank F. Chang, Leiming Li. // Petroleum. – 2016. – №2. – P. 26-39.
8. Решетова, А.А. Керамические пропанты на основе природного алюмосиликатного сырья: автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.17.11 / Решетова Антонина Александровна. – Томск, 2009. – 20 с.
9. McDaniel, G. Changing the Shape of Fracturing: New Proppant Improves Fracture Conductivity / G. McDaniel, J. Abbott, F. Mueller, A. Mokhtar, S. Pavlova, O. Neuvonen, T. Parias, J.A. Alary.// Proceedings–SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – 2010. – V.6. – P. 4764-4784.
10. Patent № 8562900 B2 USA, Int.Cl. B28B 3/20. Method of Manufacturing and Using Rod-Shaped Proppants and Anti-Flowback Additives / J.A. Alary, T. Parias. Appl. №.: 11/624,057. Data of Patent 22.10.2013. – 14 p.

11. Edelman, J. Rod-shaped Proppant Provides Superior Proppant Flowback Control in the Egyptian Eastern Desert / J. Edelman, K. Maghrabia, M. Semary, A. Mathur, A.S. Zaki, J.M. Bernechea // Society of Petroleum Engineers–SPE Middle East Unconventional Gas Conference and Exhibition 2013, Unconventional and Tight Gas: Bridging the Gaps for Sustainable Economic Development. – 2013. – P. 659-665.

12. Пат. 2448142 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64. Пропранты и добавки от обратного выноса, сделанные из силлиманитовых минералов, способы получения и способы применения / УИНДЕБАНК Марк (GB), ХАРТ Джеррод (GB), АЛАРИ Жан Андре (FR); заявитель и патентообладатель ИМЕРИС (FR). – № 2010111727/03; заявл. 12.08.2008; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11. – 28 с.

13. Economides, M.J. Reservoir Stimulation / M.J. Economides, K.G. Nolte. – Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632. – 1989. – 430 p.

14. ГОСТ Р 51761 – 2013. Пропранты алюмосиликатные. Технические условия. – Взамен ГОСТ Р 51761 – 2005; введ. 2014 – 06 – 01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 25 с.

15. Schmidt D. P. Performance of Mixed Proppant Sizes / D. Schmidt, P.E. Rankin, B. Williams, T. Palisch, J. Kullman // Society of Petroleum Engineers–SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference 2014. – 2014. – P. 658-667.

16. Hu K. Proppants Selection Based on Field Case Studies of Well Production Performance in the Bakken Shale Play / K. Hu, J. Sun, J. Wong, B.E. Hall // Society of Petroleum Engineers Western North America and Rocky Mountain Joint Conference and Exhibition 2014. – 2014. – V.2. – P. 773-792.

17. ООО «ФОРЭС» (Fores) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.foresltd.com/ru/>.

18. АО «Боровичский комбинат огнеупоров» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.aobko.ru>.

19. Применение расклинивающих агентов при гидроразрывах. Propping Agents in hydraulic fracturing // ROGTEC Russian oil & gas technologies, ISSUE 6

[Электронный ресурс]. – Режим доступа:
http://www.rogtectmagazine.com/PDF/Issue_006/10.pdf

20. Пат. 2336293 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 0 3В 19/10. Способ изготовления проппанта из стеклянных сфер / Шмотьев С.Ф., Плинер С.Ю.; заявитель и патентообладатель Шмотьев С.Ф., Плинер С.Ю. – №2007135495/03; заявл. 24.09.2007; опубл. 20.10.2008, Бюл. №29. – 6 с.

21. Моисеев, В.Н. Применение геофизических методов в процессе эксплуатации скважин / В.Н. Моисеев. – М.: Недра, 1990. – 240 с.

22. Юрченко, А.А. Об использовании отечественных кварцевых песков для интенсификации добычи нефти из низкопроницаемых пластов методом ГРП (Гидравлического разрыва пласта) / А.А. Юрченко, З.А. Горлова // Нефтепромысловое дело. – 1998. – №12. – С.5-8.

23. Рябоконт, С.А. Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин / С.А. Рябоконт. – Краснодар, 2002. – 274 с.

24. Решетова, А.А. Использование каолинов Урало-Сибирского региона в технологии керамических алюмосиликатных пропантов / А.А. Решетова, А.И. Алферова // Труды XIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – С. 156-157.

25. Обзор рынка пропантов (пропантов) в России / Исследовательская группа «Инфомайн», 2010. – 91с.

26. ООО «Красноярский завод пропантов» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://оокзп.рф/>.

27. NIKA PetroTech [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nikapetrotech.com/>.

28. Уоррел, У. Глины и керамическое сырье / У. Уоррел; пер. с англ. П.П. Смолина; под ред. В.П. Петрова. – М.: Мир, 1978. – 237 с.

