

На правах рукописи



Девяшина Лариса Павловна

**Алюмосиликатные керамические пропанты на
основе глиносодержащего сырья**

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном
автономном образовательном учреждении высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Вакалова Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты:

Плетнев Петр Михайлович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
университет путей сообщения»,
профессор кафедры «Физика»

Косенко Надежда Федоровна
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»,
профессор кафедры технологии ке-
рамики и наноматериалов

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина» (УрФУ),
г. Екатеринбург

Защита состоится **«30» мая 2017 г. в 14³⁰ час.** на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.269.08 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследователь-
ский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск,
пр. Ленина, 43, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан _____ **2017 г.**

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета Д 212.269.08
доктор физ.-мат. наук, профессор

 Ильин А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 «Газпромнефть», ОАО «Сургутнефтегаз», ПАО «ЛУКОЙЛ», а также отечественные и зарубежные сервисные компании ООО «Катконнефть», ООО «Катобнефть», «ПетроАльянс», NewCoWellServices, Halliburton, Schlumberger WellServices, BJ 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 сырья и интенсификации процесса спекания керамического материала. 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. Кащеев 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.% ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 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 полу-

чить 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (алюможелезистый модуль): при $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 5–14 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 12–35 – формирование твердых растворов железа в муллите, образование железоалюмосиликатного расплава и перекристаллизация игольчатого муллита; при $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 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 Всероссийской 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, излагается цель работы, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Современные представления и степень проработанности проблемы получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов на основе отечественного глиносодержащего сырья*) рассматриваются вопросы выбора сырьевых материалов для получения алюмосиликатных пропантов, физико-химические процессы синтеза муллита из природного алюмосиликатного сырья, способы активации процесса спекания керамики на основе глинистого сырья, современное состояние технологии керамических пропантов; представлены классификация, технологические особенности получения и требования к алюмосиликатным пропантам.

Во второй главе (*Характеристика сырьевых материалов, методы и методология исследования*) излагаются основные сведения об особенностях огнеупорного и легкоплавкого глинистого сырья: полусухарных каолинов Боровичско-Любытинского месторождения и красножгущихся глин Первомайского месторождения Красноярского края. В качестве добавок, регулирующих свойства алюмосиликатных масс и изделий, рассматривается природное алюмосиликатное сырье (среднежелезистые глинистые бокситы Иксинского месторождения Архангельской области, высокожелезистые глинистые бокситы Тиманского месторождения Республики Коми, диабазовые породы Назаровского месторождения и гранитоидные породы Чернореченского месторождения Красноярского края).

При изучении физико-химических и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования в исследуемых объектах при нагревании в работе применялись физико-химические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q600), оптическая и электронная микроскопия (SEM «HITACHI S-570», РЭМ JSM-840 фирмы «Jeol») и др. Приводятся и обосновываются методология работы и структурно-методологическая схема, позволяющие представить логику и этапы исследования.

Третья глава (*Исследование особенностей вещественного состава, физико-химических и технологических свойств сырьевых компонентов*) посвящена вопросам исследования влияния структурно-минералогических особенностей легкоплавких глин и огнеупорного глиносодержащего сырья на процессы фазообразования при обжиге.

Проведенные исследования *легкоплавкого* глинистого сырья показали, что по минералогическому составу первомайские глинистые породы представляют каолинито-гидрослюдистый (проба П-5) или каолинито-монтмориллонито-гидрослюдистый (проба А) тип глин с примесью кварца и ортоклаза в непластичной части, по химическому составу представляют собой

полукислое глинистое сырье (таблица 1). По гранулометрическому составу – переходный тип между глинами пылеватыми и глинами пластичными с содержанием глинистой фракции до 60% при практически полном отсутствии песчаной фракции.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сырьевых материалов

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}
легкоплавкие глины										
П5	69,00	15,69	-	3,01	сл.	0,72	0,83	0,87	2,32	7,56
А	66,00	18,00	0,99	2,23	0,05	0,88	1,06	2,50	1,04	7,25
полусухарные каолины										
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
среднежелезистые бокситы										
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
высокожелезистые бокситы										
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
диабазовая порода										
Д	57,17	17,14	0,73	4,19	-	15,38	2,61	0,97	1,81	0,20
гранитоидная порода										
Г	73,25	14,92	0,23	2,21	0,31	1,44	0,70	3,81	2,98	0,15

Специфика зернового и химико-минералогического составов определяет технологические свойства легкоплавких глин: высокую пластичность, полное спекание при температуре 1000 (проба А) – 1050 °С (проба П-5) с формированием керамических структур с прочностью на сжатие до 80–120 МПа (при температуре полного спекания).

