

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

Школа ИШНПТ  
 Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология  
 Отделение школы (НОЦ) НОЦ им Н.М. Кижнера

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>Разработка муллитно-кордиеритовой керамики на основе природного сырья</b>
<u>УДК 666.762.11/.14</u>

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4-ГМ-82	Сергеев Николай Петрович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Вакалова Т.В.	д.т.н., профессор		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу: «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Спицына Л. Ю.	к.э.н.		

По разделу: «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Романцов И. И.	к.т.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Казьмина О.В.	д.т.н., профессор		

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
 высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа ИШНПТ  
 Направление подготовки Химическая технология  
 Отделение школы (НОЦ) НОЦ им Н.М. Кижнера

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

### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
4-ГМ-82	Сергееву Николаю Петровичу

Тема работы:

<b>Разработка муллит-кордиеритовой керамики на основе природного сырья</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№ 50-28/с от 19.02.2020

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2020
--	------------

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>	Объект исследования: огнеупорное глинистое сырье и серпентинит природного происхождения.
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	Аналитический обзор литературы, обработка и анализ исследуемого сырья, раздел с экономическим обоснованием, безопасностью жизнедеятельности и социальной ответственности, заключение по работе и общие выводы.
<b>Перечень графического материала</b>	Презентация в MS PowerPoint: - Характеристика исходного сырья; - Результаты экспериментов; - Выводы по работе.
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
Раздел	Консультант
1. Литературный обзор. 2. Методы исследования 3. Экспериментальная часть	Вакалова Татьяна Викторовна

Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Спицына Любовь Юрьевна
Социальная ответственность	Романцов Игорь Иванович
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
Литературный обзор;	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	09.03.2020
---	------------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Вакалова Татьяна Викторовна	д.т.н., профессор		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4-ГМ-82	Сергеев Николай Петрович		

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ  
ПО ООП 18.04.01 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

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

**Министерство науки и высшего образования и Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Школа ИШНПТ  
Направление подготовки Химическая технология  
Уровень образования магистр  
Отделение школы (НОЦ) НОЦ им Н.М. Кижнера  
Период выполнения (осенний / весенний семестр 2019/2020 учебного года)

Форма представления работы:

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

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2020
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
07.06.2020	Основная часть	75
05.06.2020	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
05.06.2020	Социальная ответственность	10

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Вакалова Т.В.	д.т.н, профессор		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Казьмина О.В.	д.т.н, профессор		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 163 страницы, 42 таблицы, 23 рисунков, 48 источников литературы.

Целью выпускной работы является разработка муллито-кордиеритовой керамики на основе природного сырья.

Были поставлены и решены следующие задачи:

- Исследование природного сырья на химический и фазовый состав;
- исследование процесса фазообразования природного сырья при обжиге;
- исследование использования муллито-кордиеритовой керамики в технологии получения алюмосиликатных пропантов высокой прочности;

Ключевые слова: Муллит, кордиерит, алюмосиликатные пропанты, магнезиальные пропанты, огнеупорные глины, глинистое сырье, серпентинит, диаграмма состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , процессы фазообразования, спекание, технология получения пропантов.

В первой части работы приведено описание общих сведений о пропантах, их применении и свойствах, а так же сырье для его получения.

Вторая часть работы состоит из методов исследования характеристик сырья и полученных образцов.

В третьей части содержатся обработанные результаты исследования физико-химических и технологических свойств глинистого и серпентинитового сырья при его спекании.

В четвертом разделе ВКР приведены анализ и расчёт основных параметров для реализации конкурентоспособного продукта и требования ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Пятая глава рассматривает вопросы о выполнении требований к безопасности и гигиене труда, к промышленной безопасности, охране окружающей среды и ресурсосбережению.

## Оглавление

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1 Назначение и условия службы пропантов .....	11
1.2 Свойства и характеристика пропантов .....	13
1.2.1 Классификация пропантов.....	13
1.2.2 Свойства керамических пропантов.....	14
1.2.3 Требования к керамическим пропантам .....	16
1.3 Сырьевые материалы для получения алюмосиликатных пропантов .....	18
1.4 Процессы фазообразования в керамических массах магнезиально-силикатного сырья .....	25
1.4.1 Характеристика системы MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> .....	26
1.4.2 Характеристика структуры и свойств муллита и кордиерита .....	28
1.4.3 Способы активации спекания алюмосиликатной и магнезиально-силикатной керамики ...	30
1.5 Технологические особенности получения керамических пропантов .....	36
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ .....	38
2.1 Рентгеновский анализ .....	38
2.2 Растровая электронная микроскопия.....	40
2.3 Комплексный термический анализ .....	40
2.4 Определение величины водопоглощения керамических образцов.....	42
2.5 Определение воздушной и огневой усадки .....	43
2.6 Определение предела прочности при сжатии обожжённых образцов .....	44
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	46
3.1 Краткая характеристика месторождений используемых сырьевых компонентов .....	47
3.2 Характеристика исходных сырьевых компонентов.....	49
3.2.1 Химический состав исходного сырья.....	49
3.2.2 Диагностика минералогического состава исследуемого сырья рентгеновским и термическим методами .....	50
3.3 Разработка керамического материала муллито-кордиеритового состава .....	58
3.4. Исследование процесса получения керамики муллито-кордиеритового состава .....	64
ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ .....	77
4.1 Потенциальные `потребители результатов` исследования .....	77
4.2 Анализ конкурентных технических` решений.....	78
4.4 Диаграмма Исикавы .....	83
4.5 SWOT-анализ.....	84
4.6 Инициация проекта .....	87
4.6.1 Цели и результат проекта .....	87

4.6.2 Организационная структура проекта.....	88
4.6.3 Ограничения и допущения проекта.....	88
4.7 Планирование управления научно-техническим проектом.....	89
4.7.1 Определение трудоемкости выполнения работ .....	89
4.7.2 Разработка графика проведения научного исследования .....	90
4.8.1 Расчет затрат на оборудование для экспериментальных работ.....	96
4.8.2 Основная заработная плата исполнителей темы .....	97
4.8.3 Отчисления во внебюджетные фонды .....	99
4.8.4 Накладные расходы .....	100
4.8.5 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта .....	100
4.9 Определение ресурсной эффективности проекта.....	101
ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	110
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	110
5.2. Производственная безопасность .....	112
5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов при производстве .....	114
5.3 Экологическая безопасность .....	124
5.3.1. Защита селитебной зоны .....	125
5.3.2. Защита атмосферы .....	125
5.3.3. Защита гидросферы.....	125
5.3.4. Защита литосферы.....	125
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	126
ВЫВОДЫ .....	131
Список литературы .....	133
Приложение А.....	139



## **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1 Назначение и условия службы пропантов**

Нефтедобывающая промышленность в современных реалиях достаточно часто использует технологию гидроразрыва пласта, суть которой заключается в повышении эффективности извлечения нефти и газа в более глубоких толщах земли. Одним из компонентов данной технологии является расклинивающий агент и жидкость разрыва. Данные расклинивающие агенты так же называют пропантами.

Пропант — прочный материал в виде гранул, предназначенный для предотвращения смыкания земляного пласта после гидроразрыва под действием горного давления и обеспечения их проницаемости.

Гидравлический разрыв пласта представляет собой гидромеханическое воздействие на продуктивный пласт путем создания избыточного давления закачкой жидкости разрыва. В ходе этого процесса пласт расщепляется либо вдоль естественных трещин, либо по плоскостям напластования [1]. После разрыва под действием жидкости трещина увеличивается, в данные трещины самой жидкостью транспортируется расклинивающий агент, который обеспечивает их фиксацию после снятия избыточного давления.

По внешнему виду пропанты представляют собой сыпучий материал в виде сферических гранул диаметром от 0.5 до 1.2 мм (в зависимости от условий гидроразрыва). Они обязаны выдерживать большое горное давление (доходящее до 100 МПа), соответственно иметь большую прочность, а также сопротивляться корродирующему действию агрессивной среды. Сферические гранулы обладают наиболее эффективной формой пропанта, так как обеспечивают максимальную проницаемость и соответственно извлекаемость углеродного сырья.

В задачу пропантов входит обеспечение высокой проницаемости и поддержание тока жидкости в течение жизни скважины.

В качестве пропантов используются разные органические и неорганические вещества, а также их комбинация. Часто используемым расклинивающим агентом является кварцевый песок с необходимым гранулометрическим составом. Его положительной стороной является достаточно низкая цена, но с уменьшением легкодоступных месторождений углеводородов ведется разработка труднодоступных месторождений, где использование песка не обеспечивает должного удержания трещин пласта. Существует необходимость в керамических пропантах с высокими показателями сферичности и прочности.

Проблемой при разработке состава для пропантов является присутствие конкурирующих между собой параметров, таких как высокая прочность при низких значениях насыпной и кажущейся плотности гранулированного материала [2]. При этом необходимо учитывать и способность к формованию для формирования более округлой формы гранул.

Условия службы определяют собственные функциональные свойства пропантов. Пропанты должны подбираться индивидуально в зависимости от нефтяного месторождения, при этом необходимо учитывать ширину трещины и глубину, полученную от гидроразрыва пласта. Порода при этом, т.е. почва тоже учитывается. Высокая прочность и минимальные значения насыпной являются основным требованием пропанта. Химическая стойкость тоже является определяющей при выборе, агрессивная среда и кислотность флюида, могут разрушить пропант или привести к понижению его прочности [2].

Стоит сфокусировать внимание на пропантах, использующих в своем составе магнийсиликатное сырье. Дешевизна и доступность сырья, а так же хорошие прочностные характеристики, выводят такие пропанты на конкурентоспособный рынок.

## 1.2 Свойства и характеристика пропантов

### 1.2.1 Классификация пропантов

В основном расклинивающие агенты классифицируются на несколько групп, в зависимости от материалов, приведенных в табл. 1.1.

Таблица 1.1- Материалы, используемые в качестве пропантов [3]

Материалы	Описание	Преимущества	Недостатки
Кварцевый песок	Песок рассеянный на необходимый гранулометрический состав, добыча ведется на разработанных месторождениях.	Доступность и малая стоимость, а так же пригодность для всех типов пластов.	Очень низкая проницаемость за счет неправильной формы и невысокая прочность, что не позволяет добывать нефтепродукт при более высоких давлениях.
Песок с полимерным покрытием	Пропант со смоляным покрытием, в качестве которого применяются пластиковые покрытия.	Повышенная прочность и проницаемость, по сравнению с кварцевым песком.	Поверхность растворяется при контакте с кислотами.
Керамические пропанты	Синтетические материалы, получаемые при спекании шихты определенного состава, предварительно прошедшей стадию грануляции.	Очень высокая прочность при сжатии, устойчивость к воздействию, как кислот, так и щелочей.	Высокая плотность, обеспечивает малую проницаемость, а так же высокая стоимость.