29. Грим, Р.Е. Минералогия и практическое использование глин / Р. Е. Грим; пер. с англ. В. И. Финько и С. С. Чекина; под ред. и с предисл. В. П. Петрова. – М.: Мир, 1967. – 510 с.

30. Солодкий, Н.Ф. Качественная характеристика технологических свойств каолинов месторождений стран СНГ / Н.Ф. Солодкий, М.Н. Солодка, А.С. Шамриков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – №10. – С. 32-37.
31. Кашеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
32. Федосеев, А.Д. Глины СССР. Часть II. Месторождения. Описание, состав, свойства и применение / А.Д. Федосеев, Ф.А. Зенькович. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1937. – 663 с.
33. Солодкий, Н.Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической промышленности. Справочное пособие / Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.М. Погребенков; под. ред. проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Аграф-Пресс, 2009. – 332 с.
34. Вакалова Т. В. Управление процессами фазообразования и формирования макроструктуры и функциональных свойств алюмосиликатной керамики: дис. ... д-ра тех. наук: 05.17.11 / Вакалова Татьяна Викторовна – Томск, 2006. – 372 л.
35. Наумчик, А.Н. Производство глинозема из низкокачественного сырья: учебное пособие / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовикова. – Ленинград, 1987. – 99 с.
36. Бобкова, Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: учебник / Н. М. Бобкова. – Минск: Высшая школа, 2007. – 305 с.
37. Брэгг, У.Л. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл. – Москва: Мир, 1967. – 390 с.
38. Mackenzie, K.J.D. Infrared frequency calculations for ideal mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) / K.J.D. Mackenzie // J. Amer. Cer. Soc. – 1972. – V. 55, №2. – p. 68-71.
39. Грошева, В.М. Синтетический муллит и минералы на его основе / В.М. Грошева, Д.М. Карпинос, В.М. Панасевич. – Киев: Техника, 1971. – 56 с.
40. Синтез минералов. Том 2. / Ю.М. Путилин, Ю.А. Белякова, В.П. Голенко и др. – М.: Недра, 1987. – 256 с.

41. Энциклопедия неорганических материалов. Т.2 / под ред. И.М. Федорченко. – Киев: Главная редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. – 822 с.
42. Грум-Гржимайло, О.С. Муллит в керамических материалах / О.С. Грум-Гржимайло // ТрудыНИИСтройкерамика. – 1975. – вып.4а. – С. 32-41.
43. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учебное пособие / К.К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1985. – 480 с.
44. Химическая технология керамики и огнеупоров : учебник / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной, И. А. Булавин; под ред. П. П. Будникова и Д. Н. Полубояринова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
45. Круглицкий, Н.Н. Искусственные силикаты / Н.Н. Круглицкий, Б.И. Мороз; Академия Наук СССР, Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского. – Киев: Наукова думка, 1986. – 237 с.
46. Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
47. Балкевич, В.Л. Техническая керамика: учебное пособие / В.Л. Балкевич. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
48. Дятлова, Е.М. Влияние вида сырья и активирующих добавок на процесс спекания, свойства, и структуру керамики на основе системы $Al_2O_3-SiO_2$ / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, К.Б. Подболотов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №7-8. – С. 12-18.
49. Куколев, Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов: учебник для вузов / Г.В. Куколев. – М.: Высшая школа, 1966. – 463 с.
50. Примаченко, В.В. Муллитовый шамот на основе обогащенного просяновского каолина и технического глинозема / В.В. Примаченко, Т.А. Задорожная, М.Е. Дрижерук // Огнеупоры.– 1976. – №10. – С.51-53.
51. Умеренкова, С.Н. О механизме процесса образования вторичного муллита при взаимодействии с электрокорундом / С.Н. Умеренкова, Д.П. Зегжда, Ю.Ф. Костыря // Огнеупоры. – 1976. – №10. – С. 54-56.

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

53. Ma, X. Effects of MnO_2 and Fe_2O_3 on microstructure and crush resistance of alumina matrix fracturing proppant / X. Ma, X. Yao, S. Hua, Y. Chen // Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society. – 2009. – Volume 37, Issue 2. – P. 280-284.

54. Павлюкевич, Ю.Г. Термодинамический анализ образования муллита в керамических массах / Ю.Г. Павлюкевич, С.К. Мачучко, В.К. Шабан // Механика и технологии. – 2014. – №1. – С. 92-99.

55. Liu, Z. Lowerature sintering of bauxite-based fracturing proppants containing CaO and MnO_2 additives / Z. Liu, J. Zhao, Y. Li, Z. Zeng, J. Mao, Y. Peng, Y. He // Materials Letters. – 2016. – Volume 171. – P. 300-303.

56. Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида; пер. с яп. В.Я. Серебрякова и А.Н. Синицина; под ред. А.К. Карклита. – М.: Металлургия, 1986. – 276 с.