Оценка структуры и свойств *огнеупорного* глиносодержащего сырья свидетельствует о том, что *каолины* Боровичско-Любытинского месторождения (*пробы К-1, К-2, К-3*), как основное глинистое сырье для получения алюмосиликатных пропантов, по химическому составу представляют собой высокоосновные глины со средним содержанием красящих оксидов (таблица 1). По минералогическому составу боровичские каолины – это глинистое сырье каолинового состава с примесью в глинистой части гидрослюды типа иллита, в непластичной части – кварца. Специфика химико-минералогического состава определяет технологические свойства исследуемых каолинов: малую пластичность и низкую чувствительность к сушке. По поведению в обжиге исследуемые каолины относятся к неспекающемуся до 1400 °С глинистому сырью. Присутствие в фазовом составе всех проб каолинов, обожженных при оптимальной температуре (1450 °С), высокого содержания кристобалита (30–32 мас.%) обу-

словливает относительно невысокую прочность на сжатие образцов пластичного формования (не более 40 МПа).

Бокситовые породы Иксинского месторождения (*пробы И-2 и И-5*) – это высокоглиноземистое сырье (Al_2O_3 в прокаленном состоянии 60–77 мас.%) с содержанием железистых оксидов Fe_2O_3 от 3,9 до 7,3 мас.%. Особенностью минералогического состава иксинских бокситов является сложный полиминеральный состав, который определяет их как тип бемито-гидраргиллито-каолинитовых глинистых бокситов, что в комплексе определяет такие их технологические свойства как неспекаемость до температуры 1400 °С, прочность на сжатие 48–60 МПа (при температуре 1400 °С в зависимости от разновидности боксита).

По минералогическому составу тиманские бокситы представляют собой тип высокожелезистых (с содержанием оксида железа в прокаленном состоянии 16–25 мас. %) глинистых бокситов бемит-гематит-каолинитового состава. Высокое содержание железистых примесей обуславливают их полное спекание при температуре 1350 °С с формированием керамических структур с механическими характеристиками (прочностью на сжатие) до 50–55 МПа.

Чернореченский гранитоид сложен смесью кварца с полевошпатовыми минералами в виде калиевого, натриевого полевых шпатов и слюдистым минералом в форме биотита – калий-алюминий-магний-железосодержащей слюды. Диабаз Назаровского месторождения представляет собой полиминеральную породу, сложенную смесью олигоклаза, авгита, анортита, серпентинита и магнетита.

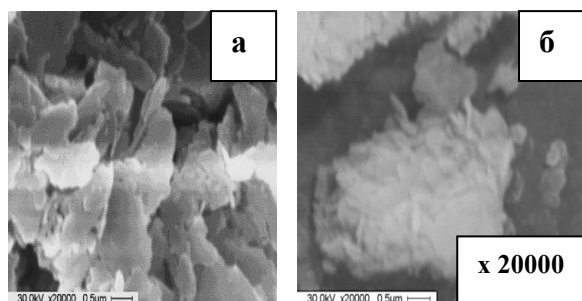


Рисунок 1 – Электронные микроснимки глинистого боксита И-2 (а) и полусухарного каолина К-1 (б): x 20000

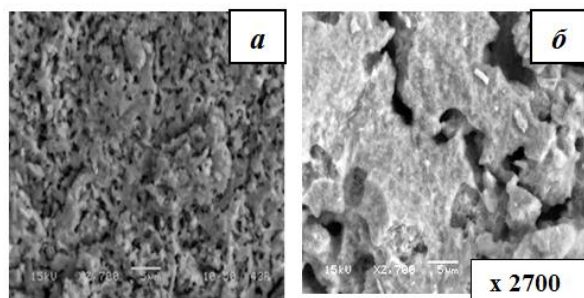


Рисунок 2 – Электронные микроснимки образцов полусухого прессования из боксита марки И-2 (а) и каолина марки К-1 (б), обожженных при 1450 °С: x 2700

Практика получения алюмосиликатных пропантов на основе огнеупорного глинистого сырья свидетельствует о том, что одной из причин невысокой прочности пропантов на основе каолинов является разупрочняющее действие процессов кристобалитизации кремнеземистой составляющей при обжиге.

Другую причину низкой прочности образцов на основе боровичских каолинов следует связывать с их природной сухарностью (непластичностью или малой пластичностью в исходном состоянии).

По данным электронной микроскопии (рисунок 1) иксинские глинистые бокситы сложены в основном достаточно крупными разобщенными пластинчатыми частицами, преимущественно изометрической формы с размером 1,5–3 мкм, а для исследуемых каолинов характерно наличие глини-

стых агрегатов размером от 3 до 5 мкм из пластинчатых частиц, размером не более 0,5 мкм.