Керамические пропанты могут изготавливаться на основе различного сырья, наиболее распространены алюмосиликатные пропанты на основе каолина или боксита и магнезиально-силикатные пропанты. Первые отличаются высокой стойкостью к кислотам, при этом они имеют близкие показатели истинной плотности ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ), прочностные характеристики тоже схожи [4, 5]. Основным отличием является то, что алюмосиликатные пропанты имеют высокую стоимость из-за дорогого сырья. Для магнезиально-силикатных пропантов сырьевая база более распространённая и дешёвая.

### **1.2.2 Свойства керамических пропантов**

Так как с каждым годом легкие месторождения нефти иссекают, ГРП проводят на более больших глубинах, поэтому использование керамического песка в роли пропантов неэффективно. Требуется все более и более прочный материал, какими и являются керамические пропанты.

Основными характеристиками керамических пропантов являются:

- Прочность;
- размер гранул;
- сферичность и окатанность гранул;
- плотность;
- пористость.

Прочность обеспечивает длительную проводимость трещины на глубине залегания пласта, в связи с этим и является основной характеристикой.

От размера гранул зависят определённые показатели при гидроразрыве пласта. При увеличении размера гранул, увеличивается проницаемость упаковки пропанта в трещине, тем самым повышается эффективность извлечения нефтепродуктов из скважины. Следует учесть, что при использовании более крупной фракции пропантов, появится проблема с доставкой расклинивающего агента к трещине,

сопровождающаяся с экономическими растратами. Использование пропанта с крупной фракцией в слабоцементируемых скважинах, где имеет место засоренность в виде мелких частиц, приводит к закупорению упаковки пропантов. Это снижает ее проницаемость, в таких местах целесообразнее использовать более мелкую фракцию. При увеличении размера зерен пропанта падает прочность [6]. Необходимо подбирать данную характеристику исходя из условий и места гидроразрыва пласта.

Сферичность и окатанность гранул определяют объем пустот упаковки расклинивающего агента и саму упаковку гранул. Окатанность гранул – это мера относительной остроты граней пропанта, а сферичность пропанта определяется как близость формы гранул к идеальной сфере [6]. Повышение сферичности и окатанности гранул приводит к повышению пористости пачки пропанта. Высокие показатели сферичности и округлости гранул обеспечивают равномерную нагрузку на пачку пропанта, это повышает стойкость пропанта под высоким давлением [6].

Плотность пропанта влияет на доставку пропанта к трещине и его расположение там. Плотность пропанта влияет на гидродинамические характеристики жидкости, и в зависимости от плотности подбираются жидкости или высокой вязкости, либо меняются условия закачки жидкости. Следует также брать во внимание то, что при более плотных пропантах увеличивается прочность упаковке, но это приводит к ее уплотнению, а значит к понижению проницаемости [6].

Пористость – доля объема пустот к общему объему материала. Измеряется в процентах или в долях (от 0 до 1). При низкой пористости больше прочность упаковки на раздавливание и меньше хрупкость [6].

Комплекс физико–механических и химических свойств керамических пропантов оказывает высокое влияние на эффективность технологии гидроразрыва и выход углеводородов.

Состав шихты, из которой получают пропанты, формирует и задает свойства конечного продукта при его производстве. Помимо того что свойства влияют на процесс гидроразрыва, они взаимосвязаны между собой.

### 1.2.3 Требования к керамическим пропантам

Физико-механические и химические свойства пропантов должны соответствовать требованиям по ГОСТ Р 51761-2013. Требования приведены таблице 1.2 .

Таблица 1.2 - Требования к керамическим пропантам [6]

Наименование показателя	Значение показателя для фракции							
	10/14	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
1 Массовая доля, %, не менее	50							
2 Гранулометрический состав, %, не более - массовая доля гранул: оставшихся на сите номер:								
7	0,1	-	-	-	-	-	-	-
8	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-
12	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-
16	-	-	-	-	-	0,1	-	-
20	-	-	-	-	-	-	0,1	-
30	-	-	-	-	-	-	-	0,1
прошедших через сито номер:								
20	1,0	-	-	-	-	-	-	-
30	-	1,0	1,0	-	-	-	-	-
40	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-

Продолжение таблицы 1.2

50	-	-	-	-	-	1,0	-	-
70	-	-	-	-	-	-	1,0	-
100	-	-	-	-	-	-	-	1,0
3 Массовая доля гранул основной фракции, %, не менее	90,0							
4 Сферичность, условные единицы, не менее	0,7							
5 Округлость, условные единицы, не менее	0,7							
6 Растворимость в смеси соляной и фтористоводородной кислот, %, не более	8,0							
7 Растворимость в соляной кислоте, %, не более	1,0							
8 Мутность, ЕМФ, не более	200							
9 Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	1,9							
10 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
11 Относительное изменение массы при прокаливании, %, не более	5,0							

Показатели давлений 51,7 и 68,9 МПа при определении прочности на сжатие упаковки аналогичны показателям давления  $7.5 \cdot 10^3$  и  $1.0 \cdot 10^3$  фунт/дюйм.

По контракту между сторонами разрешается изготавливать пропанты других фракций, это оговаривают в контракте на поставку [6].

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

В современном понимании керамика это класс изделий, который обладает общими специфическими свойствами. Керамическое изделие производится обязательно по керамической технологии из минерального или технического сырья. Керамическая технология включает несколько основных этапов, как правило, это дробление и измельчения сырья, сушка, и обжиг в печах с определенными условиями [7]. В конечном этапе образуется изделие с необходимой структурой и индивидуальными свойствами.

Как было приведено выше, состав керамических масс во многом определяет конечные свойства и структуру полученной керамики.

Исходные материалы для керамического производства можно разделить на основное и вспомогательное. Основное сырье определяет фазовый состав и свойства получаемой керамики и основные свойства керамической массы перед обжигом, в то время как вспомогательное оптимизирует технологические процессы, позволяет снизить температуру обжига и скорректировать определенные свойства керамики. Основное сырье в керамической массе обладает большей долей, чем вспомогательное.

Возможно отсутствие вспомогательного сырья, например как глина при производстве строительной керамики [7].

В керамической отрасли сырье можно проклассифицировать на три отдельные группы: природное, искусственное и техногенное.

Природное сырье после добычи, как правило, отправляют прямо на производство, если существует необходимость, то его предварительно обогащают и сортируют.



Искусственное сырье отличается повышенными критериями качества и чистоты. Его производство опирается на химическую переработку природного или искусственного материала.

Техногенное сырье - отходы других производств, которые можно использовать для получения новых продуктов, что позволяет уменьшить отходы и загрязнение окружающей среды.

### **1.3.1. Характеристика глинистого сырья**

Глина - это горная порода, основу которой слагают гидроалюмосиликаты – дисперсная часть и кварцевый песок. При затворении водой глина способна образовывать пластичную и легко формуемую массу, а при высыхании не теряет приданную форму. После обжига образуется твердое и прочное камневидное тело.

Образование глинистых минералов происходило в результате механического выветривания горных пород, а также влияния химического воздействия горячих растворов вулканических пород (фторидов, хлоридов, боридов, сернистых и других соединений) и биохимического разложения пород «силикатными» бактериями. В результате таких процессов полевые шпаты преобразуются в каолинит [7]:



Каолинит, галлуазит, монтмориллонит, гидрослюды являются основой минеральных глин, и используются в керамической промышленности.

Строение минералов глин, как правило, слоистое или, по-другому, листовое. Небольшой группой по строению являются минералы с ленточной структурой (встречаются в бентонитовых глинах). В глинах встречаются как совершенные кристаллы, дефектные, неупорядоченные фазы, существуют и аморфные, все зависит от состава и происхождения минералов.

Огнеупорная глина обладает белым или серо-белым цветом, в зависимости от состава, белый цвет придает глине чистый каолинит. По

структуре глинистые минералы классифицируют на каолиновые, монтмориллонитовые и гидрослюдовые (иллитовые) группы.

В каолиновую группу входят такие минералы как каолинит, диккит, галлуазит. Монтмориллонитовая группа вмещает монтмориллонит, нонтронит, гекторит, а группа гидрослюдов состоит из гидрослюды, иллита, аллевардита [9]. По содержанию глинозема (в прокаленном состоянии) разделяют на высокоосновные ( $Al_2O_3 > 40\%$ ), основные (30—40%) и полукислые (15—30%).

Огнеупорные глины обладают определёнными пластичными свойствами при контакте с водой. Смеси с водой образуют вязкую структуру, которая может принимать любую форму, и тем самым имеет прекрасные формовочные свойства. После удаления влаги и последующего обжига, сохраняется заданная форма и возникает высокая прочность, как и огнеупорность (1580—1750°C) [10].

Основой огнеупорных глин является каолинит, т.к. с него синтезируется одна из важнейших фаз в керамической промышленности – муллит. Каолинит является глинистым минералом из группы водных силикатов алюминия с химическим составом  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$  (или оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) 39,5%, оксид кремния ( $SiO_2$ ) 46,5%, вода ( $H_2O$ ) 14,0%). Дисперсность его невысокая. Емкость поглощения не превышает 20 мг-экв/на 100 г.

Двухслойная кристаллическая решетка каолинита состоит из слоя кремнекислородных тетраэдров и слоя алюмо-кислородо-гидроксильных октаэдров. Такое строение в сильной степени оказывает влияние на его свойства. Каолинит не поглощает воду в большом количестве, так как её доступ в межпакетное пространство затруднен из-за сильной связи между пакетами. Расстояние между пакетами постоянно ( $7,2\text{Å}$ ) [11]. На рисунке 1 представлена схема строения кристаллической решетки каолинита.