57. Oliveira, M. Structural and mechanical characterisation of MgO-, CaO- and BaO- doped aluminosilicate ceramics / M. Oliveira, J.M.F. Ferreira // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Volume 344, Issue 1-2. – P. 35-44

58. Плетнев, П.М. Огнеупоры для производства технической керамики / П.М. Плетнев, Д.С. Тюлькин, Ю.К. Непочатов // Вестник сибирского государственного университета путей сообщения. – 2014. – №30. – С.111-119.

59. Плетнев, П.М. Экспериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья / П.М. Плетнев, Д.С. Тюлькин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №3. – С.10-14.

60. Allahverdi, M. Effect of $BaSO_4$, CaF_2 , and AlF_3 as well as Na_2O on aluminosilicates having a mullite-like composition / M. Allahverdi, C. Allaire, S. Afshar // Canadian Ceramics. – 1997. – Volume 66, Issue 3. – P. 223-230.

61. Косенко, Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия / Н.Ф. Косенко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54. – №5. – С.3-16.
62. Куколев, Г.В., Михайлова, К.А. – Научные труды Украинского института огнеупоров. – 1960. – Вып. 3. – С.120-124.
63. Куколев, Г.В. Интенсификация спекания фаянсовых масс с помощью комбинированных добавок / Г.В. Куколев, Е.Д. Лисовая // Стекло и керамика. – 1963. – № 4. – С.20-21.
64. Плетнев, П.М. Достижения и прогрессивные методы совершенствования функциональных керамических материалов / П.М. Плетнев, И.И. Рогов // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. – 2007. – №17. – С. 232-244.
65. Назарова, Т.И. Влияние микроструктуры на свойства синтетических алюмосиликатных изделий / Т.И. Назарова, Т.С. Игнатова, В.А. Перепелицын, Т.Н. Кудрявцева // Огнеупоры. – 1981. – № 12. – С. 44-47.
66. Пимков, Ю.В. Физико-химический анализ механоактивированного процесса муллитизации / Ю.В. Пимков, Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, Р.М. Безруков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 4-5. – С. 22-31.
67. Temuujin, J. Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite) / J. Temuujin, K.J.D. MacKenzie, M. Schmucker // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – V. 20, № 4. – P. 413-421.
68. Klevtsov, D.P. Study of solid-phase transformation during mechanochemical and thermal treatment of aluminosilicate systems using thermal analysis / D.P. Klevtsov, O.P. Krivoruchko, B.P. Zolotovovskii // Thermochim. Acta. – 1985. – V. 93. – P. 513-515.
69. Kawai, S. Preparation of mullite from kaolin by dry grinding / S. Kawai, M. Yoshida // J. Ceram. Soc. Japan. – 1990. – V. 98. – P. 363-369.
70. Луханин, М.В. Механохимический синтез муллито-кордиеритовой керамики / М.В. Луханин // Вестник горно-металлургической секции российской академии естественных наук. – 2008. – Вып. 21. – С. 214-223.

71. Бакунов, В.С. Технология керамики как процесс аккумуляции и диссипации энергии / В.С. Бакунов, А.В. Беляков // Конструкции из композиционных материалов. – 2005. – №2. – С.5-18

72. Ребиндер, П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных средах. Коллоидная химия / П.А. Ребиндер. – М.:Наука, 1978. – 196 с.

73. Пат. 2515280 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/626, С 09 К 8/80, С 04 В 35/20. Способ изготовления магнезиальнокварцевого проппанта / Плотников В.А., Пупышев Ю.А., Кобзев В.В.; патентообладатель общество с ограниченной ответственностью «ФОРЭС». – №2012131774/03; заявл. 24.07.2012, опубл. 10.05.2014. Бюл. №13. – 6 с.

74. Пат. 2163227 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/64, С 04 В 35/10, Е 21 В 43/267. Способ изготовления керамических изделий из алюминиевых шлаков / Плинер С.Ю., Шмотьев С.Ф.; заявитель и патентообладатель Шмотьев С.Ф. – №2000117955/03; заявл. 11.07.2000, опубл. 20.02.2001. Бюл. №5. – 5 с.

75. Булавин, И.А. Технология фарфорового и фаянсового производства / И.А. Булавин, А.И. Августиник, А.С. Жуков. – М.: Легкая Индустрия, 1975. – 448 с.

76. Беренштейн, П.М. Интенсификация обжига изделий строительной керамики / П.М. Беренштейн. – М.: Стройиздат, 1968. – 67 с.

77. Физическая химия силикатов: учеб. для студентов вузов / А.А. Пашенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова и др.; под ред. А. А.Пашенко – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.

78. Chelly, M. Physicochemical characterization and thermal behaviour of two tunisians kaolins / M. Chelly, E. Srasra // Электронная обработка материалов. – 2009. – №1. – С. 54-64.