Сухарность боровичских каолинов сказывается на процессах структурообразования при обжиге. Сопоставительный анализ результатов электронной микроскопии (рисунок 2) свидетельствует о том, что микроструктура обожженных прессованных образцов на основе боксита марки И-2 характеризуется однородностью и мелкопористостью за счет равномерного спекания в объеме керамического материала. Образцы каолина в спеченном состоянии характеризуются фрагментарной микроструктурой, представляющей отдельные спекшиеся фрагменты, разобщенные глубокими извилистыми порами. С учетом полученных сведений о сухарности исследуемых каолинов эта особенность может быть объяснена локальным спеканием частиц в объеме глинистого агрегата и частичным припеканием агрегатов между собой. Такая неоднородность и пористость микроструктуры образцов из боровичско-любытинских каолинов является еще одной причиной низкой прочности обожженных прессованных образцов.

В четвертой главе (Физико-химическое активирование процесса спекания муллита и повышения прочности муллитосодержащей керамики на основе природного сырья) рассматриваются вопросы отработки технологических параметров повышения прочности алюмосиликатной керамики на основе огнеупорных (каолинов) и легкоплавких глинистых пород в композициях с природными и оксидными добавками.

Основным способом улучшения прочностных характеристик керамического материала на основе природного сырья, принятым в данной работе, является увеличение суммарного содержания кристаллической фазы и, соответственно, уменьшение количества стекловидной фазы в структуре обожженного материала.

На практике это реализовалось следующими путями: а) повышением прочности алюмосиликатных керамических материалов за счет применения *природных силикатных добавок*, б) повышением прочности за счет использова-

ния оксидных модифицирующих добавок (Fe_2O_3 , MnO_2 , MgO , Na_2O , B_2O_3), в) применением предварительной термоподготовки сырья.

Используемые *природные добавки* делятся на два типа: а) высокоглиноземистые добавки (глинистые бокситы) к огнеупорному глинистому сырью (каолинам), обеспечивающие образование новых кристаллических фаз за счет реакций с

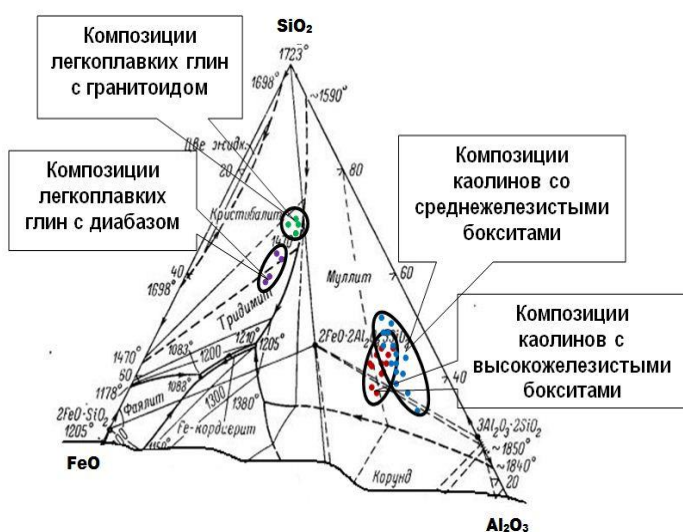


Рисунок 3 – Области составов исследуемых композиций легкоплавких и огнеупорных глин с добавками в системе $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

основным компонентом керамической массы (каолином), б) добавки каменистых пород (диабазов и гранитоидов) к легкоплавким глинам, являющиеся поставщиками дополнительного количества кристаллической фазы.

Действие оксидных *модифицирующих добавок* сводится к *активации процесса синтеза* муллита и спекания алюмосиликатной керамики.

Поскольку оценочными критериями качества алюмосиликатного сырья являются содержание в них оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , в данной работе компонентные составы всех анализируемых композиций характеризовались глиноземистым модулем (здесь и далее ГМ), представляющим отношение общего содержания Al_2O_3 к SiO_2 в этих смесях (Al_2O_3/SiO_2). Кроме того было введено понятие алюможелезистого модуля, представляющего отношение общего содержания оксида алюминия к оксиду железа (Al_2O_3/Fe_2O_3).

Результаты *теоретического обоснования* (на основании рассмотрения процессов, протекающих в исследуемых композициях в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$, рисунок 3) целесообразности использования бокситов как упрочняющих добавок, свидетельствует о преимущественном влиянии химического состава бокситового сырья (главным образом, содержания в них Al_2O_3 и Fe_2O_3), и его количества в смеси с каолином.