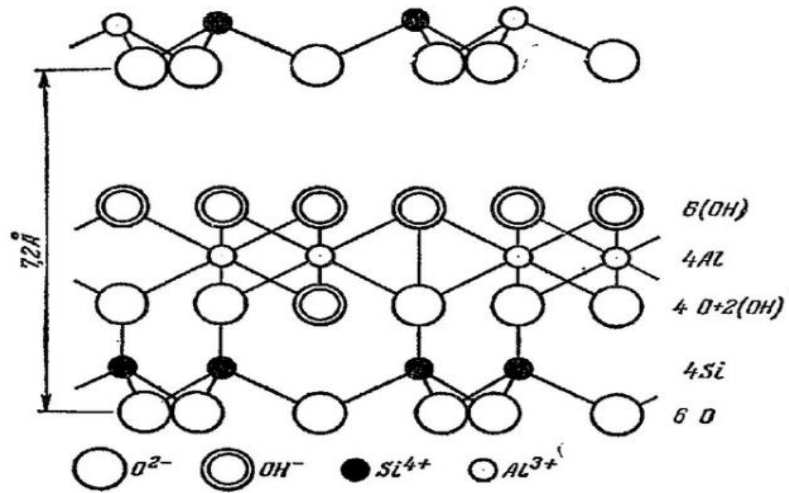


Рис. 1.1. Схема строения кристаллической решетки каолинита [11]

Из-за сильной связи и особенности строения, в межпакетное расстояние затруднено попадание, других элементов и примесей. Эта особенность объясняет чистоту каолиновых глин и, как следствие, высокую прочность керамических изделий.

На рис.1.2 можно пронаблюдать изображение каолиновых пластины под электронным микроскопом.

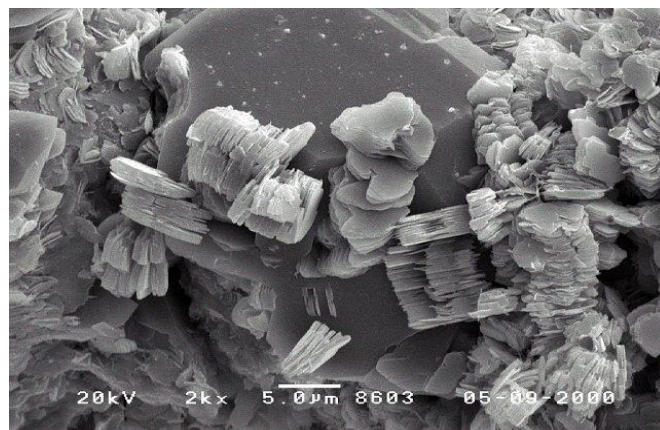


Рис. 1.2. Аутигенные каолиновые пластины, покрывающие кварцевые зерна, заросшие аутигеническим кварцем. SEM-образ образца сердечника [12].

В основе кристаллической структуры каолинита лежит большое количество слоев из кремнекислородных тетраэдров, имеющих три общих кислорода и связанных попарно через свободные вершины алюминием и

гидроксидом. Каолинит обладает весьма совершенной спайностью за счет слабых связей между слоями. Структура определяется различной вариацией наложения слоев, этот фактор является важнейшим при классификации каолинита [13].

Физические свойства определяются слоистой структурой каолинита, она придаёт минералам на его основе (глинам и каолинам) свойство пластичности. Каолинит имеет твёрдость по минералогической шкале 1 балл, плотность 2540—2600 кг/м<sup>3</sup> и жирен на ощупь [13].

В процессе нагрева глин с каолинитовым составом до 540—1100° С образуются другие фазы, такие как кварц, оксид алюминия и муллит. Такое свойство как огнеупорность варьируется около 1750— 1800°С, потери при прокаливании составляют 13-14%. При производстве каолиновых огнеупорных изделий из полусухих масс шихта составляется из 70% шамота из каолинового брикета (каолин, обожженный до температуры 1300—1350°С), 15% сырого каолина и 15% пластичной огнеупорной глины. При этом прочность при сжатии 12,0-70,0 МПа; температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа—1440-1480°С; кажущаяся пористость не более 30% (обычно 13-17%); объемная масса 2-2,3 г/см<sup>3</sup> [13].

### **1.3.2 Характеристика магнезиального сырья**

Серпентин — минерал сложного состава  $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$ , или  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Занимает крайнее положение в изоморфном ряду серпентин — ревдинскит. Под общим названием здесь объединяется ряд политипов и структурных разновидностей главными из которых являются антигорит, лизардит и хризотил. Название лизардит обычно относят к массивному серпентиниту. Хризотил и антигорит очень похожи, но для антигорита характерно листоватое или пластинчатое сложение, а для хризотила — волокнистое (асбестоподобное). Практически каждая из этих минеральных разновидностей может участвовать в составе распространенной горной

породе — серпентините (часто с примесью других минералов), известную также, как офит (змеевик) [14].

Химический состав моноклинной сингонии можно разложить как: оксид магния (MgO) 43,0%, оксид кремния (SiO<sub>2</sub>) 44,0% и молекулы воды в виде минералов (H<sub>2</sub>O) 13,0 %. Зачастую входят оксиды железа и оксид никеля. Цвет — зеленый, темный, черно-зеленый, желтый, иногда коричневатый, красновато-бурый, пятнистый или однородный. Встречается в плотных агрегатах, волокнистых и листоватых выделениях, обычно сопровождающиеся зеркалами скольжения. Удельный вес минерала (непостоянный) 2,5—2,7 г/см<sup>3</sup>. Имеет непостоянную твердость 2,0-3,5 баллов по Моосу (некоторые авторы указывают до 5 баллов). Спайность макроскопически не определяется. Излом раковистый, неровный, иногда занозистый. Черта бесцветная, блестящая. Блеск стеклянный, восковой, жирный, шелковистый (для волокнистых разновидностей). Макроскопически минералы группы серпентина сравнительно уверенно определяются по характерным темно-зернистым оттенкам, невысокой твердости, жирному блеску, часто распространенными среди серпентиновых пород зеркал скольжения. Листоватая разновидность минерала имеет собственное название — антигорит (очень похожа на хлорит, от которого отличается менее совершенной спайностью, хрупкостью листочков). Для антигритовых серпентинитов характерен серый цвет, большая вязкость и чуть более высокая, среди других серпентинитов, твердость (3,5 балла по шкале Мооса). Серпентин разлагается в кислотах (соляной и серной) [14,15].

Месторождения серпентинита многочисленны и обычно приурочены измененным массивам основного и ультраосновного состава. Особенно широко распространены на Урале, Алтае, Восточном и Западном Саяне, Хамар-Дабане и др. местах.

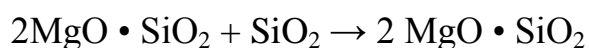
Термический распад серпентинита начинается при 600-700°C, при повышении температуры кристаллическая решетка перестраивается так, что при температуре 1150-1200°C начинает кристаллизоваться форстерит и

клиноэнстатит, но фазы остаются еще слабо дифференцированными [15]. При обжиге 1450-1500°C наблюдаются мелкозернистые агрегаты клиноэнстатитовой группы и зернами форстерита в их массе.



Реакция образования форстерита заканчивается уже при 1450°C, но рост кристаллов форстерита и спекание изделий на основе происходит очень замедленно.

При разложении серпентинита образуется кристаллическая фаза форстерита, что намного затрудняет процесс спекания изделий. Для снижения температуры спекания в массу можно ввести процентное содержание кремнезема (около 10%). При соединении форстерита с кремнеземом происходит процесс перехода в энстатит, который является легкоспекающимся соединением.



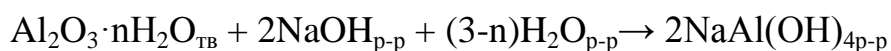
### 1.3.3. Характеристика глиноземистого сырья

В качестве исходного сырья для производства изделий из корундовой керамики выступает искусственное сырье с высоким (более 98 %) содержанием оксида алюминия: наиболее распространены и освоены промышленностью электроплавленный корунд и технический глинозем. Иногда для особо ответственных изделий используется оксид алюминия, получаемый прокаливанием некоторых солей, характеризующийся высокой степенью чистоты, а также высокой дисперсностью.

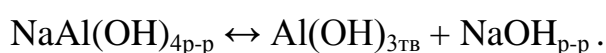
**Технический глинозем.** В производстве керамики применяются марки глинозема по ГОСТ 6912.2-93, при этом наиболее предпочтительными являются марки ГК и ГЭВ с высоким содержанием фазы корунда. Однако технический глинозем в основном сложен  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при этом частицы его имеют специфическую морфологию: установлено, что частицы имеют форму пористых (до 50 %) сферолитов, сложенных из мельчайших кристаллов (до 0,1 мкм)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [16]. Это определяет необходимость проведения

подготовительных операций: обжига технического глинозема при температуре 1400 – 1450 °С и последующего тонкого помола. Данные операции преследуют цель перехода глинозема в форму корунда, а также применяются для разрушения сферолитной структуры материала. Это благоприятно влияет на свойства конечных изделий, что выражается, в частности, в меньшей усадке при обжиге изделий.

Технический глинозем получают по методу Байера, который основан на свойстве алюминатных растворов находиться в метастабильном состоянии при повышенных температурах и концентрациях и на самопроизвольном разложении (гидролизе) растворов с выделением в осадок гидроксида алюминия с понижением температуры и концентрации щелочи. Процесс осуществляют в несколько стадий. Сначала проводят реакцию разложения исходного глиноземистого сырья раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия по реакции [17]:



Раствор очищают от примесей, после чего переводят в чистый гидрооксид алюминия. Для ускорения процесса декомпозиции вводят свежесажженные кристаллы гидроксида алюминия — затравочный гидроксид[17]:



Осадок прокаливают во вращающихся печах при 1150–1200°С, получают однородный сыпучий белый порошок, который называют техническим глиноземом, а в керамической технологии — сырым или необожженным глиноземом [17].

#### **1.4 Процессы фазообразования в керамических массах магниально-силикатного сырья**

Основой для исследования технологии муллит-кордиеритовых пропантов является трёхкомпонентная система  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

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

Диаграмма системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  представляет большой интерес в данном исследовании, она дает информацию об образовании фаз при спекании полученных керамических масс. Благодаря ей можно определить оптимальный диапазон спекания расчетным путем, а так же предположить какие фазы образуются при обжиге исходного сырья.