79. Дворкін, Л.Й. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / Л.Й. Дворкін, Н.В. Лушнікова, Р.Ф. Рунова, В.В. Троян. – К.: Видавництво КНУБА, 2007. – 216 с.

80. Михайлюта, Е.С. Исследование влияния температурного режима получения метакаолина на его активность / Е.С. Михайлюта, В.В. Коледа, Е.В. Алексеев, Е.А. Волкова. // Сухие строительные смеси. – 2013. – №4. – С.44-45.

81. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат, 1967. – 500 с.

82. Садунас, А.С. К вопросу о влиянии FeO на образование муллита из каолина / А.С. Садунас, В.М. Шпакаускас // Труды института «ВНИИтеплоизоляция» – Вильнюс, 1970. – Вып. 4. – С. 226-236.

83. Кара-сал, Б.К. Интенсификация спекания легкоплавких глинистых пород с изменением параметров среды обжига / Б.К. Кара-сал // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С.14-16.

84. Пат. 2180397 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/267. Проппант / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М., Серебрякова Е.О., Ивина Ю.Э., Дзюбенко Е.М.; заявитель и патентообладатель открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – №2000128689/03; заявл. 17.11.2000; опубл. 10.03.2002. Бюл. № 7. – 5 с.

85. Пат. 2257465 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/267, С 04 В 41/83. Способ получения проппанта и проппант / Пястолов А.М.; патентообладатель закрытое акционерное общество «Уралсервис». – №2003130323/03; заявл. 13.10.2003; опубл. 27.07.2005. Бюл. № 21. – 6 с.

86. Муравьев, Е.Л. Повышение прочности огнеупорных гранул путем нанесения силикатных защитных покрытий / Е.Л. Муравьев, Г.Д. Янкин // Стекло и керамика. – 2002. – №10. – С. 37-38.

87. Пат. 2333901 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16. Алюмокремниевая композиция для производства пропантов / Рукавишников С.Н., Королев Ю.А.; патентообладатель Закрытое акционерное общество «Южноуральский завод керамики». – №2006123736/03; заявл. 04.07.2006; опубл. 20.09.2008. Бюл. №26. – 7 с.

88. Пат. 2211198 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/10, С 04 В 20/04, Е 21 В 43/267. Шихта для изготовления высокопрочных сферических гранул и способ их производства / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А., Скурихин В.В., Булин В.В., Морданова Л.В., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – №2001130849/03; заявл. 13.11.2001; опубл. 27.08.2003. Бюл. № 24. – 6 с.

89. Пат. 2215712 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16, С 04 В 35/18. Шихта для получения легковесных высокопрочных керамических пропантов / Ипатов С.А., Потапов М.А.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Тригорстроймонтаж». – № 2003100030/03; заявл. 05.01.2003; опубл. 10.11.2003. Бюл. № 31. – 5 с.

90. Пат. 2261847 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/00, Е 21 В 43/267. Способ производства пропанта для проведения гидроразрыва пласта / Кашкаров Н.Г., Козубовский А.И., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Маслов А.А., Макулов А.И., Сапаргалиев Е.М.; патентообладатель ООО «Алтайская сырьевая компания». – № 2004111635/03; заявл. 16.04.2004; опубл. 10.10.2005. Бюл. № 28. – 5 с.

91. Пат. 2196889 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/267. Пропанты и способ их изготовления / Хорошавин Л.Б., Кочкин Д.К., Фомкин Н.И., Хромов В.Д., Силютин В.А.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-производственное объединение Восточный институт огнеупоров», Открытое акционерное общество «Юргинский абразивный завод». – №2001113937/03; заявл. 21.05.2001; опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2. – 6 с.

92. Пат. 2521680 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/10. Пропант и способ его применения / Кэннен Чед, Кэнова Стив, Рукавишников В.В.; патентообладатель КАРБО Керамикс Инк. – № 2013104654/03; заявл. 05.02.2013; опубл. 10.07.2014. Бюл. № 19. – 8 с.

93. Заявка на изобретение 2014100524 Российская Федерация, МПК В 01 J 2/00. Многослойный пропант и способ его получения / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский

Б.А., Розанов О.М.; заявитель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2014100524/05; заявл. 09.01.2014; опубл. 20.07.2015. Бюл. № 20. – 2 с.

94. Пат. 2392295 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64. Пропант и способ его получения. / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2009102735/03; заявл. 27.01.2009; опубл. 20.06.2010. Бюл. № 17. – 8 с.

95. Пат. 2267010 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/267. Пропант и способ его получения. / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2004126647/03; заявл. 02.09.2004; опубл. 27.12.2005 Бюл. № 36. – 10 с.