В частности расчетным способом выявлено, что в случае использования

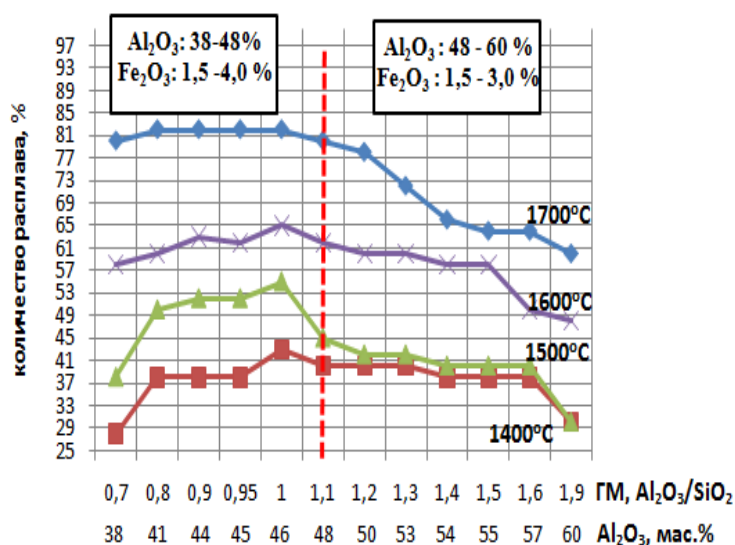


Рисунок 4 – Влияние состава композиций каолинов со среднежелезистыми (Fe_2O_3 до 10%) бокситами на образование расплава при нагревании (в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$)

среднежелезистых (с содержанием Fe_2O_3 до 10%) иксинских бокситов в композициях с боровичскими каолинами с повышением в их химическом 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 °C и вплоть до 1700 °C (рисунок 4) по сравнению с каолинами без добавки (с ГМ, равным 0,7–0,9).

В случае смесей с ГМ от 1,1 до 1,9 наблюдается изменение характера влияния вводимой бокситовой добавки (рисунок 4). В этих компози-

циях, вследствие преобладающего влияния вводимых с бокситом оксида алюминия над оксидом железа, наблюдается снижение общего содержания расплава за счет увеличения количества кристаллической фазы в результате связывания избыточного кремнезема оксидом алюминия, вводимым с бокситом, во вторичный муллит, что свидетельствует об их перспективности (согласно полученным практическим результатам) в технологии высокопрочной алюмосиликатной керамики (рисунок 5).

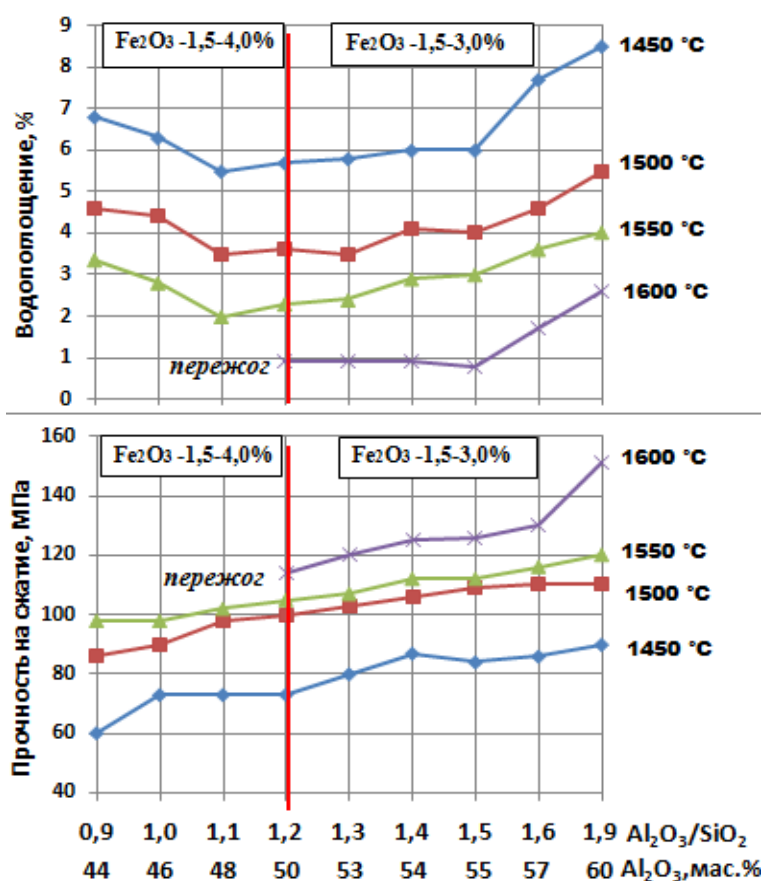


Рисунок 5 – Влияние состава композиций каолина со среднежелезистыми бокситами на спекание образцов полусухого прессования