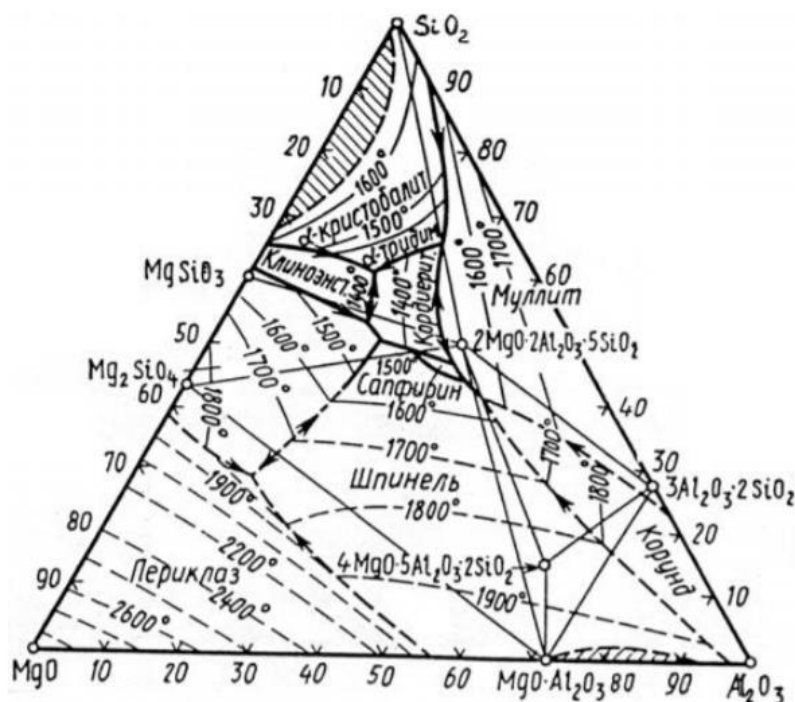


Рис. 1.3. Диаграмма состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  [18]

В системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , изображенной на рисунке 1.3, всего имеется 9 химических соединений, три из которых являются обычными оксидами, четыре бинарных соединения и два сложными тройными. Оба тройных соединения являются неустойчивыми и плавятся с разложением, первый кордиерит -  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , а другой сапфирин -  $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

Кордиерит представляет наибольший интерес. Он образует серию стабильных и метастабильных твердых растворов, помимо этого имеет ряд полиморфных модификаций:

$\alpha$ -Кордиерит образуется при высокой скорости кристаллизации стекла, в зоне высоких температур, стекло разумеется должно иметь



кордиеритовый состав.  $\alpha$ -Кордиерит имеет гексагональную симметрию между атомами, но обладает неупорядоченной структурой.

$\beta$ -Кордиерит образуется при кристаллизации стекла в зоне низких температур, и не высоких скоростях нагрева, обладает ромбической симметрией и упорядоченной структурой.  $\alpha$  – Кордиерит при 1400°C переходит в ромбический, последний при 1460°C переходит обратно в  $\alpha$  – модификацию [15].

Температура инконгруэнтного разложения кордиерита 1465°C, при этом он обладает сравнительно низкое значение коэффициента термического расширения –  $1,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Это свойство позволяет его использовать в качестве связки для некоторых огнеупоров с целью повышения их термостойкости.

На диаграмме состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  поле кристаллизации кордиерита имеет границу с полями других шести соединений: муллит, сапфирин, шпинель, клиноэнстатит, форстерит и тридимит.

Структурная формула кордиерита  $Mg_2Al_2[Al_2Si_5O_{18}]$ , если увеличится соотношение оксидов  $MgO:Al_2O_3:SiO_2$  от 2:2:5 до 2:2:8, то образуются твердые растворы кордиерита с кристобалитом, соответственно свободные катионы внедряются в пространство кристалла кордиерита и кристобалита.

Кордиерит способен образовывать множество твердых растворов по механизму изоморфных замещений, который работает по двум схемам: по первой схеме катионы магния и кремния замещают два катиона алюминия и по второй схеме два катиона алюминия и катион магния замещают два катиона кремния. Как результат возникают четыре вида кордиеритовых твердых растворов: кордиерит с избытком или недостатком кремнезема и кордиерит с избытком или недостатком глинозема. Кордиерит с избытком глинозема относится уже к огнеупорным материалам [14,15].

В системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при соотношении оксидов, отвечающих кордиериту (2:2:5), наиболее низкая температура плавления расплава

составляет 1345°C. Такой расплав эвтектического состава содержит 20,3 % MgO; 18,3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 64,4 % SiO<sub>2</sub>, характеризуется весьма малой вязкостью. При этом его количество быстро нарастает при повышении температуры за счет растворения в нем примесей оксидов щелочных и щелочноземельных элементов, содержащихся, как правило, в сырьевых материалах. По этой причине контакт в службе алюмосиликатных и магнезитовых огнеупоров является совершенно недопустимым [15].

#### 1.4.2 Характеристика структуры и свойств муллита и кордиерита

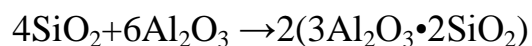
Муллит — ценная высокоогнеупорная и химически устойчивая минералогическая составляющая многих видов керамических материалов, возникающая при обжиге огнеупоров из каолинов, глин, высокоглиноземистых изделий. Кристаллы муллита, получаемые из глины, обладают (как правило) игольчатым видом.

Межплоскостные расстояния короткопризматического и игольчатого муллита весьма близки между собой, поэтому кристаллическую форму зародышей муллита рентгенофазовым анализом определить невозможно [19]. Химический состав муллита 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. Фаза муллита образуется при повышении температуры каолинита минимум до 950°C (по одному из двух механизмов), при использовании огнеупорных глин или менее качественного сырья нагревании в интервале 1300-1550°C.



При нагреве каолинита происходит серия реакций от каолинита (через метакаолинит (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)) к фазе типа шпинели (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>) образующейся при 925—950°C. При повышении температуры далее структура переходит в муллитоподобную фазу состава при 1050°C с соотношением Al:Si = 2:3 («первичный» муллит) и на этой стадии появляется свободный кристобалит. Теория Г. В. Бриндли и М. Накахира предполагает, что муллит, первоначально образующийся из шпинели или γ-глинозема, при продолжении нагревания разлагается на кристобалит и более богатый

глиноземом муллит: при 1200°C с соотношением Al:Si=1:1, выше 1400°C — 3:2, т. е.  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  («вторичный» муллит). Выделение кристобалита из структуры кремнезема становится заметным при 1100°C, для увеличения количества фазы муллита можно ввести дополнительно глинозем, который прореагирует со свободным кристобалитом.



Из-за своей волокнистой структуры (беспорядочные тонкие иголки), муллит прочен на сжатие, разрыв и скалывания, что положительно сказывается на качестве огнеупоров, помимо этого муллит имеет плохую растворимость в кислотах и щелочах и устойчив к шлакам, расплавам.

Характеристики муллита по минералогии [21]:

- Твёрдость муллита по минералогической шкале равна 6 – 7 баллов.
- Плотность 3030 кг/м<sup>3</sup>.
- Температура плавления составляет - от 1810 до 1910°C.
- Цвет - бесцветный, фиолетовый, жёлтый, белый, светло-розовый.

Исходя из всех характеристик материалы на основе муллита достаточно ценные в керамической промышленности.

**Кордиерит** - керамический материал, образованный после обжига серпентинитовых пород и глин ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). Он обладает определёнными свойствами, такими как низкий температурный коэффициент линейного расширения, высокая химическую стойкость, последнее особенно важно для технологии гидроразрыва пласта. Комплекс показателей ТКЛР, диэлектрических свойств, а также термической стойкости открывают направления для изделий кордиеритового состава в качестве жаростойких электроизолирующих материалов.

Свойства и их показатели керамики на основе кордиерита:

- Плотность - 1,6 - 2,55 г/см<sup>3</sup>,
- температурный коэффициент линейного расширения -  $1,97 \cdot 10^{-6}$  -  $3,56 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>;
- прочность при изгибе - 55 - 100 МПа ;

- водопоглощение - 4,5 - 15% ;
- пористость - 1,2 - 38% ;
- диэлектрическая проницаемость - 4,4 - 5,6 ;
- термостойкость - 80 -1000°С [22].

Молекулярная формула кордиерита соответствует формуле  $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$  [22].

Структура кристалла фазы кордиерита состоит из шести тетраэдров  $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ , образующих кольца, которые соединяются через вершину (рис. 1.4.).

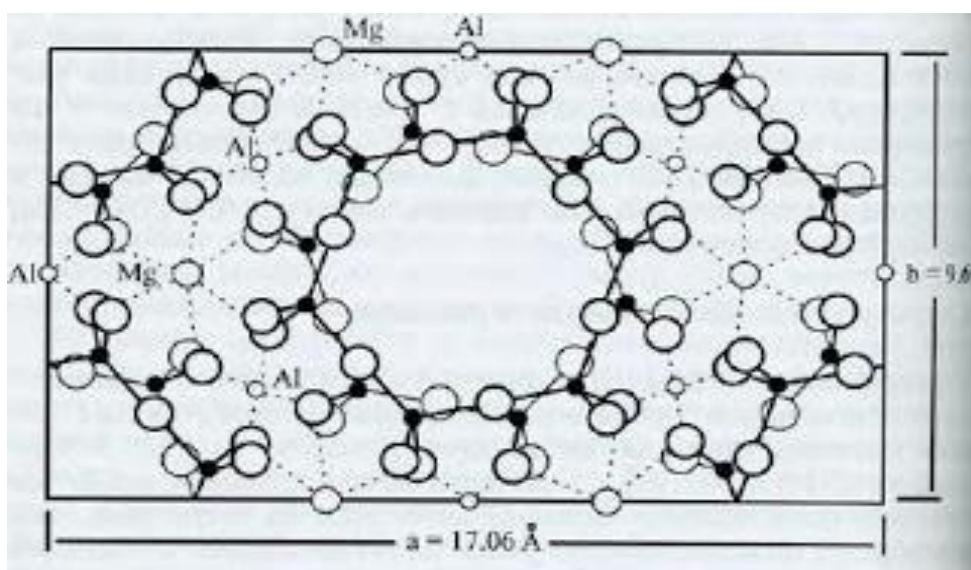


Рис.1.4. Структура кордиерита в перпендикулярном направлении [22].

Кольца сочленяются двумя общими атомами кислорода, между которыми образуется большой полый канал. Такие колонны колец соединяются атомами алюминия (находящимися в тетраэдрических позициях) и магния (в октаэдрических позициях). При искажении колец симметрия  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  понижается.

### 1.4.3 Способы активации спекания алюмосиликатной и магнезиально-силикатной керамики

Спекание – это высокотемпературный физико-химический процесс образования кристаллического материала при участии определённых

технологических операций. Данный процесс сопровождается уменьшением пористости и свободной поверхности, а значит уплотнением и упрочнением обжигаемого образца.

Спекание представляет собой самопроизвольный процесс из-за избыточной энергии поверхности частиц и капиллярного давления в пористой среде. Спеканию предшествует ряд сложных физико-химических процессов в сырьевых массах. Одной из характеристик спекаемости является температурный интервал, под которым понимают для легкоплавких глин разницу между температурами с водопоглощениями в 1% и 5%, а для огнеупорных глин разницу между 1% и 2% [23].