96. Пат. 2383578 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64, Е 21 В 43/267. Пропант, способ его получения и способ гидравлического разрыва пласта с использованием полученного пропанта / Хосе Рафаэль Ферреро Силва, Першикова Е.М.; патентообладатель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. – № 2008115420/03; заявл. 18.09.2007; опубл. 10.03.2010. Бюл. № 7. – 10 с.

97. Пат. 2346971 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, Е 21 В 43/267. Пропант, способ его получения и способ его применения / Першикова Е.М., Джозеф Эймонн О'Нилл.; патентообладатель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. – № 2006146362/03; заявл. 27.12.2006; опубл. 20.02.2009. Бюл. № 5. – 7 с.

98. Пат. 2518618 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/1. Способ получения пропанта и пропант. / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2012156729/03; заявл. 25.12.2012; опубл. 10.06.2014. Бюл. № 16. – 10 с.

99. Пат. 2309971 Российская Федерация, МПК С 09 К8/80. Проппант / Прибытков Е.А., Плинер С.Ю., Шмотьев С.Ф., Сычев В.М., Пейчев В.Г.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ФОРЭС». – № 2006115146/03; заявл. 02.05.2006; опубликовано 10.11.2007. Бюл. № 31. – 10 с.

100. Заявка на изобретение 2010146556 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/00. Способ получения проппанта (варианты) и способ гидравлического разрыва пласта с использованием полученного проппанта (варианты) / Першикова Е.М., Усова З.Ю., Найдуква С.А.; заявитель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. – № 2010146556; заявл. 28.04.2008; опубл. 10.06.2012. Бюл. № 16. – 3 с.

101. Пат. 2140875 Российская Федерация, МПК С 22 И1/14. Алюмокремниевая шихта для производства гранул / Симановский Б.А., Розанов О.М., Можжерин В.А., Мигаль В.П., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 98118361/12; заявл. 02.11.1998; опубл. 10.11.1999. Бюл. №98.

102. Пат. 2589785 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80. Армирующий материал для полимерного покрытия, наносимого на поверхность проппанта / Пейчев В.Г., Плотников В.А., Сидоров Е.О., Плинер С.Ю., Прибытков Е.А.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ФОРЭС». – № 2015108733/03; заявл. 12.03.2015; опубл. 10.07.2016. Бюл. № 19. – 6 с.

103. Пат. 2448142 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/64. Проппанты и добавки от обратного выноса, сделанные из силлиманитных минералов, способы получения и способы применения / Уиндебанк М., Харт Д., Алари Ж.А.; патентообладатель ИМЕРИС. – № 201011727/03; заявл. 12.08.2008; опубл. 20.04.2012. Бюл. № 11. – 28 с.

104. Заявка на изобретение 2014132310 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/18. Проппант и способ получения проппанта / Можжерин В.А., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Сакулин В.Я., Штерн Е.А., Симановский Б.А., Розанов О.М.; заявитель ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2014132310; заявл. 05.08.2014; опубл. 27.02.2016. Бюл. № 6. – 2 с.

105. Пат. 2346910 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16. Керамический пропант с низкой плотностью и способ его приготовления / Усова З.Ю., Першикова Е.М. Заявитель и патентообладатель Шлюмбергер Текнолоджи Б.В. № 2007114804/03; заяв. 20.04.2007; опубл. 20.02.2009. Бюл. № 5. – 5 с.

106. Пат. 2476476 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/622. Способ изготовления керамического пропанта и пропант / Алексеев В.В., Пейчев В.Г., Баламыгин Д.И., Полухин М.С. Заявитель и патентообладатель ООО «ФОРЭС». № 2011123622/03; заяв. 10.06.2011; опубл. 27.02.2013 Бюл. № 6. – 8 с.

107. Пат. 2447126 Российская Федерация, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/635. Пропант и способ его получения / Новиков А.Н. Заявитель и патентообладатель ООО «НОРМИН». № 2010109964/03; заяв. 17.03.2010; опубл. 10.04.2012 Бюл. №10. – 12 с.

108. Федоров, С.И. Боровичи – родина российского огнеупора / С.И. Федоров // Информационное обозрение «Автоматизация и производство». – 2007. – №2. – С. 16-18.

109. Большая энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id143913p1.html>

110. Малютин, Ю.С. Состояние сырьевой базы алюмосиликатной промышленности России / Ю.С. Малютин, В.Г. Гальперин // Горная промышленность. – 1996. – № 2. – С.10.

111. Малютин, Е.И. Минерально-сырьевые ресурсы Архангельской области / Е.И. Малютин, В.Н. Ширококов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2006. – № 4 – С.3-10.

112. Мурхауз, В. Практическая петрография. Изучение горных пород под микроскопом / В. Мурхауз. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 496 с.

113. Демина, В.Н. Бокситы Среднего и Южного Тимана / В.Н. Демина. – М.: Наука, 1977. – 136 с.