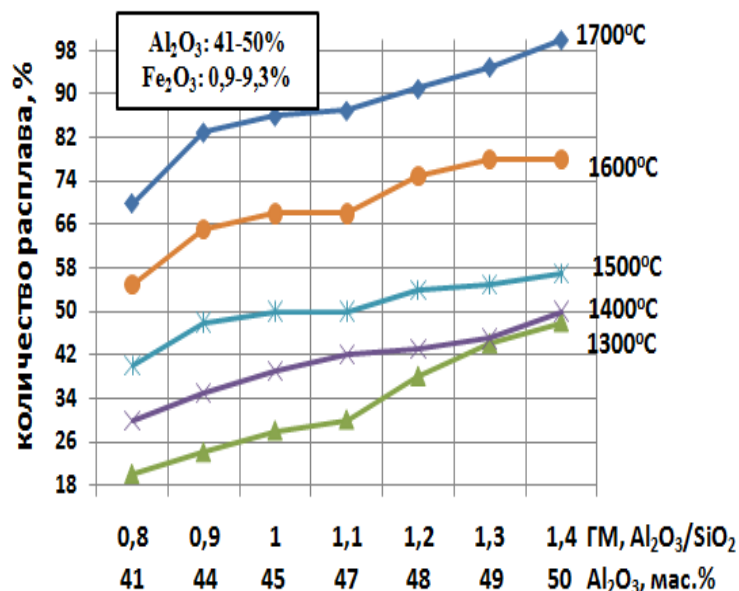


Рисунок 6 – Влияние состава композиций каолинов с высокожелезистыми (Fe_2O_3 более 15%) бокситами на образование расплава при нагревании (в системе $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$)

варительной подготовки глиносодержащего сырья при температурах 850, 900, 980 и 1150 °C на прочностные показатели прессованных образцов показали, что при увеличении температуры предварительного прокаливания каолина от

При введении в состав каолинов в качестве добавок *высокожелезистых* тиманских бокситов (с содержанием Fe_2O_3 15–25%) при возрастании в композициях отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ от 0,8 до 1,4 и содержания оксида железа от 0,9 до 9,3 мас.% наблюдается непрерывное увеличение количества расплава во всем диапазоне рассматриваемых температур, вплоть до полного плавления (рисунок 6). Это обусловлено флюсующим действием Fe_2O_3 , вносимого с высокожелезистым бокситом, на образование жидкой фазы при нагревании таких композиций. Согласно практическим исследованиям это положительно сказывается на ускорении процесса их спекания и увеличении прочностных характеристик образцов до 85–135 МПа уже при температуре обжига 1450 °C (рисунок 7).

Другим направлением активации процесса повышения прочности алюмосиликатных керамических материалов на основе природного сырья является *предварительное прокаливание* сырьевых компонентов, которое проводится с целью удаления химически связанной воды и приведения компонентов в химически активное состояние.

Проведенные исследования по оценке влияния пред-

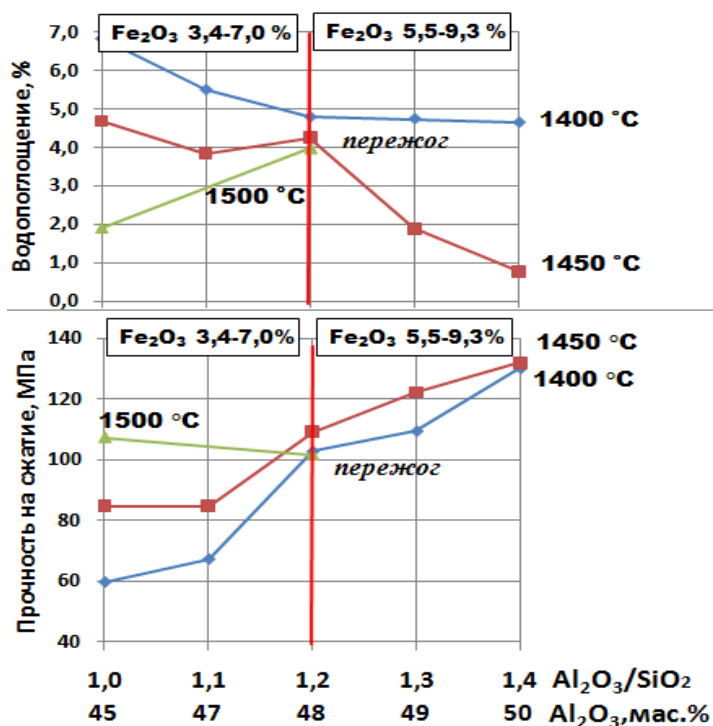


Рисунок 7 – Влияние состава композиций каолина с высокожелезистыми бокситами на спекание образцов полусухого прессования

влияния условий термоподготовки каолина (при температурах 850, 980, 1150 °C) и введения минерализующих добавок (Fe_2O_3 , MnO_2 , MgO , Na_2O , B_2O_3) на процесс упрочнения алюмосиликатной керамики (при температурах спекающего обжига 1350, 1400 и 1450 °C) показало наибольшую эффективность упрочняющего действия добавки 2% MgO и 5% Fe_2O_3 к каолину, прокаленному при температуре 980 °C, независимо от температуры спекающего обжига.