Спекание основывается на избыточной свободной поверхностной энергии системы. При уменьшении этой энергии возникает капиллярное давление (лапласовские силы), под действием которого образуются контакты между частицами, и уменьшается пористость. В общем случае капиллярное давление обратно пропорционально среднему размеру частиц порошка, поэтому характеристика дисперсности в значительной степени определяет его спекаемость. Активация за счет увеличения дисперсности называется механической [23]. При измельчении исходного сырья помимо уменьшения размера частиц и увеличения площади контакта между ними, происходит искажение кристаллической решетки вещества, то есть повышается количество дефектов. Это так же влияет на спекаемость в положительную сторону.

Активация спекания может идти при помощи химических реакций, в результате которых подвижность атомов (диссоциация, полиморфизм фаз, образование ионов и дефектообразование и прочее). Так же можно использовать горячие прессование в процессе, которого частицы более плотно прилегают и стимулируют твердофазные реакции и диффузию.

В первой стадии спекания изменяется пористость сформованного образца за счет открытых пор, при этом закрытые поры мало изменяются. В

последствии закрытые поры тоже зарастают, что говорит о полном уплотнении материала и о конце спекания керамического образца.

В общем, распространены три основные стадии спекания [24]:

1. «припекание» - соприкосновении соседних частиц, образование контакта между ними;
2. основная стадия – срастание частиц, преимущественно посредством диффузии, без образования замкнутых пор;
3. формирование внутренних, закрытых пор и их ликвидация.

Первая стадия спекания происходит при низких температурах и сопровождается поверхностной диффузией. При увеличении температуры поверхностная диффузия постепенно уменьшается, но появляется объёмная диффузия. Диффузионное спекание характеризуется ростом зерен в размерах т.е. рекристаллизацией. Большой и быстрый рост кристаллов отрицательно влияет на механические свойства керамики и вызывает увеличение напряжения на границах между кристаллами [24].

Спекание с участием жидкой фазы или жидкофазное спекание является одним из самых распространенных в технологии керамики, оно свойственно всей глиносодержащей керамике. Жидкая фаза участвует в формировании структуры и новых кристаллических фаз при спекании заготовок. Так же оказывает влияние на пористость, объемные изменения.

Спекание с участием жидкой фазы идет быстрее, чем чисто твердофазное спекание за счет более высокого коэффициента диффузии в жидких телах. Поэтому часто для облегчения спекания в состав шихт для образования жидкой фазы вводят легкоплавкие

Условием для жидкофазного спекания керамики является достаточное содержание твердой фазы (25-40%), смачиваемость образуемым расплавом частиц твердой фазы, а так же растворение твердой фазы в расплаве.

Жидкая фаза распространяется по поверхности частиц твердой фазы двумя механизмами: поверхностной диффузией и растеканием. Так как

диффузия проходит медленно то большое значение имеет растекание, а соответственно и смачиваемость твердой фазы расплава.

Существуют три стадии уплотнения при жидкофазном спекании:

Первая стадия – процесс перегруппировки (или жидкое течение, т.е. перемещение твердых частиц под действием капиллярных сил).

Вторая стадия уплотнения – протекание процессов перекристаллизации через жидкую фазу и называется растворение-осаждение.

Третья стадия уплотнения – процесс рекристаллизации твердой фазы, сопровождающийся ростом зерен твердой фазы.

При первой стадии, появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и вызывает их взаимное перемещение, приводящее к уплотнению порошкового тела, она играет роль жидкой смазки и одновременно создает давление, обусловленное кривизной поверхности жидкость – газ, образуемой объемом расплава, заключенного между смежными частицами (порошинками). Если появляющаяся жидкая фаза распределена в объеме порошкового тела равномерно, то возникающие капиллярные силы по влиянию на процесс перегруппировки эквивалентны действию давления всестороннего сжатия.

На второй стадии сначала растворяются более мелкие частицы, жидкая фаза при этом становится пересыщенной по отношению к исходному веществу и из нее выпадают более крупные кристаллы. Жидкая фаза вновь становится ненасыщенной и процесс перекристаллизации повторяется. Процесс растворение-осаждение может не сопровождаться усадкой и даже вызвать разрыхление вследствие кристаллизационного давления.

На заключительном этапе идет процесс рекристаллизации твердой фазы, сопровождающийся ростом зерен твердой фазы.

Спекание в присутствии жидкой фазы зависит от строения и относительного количества расплава, который образуется при обжиге. Увеличение количества легкоплавких компонентов и стеклофазы в

пространстве между зёрнами значительно снижает прочность керамического материала [25]. Если процесс жидкофазного спекания сопровождается рекристаллизацией фаз через расплав, то свободная поверхностная энергия на границе раздела «твёрдое — жидкость», не является его основным фактором. Уменьшение вязкости расплава и повышение краевого угла смачивания поверхности твёрдой фазы ускоряет растворение неравновесных фаз и мелких кристаллов конечной фазы.

Влияние строения расплава в жидкофазном спекании является следствием следующих закономерностей [25]:

- Спекание ускоряют определенные оксиды, энергия связей катион-кислород которых лежат в узких пределах, отличающихся для каждой определенной фазы. Энергия этой связи характеризует строение этих расплавов.
- Интенсивность спекания повышается, если состав расплава находится в поле кристаллизации спекающейся фазы, но не на пограничной кривой.
- Спеканию может содействовать благоприятное строение расплава, даже при условии изменения свойств жидкой фазы в худшую сторону, например, изменение вязкости, смачивающей способности и поверхностной энергии.

Расплав помимо растворения твёрдых частиц и кристаллизации из них новых кристаллических фаз, играет роль растворителя кварца и каолинитового остатка. Это способствует внутримолекулярным превращениям исходных веществ, а так же диффузионным процессам [25]. Полнота протекания таких процессов определяется растворимостью кристаллической фазы в расплаве, количества расплава и способности смачивать твёрдые частички, растекаясь по поверхности и проникая в капиллярные щели [25].

Одним из способов повышения керамических масс является введение в них дополнительных компонентов в небольшом количестве. Эти вещества способствуют образованию твёрдых растворов, а также образование



дополнительных вакансий в кристаллической решетке, за счет чего увеличивается коэффициент термодиффузии [26].

Помимо увеличения количества дефектов в кристаллической решетке, минерализаторы меняют направление процесса жидкофазного структурообразования, активизируя вязкое течение расплава и термодиффузионные процессы [26].

Среди минерализаторов, повышающих дефектность кристаллической решетки, наиболее эффективное действие на процесс спекания огнеупорного глинистого сырья оказывают добавки оксидов 3d-переходных элементов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ ), которые способны образовывать дефектные твердые растворы с муллитом [27].

Введение добавки  $\text{MnO}_2$  в состав масс с высоким содержанием оксида алюминия усиливает кристалличность структуры спеченного материала и способствует образованию более плотной микроструктуры [28].

Оксиды  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и фторид  $\text{CaF}_2$  повышают реакционную способность расплава, увеличивая его количество и изменяя строение [26]. Кроме того, введение в алюмосиликатную керамику оксидов магния и цинка снижает температуру появления жидкой фазы на 50–100 °С [29]. Авторы [26] связывают действие добавок оксидов типа RO со сдвигом максимума экзотермического эффекта (900–920 °С) в более низкую температурную область. Этот эффект связан с сегрегацией оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , 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.

Эффективность минерализатора зависит от его количества: она не должна превышать концентрации, приводящей к синтезу побочных кристаллических фаз, и должна лежать в пределах растворимости [30].

Выбор минерализатора, активирующего спекание, является достаточно сложным процессом, необходимо опираться на особенность сырья и предполагаемый фазовый состав продукта обжига. Правильный

выбор минерализующих добавок может снизить температуру спекания керамики и скорректировать ее конечные свойства при этом их использование будет экономически оправданно.

### **1.5 Технологические особенности получения керамических пропантов**

Технология изготовления керамического пропанта из природного сырья включает ряд основных процессов:

- подготовка первоначального сырья, его очистка и прокаливание;
- дробление и помол на специальном оборудовании;
- подготовка керамической массы, смешение и корректировка;
- введение связующего вещества и гранулирование;
- обжиг гранул до спекания при установленном технологическом режиме;
- контроль брака и рассев на определённые фракции;
- упаковка и складирование:

Особенностью технологии является необходимость предварительного прокаливания исходного сырья при температурах, обеспечивающих полную дегидратацию порообразующих минералов.

Прокаленная и тонкоизмельченная шихта со средним размером частиц 3-5 мкм поступает в смеситель-гранулятор, после смешения туда поступает связующее, которое придает определенную влажность, установленную технологом и придает шихте формовочные свойства.

Количество связки определяется в массовом соотношении шихта:связка, реже в объёмном. Необходимо при гранулировании регулировать скорость вращения вала гранулятора, с его помощью можно определять размер гранул.

Когда сформировались гранулы, скорость мешалки понижают и вводят сухую шихту для фиксирования размеров гранул.

После гранулирования, сформованные гранулы отправляются на сушку при температуре 120-310°C до потери влаги до 1 мас. % в целях избежания дефектов при обжиге.

Обжиг ведут во вращающейся до полного спекания гранул.

Фракции, на которые классифицируются пропанты, регулируются ГОСТами и ТУ, или зависят от заказа потребителя. Основными являются: 12/20, 16/20, 16/30, 20/40. После отсева пропантов на фракции и их проверки, они проходят процесс упаковки и отправляются на склад для хранения.

Для получения необходимой прочности пропанта регулируют компонентный состав шихты, а также вводят необходимые дополнительные добавки, что приводит к дополнительным экономическим затратам.

Необходимо снизить стоимость данной технологии, подобрать добавки которые не только повысят прочность и увеличат насыпную плотность, что бы повысить проницаемость пропантной упаковки, это можно выстроить компонентным составом керамической массы или изменив сырьевую базу.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Для решения поставленных целей необходимо осуществить исследование используемого природного сырья, процессов, протекающих при нагревании, а также свойства полуфабриката и готовых образцов. Для этого применялись современные методы исследования, такие как метод рентгеновского анализа, химический анализ, а также различные методики для определения свойств и характеристик полученных образцов на различных этапах исследования.

### **2.1 Рентгеновский анализ**

Определение минерального состава исследуемых сырьевых материалов проводилось с помощью качественного и количественного рентгенофазового анализа.

В основе рентгеновского анализа лежит электромагнитное излучение с длиной волны 0,005—100 нм. Данный способ считается одним из основных для исследования кристаллов. Расстояние между атомами кристаллической решетки лежит в диапазоне длины рентгеновской волны. Это позволяет кристаллу имитировать дифракционную решетку, благодаря которой можно исследовать кристаллическое тело.