114. Меньшенин А.Ю. Бокситы Иксинского месторождения как комплексное сырье для производства глинозема, синтетических цеолитов и других продук-

тов: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Меньшенин Александр Юрьевич. – М., 2001. – 20 с.

115. Белова, А.Г. Исследование инвестиционной привлекательности проекта комплексной переработки низкокачественных бокситов Иксинского месторождения / А.Г. Белова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2001. – №1 – С. 37-45.

116. Павлюкевич, Ю.Г. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья для керамической промышленности / Ю.Г. Павлюкевич, И.А. Левицкий, Н.В. Аксаментова, Ю.С. Радченко // Стекло и керамика. – 1998. – № 11. – С. 6-9.

117. Промышленность полимерных мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов. Габбро-базальтовое сырье для производства минерального волокна / под ред. Раскиной Э.М. – Москва-Пермь: ОАО «ВНИИЭСМ», НП «Базальтовые технологии», 2003. – 98 с.

118. Смолькин, В.Ф. Петрография магматических и метаморфических пород: учеб. пособие / В.Ф.Смолькин. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2003. – 281 с.

119. ООО "Завод нерудных материалов" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://znm24.ru/index.html#content>.

120. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 271 с.

121. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.

122. Хейкер, Д.М. Рентгеновская дифрактометрия / Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. – 380 с.

123. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 527 с.

124. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под. ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. – М.: Стройиздат, 1972. – 352 с.

125. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1 / Дж. Гоулдстейн., Д. Ньюбери, П. Эчлин., Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

126. Девяшина (Говорова), Л.П. Возможности использования глинистых бокситов в технологии плотноспеченной алюмосиликатной керамики / Л.П. Девяшина (Говорова), А.Ю. Токарева // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – Т.2. – С. 34-35.

127. Девяшина (Говорова), Л.П. Иксинские глинистые бокситы – перспективное сырье для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов / Л.П. Девяшина (Говорова), А.Ю. Токарева // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – Т. 2. – С. 655-657.

128. Devyashina (Govorova), L.P. Investigation of the high-ferrous bauxite using possibility in the aluminosilicate proppants technology / L.P. Devyashina (Govorova), A.A. Reshetova // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием имени профессора Л.П. Кулёва. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – Т. 2. – С. 284–286.

129. Devyashina (Govorova), L.P. Special Features of Chemical and Mineralogical Composition and Technological Properties of High-Ferriferous Wocheinite / L.P. Devyashina (Govorova), A.Y. Tokareva, T.V. Vakalova, L.V. Maletina // Procidia Chemistry. – 2014. – V. 10. – P. 31–35.

130. Devyashina (Govorova), L.P. Features of chemical-mineralogical composition and processing properties for medium-ferrous bauxites / L.P. Devyashina (Govorova), T.V. Vakalova, E.V. Shvagruckova, A.A. Reshetova, A.P. Potapova // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Volume 85. – Article number 01025.

131. Девяшина (Говорова), Л.П. Керамические пропанты на основе природного и техногенного высокоглиноземистого сырья / Л.П. Девяшина (Говорова), М.А. Бурыхина, А.А. Заика // Химия и химическая технология в XXI веке: мате-

риалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – С. 64–65.

132. Devyashina (Govorova), L.P. Investigation of the kaolin such as a raw material for the technology of proppants / L.P. Devyashina (Govorova), A.P. Potapova // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – С. 509–510.

133. Девяшина (Говорова), Л.П. Физико-химические и структурно-минералогические особенности огнеупорного алюмосиликатного сырья Северо-Западного региона России / Л.П. Девяшина (Говорова), А.С. Скрипченко, В.В. Скурихин // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – Т.2. – С.645–647.

134. Девяшина (Говорова), Л.П. Керамические материалы на основе огнеупорного алюмосиликатного сырья для нефтегазодобывающей отрасли / Л.П. Девяшина (Говорова) // Творчество юных – шаг в успешное будущее: Материалы VII Всероссийской научной студенческой конференции с элементами научной школы имени профессора М.К. Коровина. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2014. – С. 345–349.

135. Скрипченко, А.С. Перспективы использования отечественного огнеупорного глинистого сырья Северо-западного региона в технологии алюмосиликатных пропантов / А.С. Скрипченко, Л.П. Девяшина (Говорова), В.В. Скурихин // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – Т.2. – С.668–670.

136. Девяшина (Говорова), Л.П. Особенности использования сухарного огнеупорного глинистого сырья в технологии высокопрочной алюмосиликатной керамики / Л.П. Девяшина (Говорова), А.Ю. Токарева // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А.

Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – Т. 2. – С. 657–659.

137. Рыбалова, А.И. Минералогические и технологические особенности легкоплавкого глинистого сырья Красноярского края / А.И. Рыбалова, Л.П. Девяшина (Говорова), Л.А. Загайнова // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – 2015. – Т.2. – С. 314–316.