Поскольку для сухарного глинистого сырья характерно формирование фрагментарной (неоднородной) структуры после обжига (рисунок 2), обуславливающей относительно невысокие прочностные характеристики, в работе рассматривалось влияние способа измельчения (мокрого или сухого помола в шаровой мельнице) термообработанного полусухарного боровичского каолина на формирование структурно-механических свойств образцов на его основе.

Установлено, что прокаленный при 980 °C каолин, прошедший стадию мокрого помола, в 2–2,5 раза активнее спекается по сравнению с каолином сухого измельчения, о чем свидетельствуют показатели водопоглощения ниже 2% и прочность на сжатие до 115–230 МПа, которые в случае каолина без добавок и с добавками 5% Fe_2O_3 и 2% MgO достигаются уже при температуре 1400 °C. В то время как образцы на основе прокаленного при аналогичных условиях каолина, измельченного сухим способом, даже при температуре обжига 1450 °C не достигают показателей водопоглощения ниже 5%. Значительное ускорение процесса спекания и повышение прочностных характеристик образцов на основе прокаленного полусухарного каолина, измельченного мокрым способом, связано с полной дезагрегацией его частиц и увеличением их дисперсности от 3–5 до 0,8–0,9 мкм.

850 °C до 980 °C в зависимости от температуры спекающего обжига образцов (1350–1450 °C) наблюдается увеличение прочности и снижение водопоглощения материала практически в 2–2,5 раза (с 42–52 МПа до 80–89 МПа и с 12–15% до 8,5–5,5% соответственно).

Упрочнение образцов из исследуемых каолинов в зависимости от температуры их предварительного прокаливания обусловлено как активацией спекания (уплотнения) образцов, так и изменением их фазового состава при температуре спекающего обжига (активацией синтеза муллита и снижением содержания кристобалита).

Опробование комплексного

Поэтому в случае использования этих каолинов как основного сырья для получения пропантов целесообразно изменение схемы подготовки каолина путем перехода на мокрый способ помола каолина с последующим обезвоживаем шликера в башенных распылительных сушилках, что позволит получить стабильный по составу, строению и свойствам сырьевой компонент для последующего его использования в технологии алюмосиликатных пропантов.

По эффективности упрочняющего действия минерализующих добавок предложен ряд термической активности для каждого минерализатора в зависимости от способа подготовки сырьевых компонентов и температурных условий ведения процесса (рисунок 8).

Температура подготовки каолина, °C	Помол прокаленного каолина		Температура обжига образцов, °C
	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 8 – Влияние вида модифицирующей добавки (2% MnO₂, 2% MgO, 5% Fe₂O₃), способа помола прокаленного при 980°С сухарного каолина и температуры обжига композиций на повышение прочности образцов полусухого прессования

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 2).

В случае использования в качестве основного сырьевого компонента для получения алюмосиликатной керамики *легкоплавкого* глинистого сырья в комбинациях с природными каменистыми добавками установлено, что введение добавок диабазовой и гранитоидной пород в состав легкоплавких глин Первомайского месторождения в количестве 20–30 мас.% позволяет достичь максимальной прочности на сжатие образцов полусухого прессования (до 160–200 МПа) при температуре спекающего обжига 1050–1100 °С. Такое упрочняющее действие этих добавок обусловлено увеличением суммарного содержания кристаллической фазы (более ранним синтезом муллита и образованием кристобалита при температурах 1050–1100 °С).

В пятой главе (Разработка составов и технологии керамических алюмосиликатных пропантов на основе глиносодержащего сырья) рассматриваются вопросы разработки эффективных технологических схем получения

Таблица 2 – Влияние химического состава композиций на основе огнеупорного глиносодержащего сырья на процессы фазообразования и формирование механических свойств алюмосиликатной керамики

Глиноземистый модуль Al_2O_3/SiO_2	Содержание, %		Алюможелезистый модуль Al_2O_3/Fe_2O_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 железо-алюмосиликатного расплава; 3) перекристаллизация из расплава игольчатого муллита	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		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

алюмосиликатных керамических пропантов из отечественного огнеупорного сырья (полусухарных каолинов, средне- и высокожелезистых глинистых бокситов) и легкоплавких красножгущихся глин Первомайского месторождения.