Луч образованный в результате дифракции одной из плоскостей кристалла, получен он благодаря отражению. Это явление было обосновано и доказано учеными братьями Брэггами и Вульфом, тем самым они внесли огромный вклад в изучении кристаллических тел. Атомная решетка кристаллического тела расположена как одна из множества параллельных плоскостей из атомов. Данные плоскости находятся на одном расстоянии друг от друга. Электромагнитное излучение проходит через кристалл, частично отражается от все атомных плоскостей данного кристалла.

Основываясь на этом было выведено уравнение, которое показывает зависимость и позволяет рассчитать расстояние между этими плоскостями.

Уравнение Вульфа – Брэггов выражается формулой:

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

где  $d$  – межплоскостное расстояние, нм;

$\theta$  – угол падения рентгеновского луча на плоскость образца, град;

$n$  – порядок отражения;

$\lambda$  – длина рентгеновского луча, нм [31].

Это уравнение позволяет определить межплоскостные расстояния, они являются индивидуальной характеристикой кристаллических решеток, т.е. основа качественного анализа. Уравнение является своего родом условием. Результаты анализа фиксируются на дифрактограммах, где показываются максимумы интенсивности. Интенсивность рефлекса зависит от заселенности атомной плоскости, чем больше атомов на плоскости, тем интенсивней будет отраженный луч.

Для анализа исследуемого алюмосиликатного сырья и полученных на его основе продуктов обжига, использовался дифрактомер ДРОН-3М с рентгеновскими трубками БСВ-24 имеющем  $\text{SiK}_\alpha$ -излучение равное  $\lambda = 0,154056$  нм. Основные параметры съемки: скорость 4 град/мин, напряжение анод-катод 35кВ, анодный ток 25мА [31].

Результатом, выдаваемым дифрактометром, является рентгенограмма, её расшифровка заключается в определении значений  $d/n$  ( $d$ ) и относительных интенсивностей рефлексов.

По найденному значению угла  $2\theta$  определяют в соответствии со справочными таблицами, для данного анода находят межплоскостное расстояние  $d/n$ , соответствующее каждому анализируемому пику. Полученный набор основных рефлексов в исследуемом образце показывает его фазовый состав.

## **2.2 Растровая электронная микроскопия**

Электронная микроскопия является методом исследования, который позволяет оценить форму и размер отдельных кристаллов синтезированных фаз, а также изучить процессы протекающие на границах частиц и зерен. Также можно произвести оценку пористости керамики, и на ее основании оценить степень спекания и характер.

Основой растровой электронной микроскопии (РЭМ) является сканирование необходимого участка образца зондом, испускающий узкий поток электронов. Принцип его работы основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом: электронные линзы фокусируют электронный пучок в пятно очень малых размеров. Это пятно непрерывно обегает некоторый участок образца аналогично лучу, оббегающему экран телевизионной трубки. Электрический сигнал, возникающий при бомбардировке объекта электронами пучка, используется для формирования изображения на экране компьютера. В сканирующем электронном микроскопе используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец.

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

## **2.3 Комплексный термический анализ**

Комплексный термический анализ является методом объединяющим зависимость определённого физического параметра системы от температуры. Физический параметр измеряется в зависимости от изменения температуры во времени.

В комплексный термический анализ входят: дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГ), и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

При проведении ДТА тепловые изменения, возникающие в нагреваемом веществе, регистрируются в виде кривой в системе координат: разность температур между образцом исследуемого вещества и термическим эталоном ( $\Delta T = T_{обр} - T_{эт}$ ), ось абсцисс - температура окружающей среды ( $T$ , °C). Если при нагревании исследуемое вещество не испытывает никаких превращений, то разность температур будет равна нулю ( $\Delta T = 0$ ). В этом случае кривая ДТА регистрируется в виде прямой линии, совпадающей с осью абсцисс. Если исследуемое вещество отличается от эталона своими теплофизическими свойствами, то кривая дифференциальной записи может отклоняться от своего нулевого положения, вверх или вниз, а в дальнейшем кривая ДТА регистрируется параллельно оси или под некоторым углом к ней.

Если в процессе нагревания при какой-либо температуре в исследуемом образце произойдет фазовое или химическое превращение, сопровождающееся поглощением или выделением тепла, то возникает разность температур между образцом и эталоном. Величина этой разницы пропорциональна количеству поглощенного или выделенного тепла. Возникающая разность температур регистрируется отклонением кривой ДТА вверх или вниз от условного нулевого положения (базовой линии). Данное отклонение называется термическим эффектом.

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 [32].

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 [32].

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.

#### **2.4 Определение величины водопоглощения керамических образцов**

Водопоглощение - характеристика пористого тела, равная отношению массы воды, поглощенной полно-насыщенным телом, к массе сухого образца. Водопоглощение выражается в процентах.

Для огнеупорных материалов методы насыщения, определяющие открытую пористость и водопоглощение, отражает ГОСТ 2409-84.

Суть испытаний заключается в следующем. Подготовленные образцы (не меньше трех) взвешивают на технических весах (точность до 0,001г). В качестве насыщения пор образцов жидкостью используют кипячение или метод вакуумирования.

В данной работе воспользовался метод кипячения. Для насыщения сухие образцы, после предварительного взвешивания, помещают на подставку с отверстиями в сосуд, после чего заполняют его водой до уровня воды, перекрывающей поверхность образцов на 2 - 3 см. Образцы подвергаются кипячению 2 - 3 часа. Необходимо следить за уровнем воды и не допускать ее падения ниже уровня поверхности образцов. После



кипячения образцы подвергаются охлаждению водой до комнатной температуры.

Образцы, насыщенные жидкостью, взвешивают на технических весах и определяют величину водопоглощения с точностью до 0,1%.

Водопоглощение (В) рассчитывается, согласно определению, по следующей формуле:

$$B = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где  $m$  – масса сухого образца, г;

$m_1$  – масса образца, насыщенного жидкостью, г [31].

## 2.5 Определение воздушной и огневой усадки

В ходе сушки керамических изделий, которые в своем составе имеют технологическую связку, обычно происходит уменьшение объема изделия. Данное уменьшение объема называют воздушной усадкой. Усадка происходит в результате действия осмотического и капиллярного давления на частицы изделия, также в ходе их сближения начинает воздействовать молекулярное притяжение.

Необходимо учитывать уменьшение собственного объема частиц глинистых минералов, которые теряют в ходе сушки межплоскостную воду.

Высокие показатели усадки полуфабриката в сушке являются причинами их растрескивания, и деформации формованного образца.

Воздушную линейную усадку определяют по изменениям линейных размеров образцов при сушке, ее значение прямо пропорционально пластичности сырья. По величине усадки судят о чувствительности глины к сушке.

Обычное значение воздушной усадки для глин равно 6-10 %. Понижать воздушную усадку можно использованием отощающих веществ. Соответственно на усадку влияет состав глин. Условия сушки также

оказывают влияние на ее значения. При повышении скорости сушки, значение усадки будет понижаться.

При определении воздушной усадки глинистых масс руководствуются ГОСТ 19609.20-89. На свежесформованные плитки размером 50x50 мм наносят насечки, расположенные во взаимно перпендикулярных направлениях. После сушки плиток штангенциркулем измеряется расстоянием между нанесенными метками. Воздушная усадка  $\alpha_{\text{лин}}^{\beta}$ , %, рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha_{\text{лин}}^{\beta} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100, \quad (2.3)$$

где  $l_0$  – расстояние между метками у сформованного образца, мм;

$l_1$  – расстояние между метками у высушенного образца, мм [26].

Огневая усадка ( $\alpha_{\text{лин}}^{\text{ог}}$ ) – изменение линейных размеров образца при его обжиге, выражается в процентах:

$$\alpha_{\text{лин}}^{\text{ог}} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100, \quad (2.4)$$

где  $l_1$  – расстояние между метками у высушенного образца, мм;

$l_2$  – расстояние между метками у обожжённого образца, мм [31].

## 2.6 Определение предела прочности при сжатии обожжённых образцов

Максимальное сжимающее напряжение, которое способен выдержать образец до его разрушения называется прочностью при сжатии. Методика заключается в фиксировании максимального напряжения.

В этой работе использовались сформованные цилиндры, обожженные при разных температурах. Производится замер площади образцов, с использованием штангенциркуля. Далее обожжённый образец помещается на основную плиту прессы и фиксируется прижимной плитой. Образец должен быть хорошо закреплён и должен плотно соприкасаться с обеими плитами прессы. После дается нагрузка, которая увеличивается равномерно. Напряжение фиксируется и снимается с помощью потенциометра связанного с манометром. Предел прочности при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$ , МПа,

рассчитывается исходя из снятых показателей по формуле приведённой ниже:

$$\sigma_{сж} = \frac{P \times S_1}{S_2}, \quad (2.4)$$

где  $P$  – показания манометра, кгс/см<sup>2</sup> ;

$S_1$  – площадь поршня, см<sup>2</sup>;

$S_2$  – площадь образца, см<sup>2</sup> [31].

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
4ГМ82	Сергееву Николаю Петровичу

<b>Школа</b>	<b>ИШНПТ</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	<b>НОЦ Н.М.Кижнера</b>
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	18.04.01 Химическая технология

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

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Бюджет проекта - не более 150 тыс. руб., в т.ч. затраты на оплату труда – 120 тыс. руб.
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Расчетные величины материалов, сырья и оборудования научно-технического проекта. Значение показателя интегральной ресурсоэффективности - не менее 3,6 баллов из 5,0. Значение показателя сравнительной эффективности вариантов исполнения не менее 1 балла.
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Премимальный коэффициент, районный коэффициент, коэффициент доплат и надбавок, заработная плата по тарифной ставке

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

<i>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Доступность исходного сырья, экологичность, энергоэффективность, прочность
<i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i>	Определены в рамках инициации исследования изначальные цели и финансовые ресурсы, заинтересованные стороны исследований, действия которых направленные на достижение общего результата. Также проведен анализ всех ограничительных факторов исследования
<i>3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Планирование структуры работ, их трудоемкость, разработка графика проведения исследования, расчет бюджета исследования: затраты на сырье, оборудование, заработную плату, отчисления во внебюджетные фонды и накладные расходы.
<i>4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Расчет интегрального показателя эффективности: определение финансовой эффективности и ресурсоэффективности; сравнение эффективности разработки с аналогами.