138. Девяшина (Говорова), Л.П. Комплексное исследование глинистой породы Кольцовского месторождения Красноярского края / Л.П. Девяшина (Говорова), А.И. Рыбалова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2015. – Т. 1. – С. 83–86.

139. Потапова, А.П. Влияние добавок диабазовой и гранитоидной пород на спекаемость легкоплавкого глинистого сырья / А.П. Потапова, А.С. Киснер, М.А. Бурыхина, Л.П. Девяшина (Говорова) // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2015. – Т.2. – С.312–314.

140. Девяшина (Говорова), Л.П. Исследование особенностей состава и свойств огнеупорного алюмосиликатного сырья / Л.П. Девяшина (Говорова), М.А. Бурыхина, А.С. Киснер, А.П. Потапова // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – Т. 2. – С.652–654.

141. Девяшина (Говорова), Л.П. Перспективы использования полусухарного боровичско-любытинского каолина в технологии плотноспеченной алюмосиликатной керамики / Л.П. Девяшина (Говорова), М.А. Бурыхина, А.С. Киснер, А.П. Потапова // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – Т. 2. – С.650–652.

142. Вакалова, Т.В. Влияние условий термopодготовки огнеупорного глинистого сырья на прочностные свойства алюмосиликатных пропантов / Т.В. Вакалова, А.А. Решетова, А.С. Скрипченко, Л.П. Девяшина (Говорова) // Новые огнеупоры. – 2012. – №3. – С.23-24

143. Reshetova, A.A. Influence of kaolin ignition temperature changes on the strength qualities of proppants / A.A. Reshetova, T.V. Vakalova, L.P. Devyashina (Gorova), E.A. Domuhovskaya // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST) – Томск: IEEE. – 2012 – V. 1. – P. 7–10.

144. Девяшина (Говорова), Л.П. Влияние предварительной термopодготовки глинистого сырья на активацию процесса упрочнения керамического материала в спекающем обжиге / Л.П. Девяшина (Говорова), А.А. Решетова, А.Ю. Токарева, Т.В. Вакалова // Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых: сборник докладов IV Всероссийской конференции студентов Элитного технического образования. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – С.17–20.

145. Будников, П.П. Исследование влияния малых добавок на кинетику процесса муллитобразования при пониженных температурах / П.П. Будников, Т.И. Кешишян, А.В. Волкова // ЖПХ. –1963. – Т. 36. – Вып. 5 – С. 20-21.

146. Вакалова, Т.В. Новая минерализующая добавка для твердофазного синтеза муллита и спекания муллитовой керамики из оксидов / Т.В. Вакалова, Л.П. Девяшина (Говорова), А.Ю. Токарева // Новые огнеупоры. – 2013. – №3. – С. 63.

147. Vakalova, T.V. Activation of Synthesis and Sintering of Mullite Aluminosilicate Ceramics Based on Natural Raw Materials / T.V. Vakalova, L.P. Devyashina (Gorova), A.A. Reshetova, A.Y. Tokareva, E.V. Shvagrskova // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 268–271.

148. Вакалова, Т.В. Повышение плотности алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинодержащего сырья / Т.В. Вакалова, Н.С. Крашеникова, А.А. Решетова, Л.П. Девяшина (Говорова), А.Ю. Токарева // Новые огнеупоры. – 2013. – №3. – С. 28.

149. Девяшина (Говорова), Л.П. Алюмосиликатные пропанты повышенной прочности на основе отечественного огнеупорного глинодержащего сырья /

Л.П. Девяшина (Говорова) // Сборник материалов Всероссийской молодежной научной конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». – М.: ООО «Ваш полиграфический партнер». – 2013. – С.88.

150. Куколев, Г.В. Исследование процесса спекания глинозема в различных системах / Г.В. Куколев, Е.Н. Леве // Журнал прикладной химии. – 1955. – Т.28. – № 8. – С.807-816.

151. Вакалова, Т.В. Перспективы расширения отечественной сырьевой базы строительной керамики за счет комплексного использования месторождений глинистого сырья / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, И.Б. Ревва // Вестник науки Сибири. – 2012. – №1 (2). – С.339-347.

152. Devyashina (Govorova), L.P. Influence of Stony Rocks Additives on Strengthening of Aluminosilicate Ceramics from Fusible Clays / L.P. Devyashina (Govorova), T.V. Vakalova, E.V. Shvagruckova, L.A. Zagaynova // Procedia Chemistry. – 2015. – V. 15. – P.120-126.

153. Девяшина, Л.П. Способы повышения прочности алюмосиликатной керамики на основе сухарного глинистого сырья / Л.П. Девяшина, А.П. Потапова // Сборник трудов V Международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск: СТТ. – 2016. – С.326-328.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«СОГЛАСОВАНО»
 Директор ИФВТ ТПУ
 Яковлев А.Н.
 « 08 » 09 2016г.