Получение алюмосиликатных пропантов на основе исследуемого глинистого сырья осуществлялось по схеме, включающей операции дробления и брикетирования сырья, термообработку брикетов, помол продукта термообработки сухим или мокрым способами до размера частиц менее 63 мкм, гранулирование до насыпной плотности 0,9–1,0 г/см³ (в сухом состоянии) с использованием водного раствора пластифицирующей добавки, сушку гранул, промежуточный рассев, спекающий обжиг, окончательный рассев на товарные фракции пропантов.

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.

Выявлено, что использование добавок среднежелезистых бокситов в алюмосиликатных композициях с глиноземистым модулем 1,4–1,9 на основе

термообработанного полусухарного каолина, измельченного мокрым способом, позволяет получить при температуре 1500 °С среднеплотные алюмосиликатные пропанты с насыпной плотностью 1,60–1,65 г/см³, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 52 МПа (таблица 3).

Таблица 3 – Оптимальные составы, технологические параметры получения и свойства пропантов на основе композиций глиносодержащего сырья с упрочняющими добавками

Шифр	ГМ (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)	Темпера- тура, °С	Способ измель- чения сырья	Фрак ция гра- нул	Свойства пропанта		Состав, %	
		прокали- вание сы- рья/обжиг гранул			насыпная плот- ность, г/см ³	доля разрушен- ных гра- нул, %	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
<i>пропанты на основе боровичского каолина, давление разрушения 52 МПа*</i>								
без добавок								
K1-0	0,9	<u>980</u> 1500	сухой	20/40	1,51	21,3	45,3	0,9
			мокрый			1,55		
с добавкой среднежелезистого боксита								
K1И2-3	1,4	<u>980</u> 1500	сухой	20/40	1,60	16,2	54,3	1,7
			мокрый			1,65		
K1И2-5	1,9	<u>980</u> 1500	мокрый	20/40	1,60	6,5	60,6	2,3
<i>пропанты на основе легкоплавкой глины, давление разрушения 34,5 МПа**</i>								
без добавок								R ₂ O
А-0	0,3	<u>750</u> 1100	сухой	16/20	1,27	41,0	19,4	3,8
				20/40	1,32	11,4		
с добавкой гранитоидной породы								
АГ-2	0,3	<u>750</u> 1050	сухой	16/20	1,43	24,3	18,5	4,4
				20/40	1,42	9,6		
<i>давление разрушения 52 МПа**</i>								
с добавкой гранитоидной породы								
АГ-3	0,3	<u>750</u> 1050	сухой	16/20	1,40	23,8	18,1	4,7
				20/40	1,42	9,0		
АГ-5	0,2	<u>750</u> 1050	сухой	16/20	1,43	22,6	17,2	5,3
				20/40	1,44	8,8		
		<u>750</u> 1100	сухой	16/20	1,39	14,2		
				20/40	1,43	6,3		
с добавкой диабазовой породы								
АД-5	0,3	<u>750</u> 1050	сухой	16/20	1,41	24,2	18,3	3,3
				20/40	1,42	9,5		
АД-7	0,3	<u>750</u> 1100	сухой	16/20	1,45	23,2	17,8	3,1
				20/40	1,44	9,1		

*требования ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные» доля разрушенных гранул фракции 16/20 не более 20%, фракции 20/40 – не более 7%.

**требования API (American Petroleum Institute)- доля разрушенных гранул фракции 16/20 не более 25%, фракции 20/40 – не более 10%.

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 заключении подведены основные итоги выполненных исследований.

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 Fe₂O₃ 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 Al₂O₃ – 44–48%, Fe₂O₃ – 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 Al₂O₃ – 50–60%, Fe₂O₃ – 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 Fe₂O₃ – 15–25%) к каолину в композициях с глиноземистым модулем от 1,0 до 1,4 (суммарное содержание Al₂O₃ – 45–50%, Fe₂O₃ – 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).

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. **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.
2. **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 // *Procedia Chemistry*. – 2014. – V. 10. – P. 31–35.
3. **Devyashina (Govorova), L.P.** Activation of Synthesis and Sintering of Mullite Aluminosilicate Ceramics Based on Natural Raw Materials / T.V. Vakalova, **L.P. Devyashina (Govorova)**, A.A. Reshetova, A.Y. Tokareva, E.V. Shvagruckova // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 1040. – P. 268–271.
4. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Влияние условий термоподготовки 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.
5. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Повышение плотности алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глиносодержащего сырья / Т.В. Вакалова, Н.С. Крашенникова, А.А. Решетова, **Л.П. Девяшина (Говорова)**, А.Ю. Токарева // *Новые огнеупоры*. – 2013. – №3. – С. 28.
6. **Девяшина (Говорова), Л.П.** 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.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

7. **Devyashina (Govorova), L.P.** Influence of kaolin ignition temperature changes on the strength qualities of proppants / T.V. Vakalova, A.A. Reshetova, **L.P. Devyashi-**