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

<ol style="list-style-type: none"> <li>1. «Портрет» потребителя результатов НТИ</li> <li>2. Сегментирование рынка</li> <li>3. Оценка конкурентоспособности технических решений</li> <li>4. Диаграмма FAST</li> <li>5. Матрица SWOT</li> <li>6. График проведения и бюджет НТИ</li> <li>7. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ</li> <li>8. Потенциальные риски</li> </ol>	
---	--

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Спицына Любовь Юрьевна	к.э.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ82	Сергеев Николай Петрович		

## **ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ**

### **4.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Целевым продуктом научно-исследовательской работы является керамический пропант. Отрасль, в которой его используют, это нефтегазодобывающая промышленность. Пропант используется в качестве инструмента, способствующего повышению эффективности добычи нефтяных продуктов при гидроразрыве. Вследствие развития в России метода гидроразрыва пласта и увеличения глубины скважины, большое внимание уделяют высокопрочным керамическим пропантам.

Несмотря на то, что пропанты используются в таком специализированном направлении, ежегодное потребление пропантов составляет 2,2 – 2,4 миллионов тонн. Керамические пропанты составляют 200 тысяч тонн в год (около 9,1% от всех пропантов). Это объясняется высокой стоимостью по сравнению с другими (650-750 долларов за тонну), но не отменяет тот факт, что керамические пропанты гораздо эффективнее остальных и перспективнее.

На данный момент не так много производств керамических пропантов на территории России, а закупка их из других стран является достаточно затратным способом повышения эффективности производства. Все это стимулирует развитие конкурентоспособного производства пропантов на территории России по техническим и экономическим характеристикам. Для выбора направления максимальных усилий и ресурсов предприятий необходимо произвести сегментацию рынка.

Компании, которые используют данную продукцию, специализируются на добыче нефти из нефтяных скважин. Это такие Российские компании, как «Газпром нефть», «Сургутнефтегаз», ТНК-ВР Холдинг, «ЛУКОЙЛ». Компании связи с истощением легко добываемых

месторождений нефти активно ведут разработку скважин для добычи ее на более высоких глубинах.

Произведем сегментирование по виду применения материала в нефтедобывающей промышленности, в зависимости от глубины скважины и наглядно приведем ее на карте сегментирования рынка изображенной на таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Карта сегментирования рынка по виду применения материала.

Глубина скважины с извлекаемым нефтепродуктом	Вид изделия		
	Кварцевый песок	Песок покрытый полимерным покрытием	Керамический пропант
Труднодоступные глубокие			
Средней глубины			
Малоглубинные поверхностные			

Как видно из приведенной карты сегментирования, керамический пропант используется как при добыче нефтепродуктов на средних глубинах, так и для добычи на труднодоступных месторождениях, при усложнении условий керамический пропант является необходимым инструментом для эффективной работы компаний.

#### 4.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты приведенной в таблице 4.2.

Основными производителями конкурентами в сфере изготовления алюмосиликатных керамических пропантов являются: “АО Боровичский комбинат огнеупоров”, которые имеют разнообразную продукцию, и производство пропантов не является их основным направлением; компания

“Форэс”, занимающаяся производством магнезиально-силикатных пропантов, по статистике занимает 60% рынка пропантов в России. Стоит отметить, что на рынок выходит еще одна компания, по заказу которой и проходит данное исследование это ООО “NikaPetroTech”. Оно обладает высоким потенциалом вследствие использования высокотехнологичного оборудования и передовых производственных технологий заводов.

В данном разделе мы подобрали ряд критериев продукта, основываясь на его основных полезных характеристиках. Пропанты должны обладать высокой насыпной плотностью ( $\text{г/см}^3$ ), то есть иметь достаточно пористости в самой упаковке для прохождения нефтепродукта. Так же пропант должен обладать большой прочностью на сжатие (Мпа) под толщей горных пород. Сферичность определяет величину зазоров в упаковке. Данный продукт должен быть химически стойким под влиянием внешних сред и износостойким, дабы выполнять свою роль в добыче нефтепродуктов и не разрушаться раньше положенного срока. Стоит отметить стоимость на данный продукт, связи с его большим потреблением цена сильно влияет на конкурентоспособность.

Таблица 4.2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Прочность на сжатие	0,15	5	5	4	0.75	0.75	0.6
2. Сферичность	0,13	4	4	5	0.52	0.52	0.65
3. Размер фракции	0,10	5	5	5	0.5	0.5	0.5
4. Удельный вес	0,07	4	5	5	0.28	0.35	0.35
5. Гранулометрический состав	0,09	5	4	5	0.45	0.36	0.45
6. Химическая стойкость	0,12	5	4	4	0.6	0.48	0.48
7. Насыпная плотность	0,08	5	4	4	0.4	0.32	0.32
8. Проницаемость	0,12	5	4	4	0.6	0.48	0.48



9. Износостойкость	0,07	5	4	5	0.35	0.28	0.35
Экономические критерии оценки эффективности							
10. Цена	0,04	4	4	5	0,16	0,16	0,2
11. Предполагаемый срок эксплуатации	0,008	4	3	3	0,032	0,024	0,024
12. Наличие сертификации разработки	0,03	4	4	4	0,12	0,12	0,12
Итого	1	67	65	64	4,45	4,04	4,18

Исходя из оценочной карты сравнения конкурентных технических и экономических решений, данная разработка превосходит, по суммарной оценке технических и экономических показателей, своих конкурентов.

Бф – продукт проведенной исследовательской работы,

Бк1 – ООО “Форэс”,

Бк2 - “АО Боровичский комбинат огнеупоров”.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i \quad (4.3)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

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

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

### 4.3 FAST анализ

Целью НИР является разработка составов керамических масс для получения муллитно-кордиеритовой керамики, с последующим производством пропантов для ГРП. Следовательно, объектом анализа является керамический пропант.

Таблица 4.3 – Классификация функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали	Выполняемая функция	Ранг функции		
		Главная	Основная	Вспомогательная
Керамический пропант	Обеспечение проницаемой упаковки для извлечения нефти	X		
	Удерживание давления земного пласта		X	
	Износостойкость			X
	Химическая стойкость			X

Для определения значимости выполняемых функций объектом необходимо построить матрицу смежности, это лежит в основе метода Блумбергома В.А. и Глущенко В.Ф..

Таблица 4.4 – Матрица смежности

	Функция 1	Функция 2	Функция 3	Функция 4
Функция 1	=	>	>	>
Функция 2	<	=	>	>
Функция 3	<	<	=	>
Функция 4	<	<	<	=

Примечание: «=» – функции одинаковы по значимости, «<» и «>» обозначают более и менее значимые функции.

На втором этапе матрица смежности преобразовывается в матрицу количественных соотношений функций (табл.5). для этого зададимся следующими значениями: «=» – 1, «<» и «>» по 0,5.

Таблица 4.5 – Матрица количественных соотношений функций

	Функция 1	Функция 2	Функция 3	Функция 4	Итого
Функция 1	1	1,5	1,5	1,5	5,5
Функция 2	0,5	1	1,5	1,5	4,5
Функция 3	0,5	0,5	1	1,5	3,5
Функция 4	0,5	0,5	0,5	1	2,5
					16

Определение значимости функции:

$$\text{Функция 1} = 5,5/16=0,34;$$

$$\text{Функция 2} = 4,5/16=0,28;$$

$$\text{Функция 3} = 3,5/16=0,22;$$

$$\text{Функция 4} = 2,5/16=0,16.$$

Таблица 4.6 – Анализ стоимости функции

Наименование детали	Выполняемая функция	Норма расхода, кг	Трудоемкость детали, нормо-ч	Стоимость материала, руб	Заработная плата, руб	Себестоимость, руб
Керамический пропант	Обеспечение проницаемой упаковки для извлечения нефти	4,4	0.046	750	130	880
	Удерживание давления земного пласта	-	-	-	-	-
	Износостойкость	-	-	-	-	-
	Химическая стойкость	-	-	-	-	-

Информация, полученная в предыдущих пунктах, визуализируется в виде диаграммы.



Рисунок 4.1 – Функционально-стоимостная диаграмма

В качестве мер по оптимизации затрат можно предложить следующие:

- улучшение действующих технологий производства;
- использование более дешевого сырья без потери свойств изделий;
- автоматизация процессов производства.

Для продукта необходимы вспомогательные функции, так как продукт достаточно узконаправленный, то в зависимости от использования пропанта необходимо использовать все функции, для обеспечения максимальной выгоды в извлечении нефти.

#### 4.4 Диаграмма Исикавы

Для выявления различных причинно-следственных связей был использован метод диаграмм Исикавы.

Диаграмма Исикавы — это способ позволяет графически изображать исследования и определения, с помощью которых можно выразить взаимосвязей между факторами и последствиями какого-нибудь проекта, ситуации, проблемы. С помощью данной диаграммы были рассмотрены все факторы данной работы.

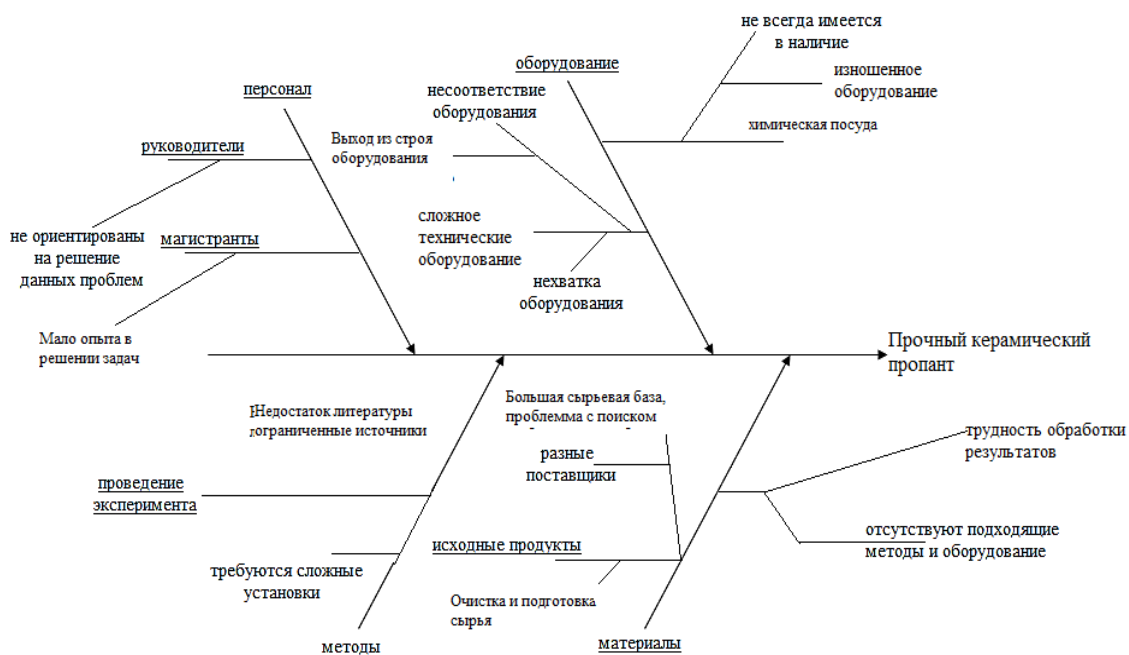


Рисунок 4.2 –Причина–следственная диаграмма

### 4.5 SWOT-анализ

SWOT – (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) – является комплексным анализом научно-исследовательского проекта. Этот метод анализа используется для исследования внешней и внутренней среды, установления сильных и слабых сторон проекта.