«УТВЕРЖДАЮ»
 Генеральный директор
 ООО «Красноярский Завод Проппантов»
 Мурахтанов Д.В.
 « 09 » 09 2016г.

А К Т

об опытно-промышленном опробовании композиций легкоплавких глин с гранитоидными и диабазовыми породами для получения алюмосиликатных пропантов

Комиссия в составе: начальника производства ООО «КЗП», Вигеля Е. А., И. О. начальника лаборатории ООО «КЗП», Шкрадовой Е. В., профессора кафедры технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета, Вакаловой Т.В., аспиранта кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ, Девяшиной Л.П., настоящим актом подтверждает, что результаты НИР по разработке составов и технологии алюмосиликатных пропантов для нефтегазодобывающей отрасли на основе легкоплавких глин Первомайского месторождения, диабазовой породы Назаровского месторождения и гранитоидной породы Чернореченского месторождения Красноярского края апробированы на ООО «Красноярский завод пропантов».

Проведенные исследования легкоплавкой первомайской глины показали, что по химическому составу - это полуокислое сырье (таблица 1), по минералогическому составу представляет каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистый тип глин с примесью кварца и ортоклаза в непластичной части. По гранулометрическому составу - переходный тип между глиной пылевой и глиной пластичной при практически полном отсутствии песчаной фракции и с содержанием глинистой фракции до 60%. Специфика зернового и химико-минералогического составов определяет технологические свойства этой глины: высокую пластичность (П-26), повышенную воздушную усадку (более 7%), полное спекание при температуре 1000°C с формированием керамических структур с прочностью на сжатие до 100-120 МПа (при температуре полного спекания).

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сырьевых материалов

Сырье	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{грк}
глина	66,00	18,00	0,99	2,23	0,05	0,88	1,06	2,50	1,04	7,25
диабаз	57,17	17,14	0,73	4,19	-	15,38	2,61	0,97	1,81	0,20
гранитоид	73,25	14,92	0,23	2,21	0,31	1,44	0,70	3,81	2,98	0,15

Технология алюмосиликатных пропантов включает стадии брикетирования шихты, термообработку брикетов при температуре до 900°C, помол продукта термообработки до размера частиц менее 63 мкм, гранулирование шихты с добавлением связующего компонента (насыпная плотность сухих гранул составила 0,8-1,0г/см³ при влажности 3-5%), промежуточный рассев гранул, спекающий обжиг гранул, окончательный рассев обожженных гранул на товарные фракции пропантов.

Компонентные составы опробованных масс для получения алюмосиликатных пропантов на основе легкоплавкой глины с упрочняющими добавками приведены в таблице 2.

Таблица 2-Компонентные составы и свойства алюмосиликатных пропантов

Шифр	Добавка, %	Температура, °С		Фракция гранул	Свойства пропантов		Состав, %	
		подготовки сырья	обжига гранул		насып. плотность, г/см ³	разрушенных гранул, %	Al ₂ O ₃	R ₂ O
с добавкой гранитоида								
АГ-2	20	750	1100	16/20	1,40	24,3	18,4	4,4
				20/40	1,42	9,6		
АГ-3	30	750	1100	16/20	1,40	22,4	18,0	4,7
				20/40	1,43	9,10		
АГ-5	50	750	1100	16/20	1,46	19,1	17,1	5,4
				20/40	1,45	5,8		
		750	1100	16/20	1,39	14,2		
				20/40	1,43	6,3		
с добавкой диабаза								
АД-7	70	750	1100	16/20	1,43	23,2	17,8	1,6
				20/40	1,44	9,9		

Практическим результатом проделанной работы явился выпуск в ООО «Красноярский завод пропантов» партии указанных разновидностей пропантов.

Прочность пропантов фракции оценивалась по доли разрушенных гранул при давлении сжатия 34 МПа. Согласно требованиям API (American Petroleum Institute)- доля разрушенных гранул при давлении 34 МПа фракции 16/20 должна быть не более 25%, фракции 20/40 – не более 10% (таблица 2).

Таким образом, разработаны составы из комбинаций легкоплавкой глины с диабазовыми и гранитоидными породами в количестве 20-70% и получены в условиях действующего производства ООО «КЗП» алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,39-1,44 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 34 МПа (4000 psi).

Исследования по разработке составов и технологии алюмосиликатных пропантов для нефтегазодобывающей отрасли проводились под руководством профессора кафедры технологии силикатов и наноматериалов химико-технологического факультета Томского политехнического университета Вакаловой Т.В. при участии аспиранта кафедры технологии силикатов и наноматериалов Девяшиной Л.П.

Председатель комиссии

Вигель Е. А.

Члены комиссии

Шкрадова Е. В.
Вакалова Т.В.
Девяшина Л.П.