- na (Govorova), E.A.** Domuhovskaya // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST) – Томск: IEEE. – 2012. – V. 1. – P. 7–10.
8. **Devyashina (Govorova), L.P.** Features of chemical-mineralogical composition and processing properties for medium-ferrous bauxites / **L.P. Devyashina (Govorova) L.P.**, T.V. Vakalova, E.V. Shvagruckova, A.A. Reshetova, A.P. Potapova // MATEC Web of Conferences. – V. 85. – Article number 01025.
9. **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: Тр. XVI Межд. симп. им. М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – Т.2. – С.645–647.
10. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Перспективы использования отечественного огнеупорного глинистого сырья Северно-Западного региона в технологии алюмосиликатных пропантов / А.С. Скрипченко, **Л.П. Девяшина (Говорова)**, В.В. Скурихин // Проблемы геологии и освоения недр: Тр. XVI Межд. симп. им. М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – Т.2. – С.668–670.
11. **Devyashina (Govorova), L.P.** Investigation of the high-ferrous bauxite using possibility in the aluminosilicate proppants technology / A.A. Reshetova, **L.P. Devyashina (Govorova)** // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. XIII всеросс. науч.-практ. конф. им. Л.П. Кулёва. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012. – Т.2. – С. 284–286.
12. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Возможности использования глинистых бокситов в технологии плотноспеченной алюмосиликатной керамики / **Л.П. Девяшина (Говорова)**, А.Ю. Токарева // Современные техника и технологии: сб. труд. XIX Межд. науч.-практ. конф. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – Т.2. – С. 34–35.
13. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Иксинские глинистые бокситы – перспективное сырье для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов / **Девяшина (Говорова) Л.П.**, Токарева А.Ю. // Проблемы геологии и освоения недр: Тр. XVII Межд. симпози. им. М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – Т. 2. – С. 655–657.
14. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Особенности использования сухарного огнеупорного глинистого сырья в технологии высокопрочной алюмосиликатной керамики / **Девяшина (Говорова) Л.П.**, Токарева А.Ю. // Проблемы геологии и освоения недр: Тр. XVII Межд. симпози. им. М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – Т.2. – С. 657–659.
15. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Влияние предварительной термоподготовки 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: сбор. доклад. IV Всеросс. конф. студ. Элитного технического образования. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – С.17–20.
16. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Алюмосиликатные пропанты повышенной прочности на основе отечественного огнеупорного глиносодержащего сырья / **Л.П. Девяшина (Говорова)** // Сборник материалов Всеросс. молодеж. науч.

конф. с межд. участ. «Инновации в материаловедении». – М.: ООО «Ваш полиграфический партнер». – 2013. – С.88.

17. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Керамические материалы на основе огнеупорного алюмосиликатного сырья для нефтегазодобывающей отрасли / **Л.П. Девяшина (Говорова)** // Творчество юных – шаг в успешное будущее: Матер. VII Всеросс. науч. студен. конф. им. М.К. Коровина. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2014. – С. 345–349.

18. **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: матер. XVI Межд. науч.-практ. конф. им. Л.П. Кулёва. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2015. – Т. 1. – С. 83–86.

19. **Девяшина (Говорова), Л.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: Тр. XIX межд. симпоз. им. М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2015. – Т.2. – С.312–314.

20. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Минералогические и технологические особенности легкоплавкого глинистого сырья Красноярского края / А.И. Рыбалова, **Л.П. Девяшина (Говорова)**, Л.А. Загайнова // Проблемы геологии и освоения недр: Тр. XIX межд. симпоз. им. М.А. Усова. – 2015. – Т.2. – С. 314–316.

21. **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: Матер. XVII межд. научн.-практ. конф. им. Л.П. Кулева. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – С. 509–510.

22. **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: Матер. XVII межд. научн.-практ. конф. им. Л.П. Кулева. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – С. 64–65.

23. **Девяшина (Говорова), Л.П.** Перспективы использования полусухарного боровичско-любытинского каолина в технологии плотнospеченной алюмосиликатной керамики / **Л.П. Девяшина (Говорова)**, М.А. Бурыхина, А.С. Киснер, А.П. Потапова // Проблемы геологии и освоения недр: Тр. XX межд. симпоз. им. М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – Т. 2. – С.650–652

24. **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: Тр. XX межд. симпоз. им. М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – Т. 2. – С.652–654.

25. **Девяшина, Л.П.** Способы повышения прочности алюмосиликатной керамики на основе сухарного глинистого сырья / **Л.П. Девяшина**, А.П. Потапова // Сб. тр. V межд. научн.-практ. конф. «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск: STT. – 2016. – С.326–328.