Для проведения анализа составляется матрица. Результаты приведены ниже в таблице 4.7.1-4.7.2

Таблица 4.7.1 – Первый этап SWOT – анализа.

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b> С1.Высокая прочность С2. Более низкая стоимость по сравнению с аналогами из-за дешевого сырья С3.Высокая химическая стойкость и износостойкость. С4.Наличие финансирования. С5.Использование высокая проницаемость упаковки из пропанта.	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b> Сл1.Высокие требования к продукту Сл2.Не завершенность исследования. Сл3.Сложность поиска месторождения необходимого природного сырья. Сл4. Необходимость исследования каждого нового месторождения на состав и реакцию на добавки. Сл5. Обязательное наличие специального оборудования при производстве.
<b>Возможности:</b> В1.Повышение спроса на продукт вследствие усложнения добычи нефти. В2.Инновационные достижения в области производства керамики В3.Разработка новых месторождений, для добычи сырья.		
<b>Угрозы:</b> У1.Отсутствие спроса на качественный продукт и новые технологии. У2.Развитие конкуренции на данном сегменте рынка У3.Малый рынок сбыта, в следствии с конкуренцией с фирмами из других стран У4.Не своевременное финансирование научного исследования		

Таблица 4.7.2 – Итоговая матрица SWOT-анализа.

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>                      С1. Высокая прочность                      С2. Более низкая стоимость по сравнению с аналогами из-за дешевого сырья                      С3. Высокая химическая стойкость и износостойкость.                      С4. Наличие финансирования.                      С5. Использование высокая проницаемость упаковки из пропанта.</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта</b>                      Сл1. Высокие требования к продукту                      Сл2. Не завершенность исследования.                      Сл3. Сложность поиска месторождения необходимого природного сырья.                      Сл4. Необходимость исследования каждого нового месторождения на состав и реакцию на добавки.                      Сл5. Обязательное наличие специального оборудования при производстве.</p>
<p><b>Возможности:</b>                      В1. Повышение спроса на продукт вследствие усложнения добычи нефти.                      В2. Инновационные достижения в области производства керамики                      В3. Разработка новых месторождений, для добычи сырья.</p>	<p>1. Разработка пропантов из природного сырья позволяет снизить стоимость продукта.                      2. Рост доли рынка на данную продукцию                      3. Повышение конкурентоспособности путем увеличения характеристик с помощью ввода добавок в природное сырье.</p>	<p>1. Выбор определенного сырьевого состава и примесей для поддержания требований к продукту.                      2. Развитие исследований в данном направлении, что позволит держать конкурентоспособность</p>
<p><b>Угрозы:</b>                      У1. Отсутствие спроса на качественный продукт и новые технологии.                      У2. Развитие конкуренции на данном сегменте рынка                      У3. Малый рынок сбыта, в следствии с конкуренцией с фирмами из других стран                      У4. Не своевременное финансирование научного исследования</p>	<p>1. Развитие технологии производства пропантов позволит продукту выйти на новый уровень конкуренции и сохранить свою потребность на рынке.</p>	<p>1. Совершенствование технологии в соответствии с конкурентными преимуществами и требованиями.                      2. Разработка новых месторождений сырья.                      3. Обоснования для финансирования для исследования повышения характеристик продукта при помощи легкодоступных добавок.</p>

Исходя из таблицы, можно сделать определенные выводы. Возможности и сильные стороны позволяют развить рыночный спрос на рассматриваемый товар, исходя из роста качества товара, при падении его цены. Возможные угрозы для производства, в виде отсутствия спроса, развитая конкуренция, могут пошатнуть перспективы развития продукта, но совместно с сильными сторонами оно создает спрос на новую продукцию и открывает возможность для повышения качества характеристик и закрепление своих позиций на рынке.

## 4.6 Инициация проекта

### 4.6.1 Цели и результат проекта

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 4.8. Цели и результаты проекта представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.8 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Научный руководитель	Разработка наиболее прочных керамических пропантов с низкой насыпной плотностью
Магистрант	

Таблица 4.9 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка керамических пропантов муллит-кордиеритового состава на основе природного сырья
Ожидаемые результаты проекта:	Разработка прототипа материала керамического пропанта с использованием более дешевого сырья
Критерии приемки результата проекта:	Соответствие свойств прототипа материала указанным требованиям к материалам для пропантов
Требования к результату:	Температура обжига 1350 – 1450 °С Прочность на сжатие не менее 75 МПа Средняя плотность не более 2,5 г/см <sup>3</sup> Водопоглощение не более 0,5 %



#### 4.6.2 Организационная структура проекта

В этом разделе необходимо рассмотреть рабочую группу данного проекта, роль каждого участника в данном проекте, а также функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в данном научно-исследовательском проекте.

Таблица 4.10 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1.	Вакалова Т.В., профессор НОЦ Н.М. Кижнера	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников проекта; постановка целей и задач; контроль сроков выполнения научных работ по проекту	76
2.	Сергеев Н.П., магистрант	Исполнитель проекта	Выполнение научного проекта	618

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

#### 4.6.3 Ограничения и допущения проекта

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

Ограничения и факторы можно рассмотреть в таблице 4.11

Таблица 4.11 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	150 000 р
Источник финансирования НИ ТПУ	НИ ТПУ
Сроки проекта	20.09.2019 – 5.06.2020
Дата утверждения плана управления проектом	05.09.2019
Дата завершения проекта	7.06.2020
Прочие ограничения и допущения*	Время использования оборудования.

## 4.7 Планирование управления научно-техническим проектом

### 4.7.1 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость работ определяется, как сумма трудоемкости этапов и видов работ, оцениваемых экспериментальным путем в человеко-днях. Носит вероятностный характер, так как зависит от множества трудно учитываемых факторов, поэтому ожидаемое время выполнения работ  $t_{ож}$  рассчитывается по формуле:

$$t_{ож} = \frac{3t_{min} + t_{max}}{5}; \quad (4.4)$$

где  $t_{ож}$  – трудоемкость выполнения отдельных видов работ, человеко-дни;

$t_{min}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения отдельных видов работ, дни;

$t_{max}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения отдельных видов работ, дни.

Продолжительность любой работы в рабочих днях  $T_p$  определяется из ожидаемой трудоёмкости работ, так же учитывается параллельность выполнения работ некоторыми исполнителями:

$$T_э = \frac{t_{ож}}{N \cdot P} \cdot K_d; \quad (4.5)$$

где  $T_э$  – продолжительность работы в рабочих днях;

$t_{ож}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения работы;

$N$  – количество исполнителей; ( $N = 2$ )

$P$  – число смен; ( $P = 1$ )

$K_{\delta}$  – коэффициент, учитывающий дополнительное время для консультаций и т. п. ( $K_{\delta} = 1.2 \div 1.25$ ).

#### 4.7.2 Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты в основном становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем. Исходя из этого, можно сделать вывод, что более удобным будет построение ленточного графика в форме диаграммы Ганта.

Для перевода длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, необходимо воспользоваться формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k; \quad (4.6)$$

где,  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$  – й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$  – й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

$$K_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} \quad (4.7)$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году.

Для удобства построения линейного графика выполнения работ, длительность этапов в рабочих днях переведем в календарные дни:

$$K = \frac{P_{\text{год}}}{P_{\text{рав}}}; \quad (4.8)$$

где  $K$  – поправочный коэффициент (1,48 с учетом данных приведенных ниже);

$P_{\text{год}}$  – количество дней в году ( $P_{\text{год}} = 365$ );

$P_{раб}$  – количество рабочих дней ( $P_{раб}= 247$ ).

$$T_k = T_э \cdot K; \quad (4.9)$$

где  $T_k$  – продолжительность работы в календарных днях;

$T_э$  – продолжительность работы в рабочих днях;

$K$  – поправочный коэффициент.

Таблица 4.12 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работ	Трудоемкость работ			Исполнители	$T_p$ , раб.дн.	$T_p$ , кал.дн.
	$t_{min}$ , чел-дн.	$t_{max}$ , чел-дн.	$t_{ож}$ , чел-дн.			
Составление технологического задания	0,5	2	1	Руководитель	1	1,5
Подбор и изучение материалов	20	30	25	Инженер	25	37
Выбор направления исследований	2	6	2	Руководитель Инженер	2	3
Календарное планирование работ по теме	2	3	2	Руководитель Инженер	2	3
Проведение теоретических расчетов и обоснований	6	12	8,4	Инженер	8,4	13
Проведение экспериментов	22	40	28	Инженер	28	41

Продолжение таблицы 4.12


Сопоставлен ие результатов с теоретическ ими исследовани ями	4	6	4,8	Руководи тель Инженер	1,8	3
Оценка полученных результатов	2	5	3,5	Руководи тель Инженер	2	4,5
Составление ПЗ	10	15	12	Инженер	12	18

Таблица 4.13 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работы	Исполнители	$T_{ki}$ , дней	Продолжительность выполнения работ											
			Февр		Март			Апрель			Май			
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Составление технического задания	Руководитель	1,5												
Подбор и изучение материалов	Студент	37	██████████											
Выбор направления исследований	Руководитель Студент	3												
Календарное планирование работ по теме	Руководитель Инженер	3												
Проведение теоретических расчетов и обоснований	Инженер	13				██████████								
Проведение экспериментов	Инженер	41					██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████		
Сопоставление результатов с теоретическими исследованиями	Руководитель Инженер	3												

Продолжение таблицы 4.13

Оценка полученных результатов	Руководитель Студент	4,5																
Составление отчета по НИР	Инженер	18																

Руководитель	Инженер
	

#### 4.8 Бюджет научного исследования

Для выполнения данной ВКР требуются материальные затраты на:

- приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания научно-технической продукции;

- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса и для упаковки продукции,

- покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, подвергающиеся в дальнейшем монтажу или дополнительной обработке;

- сырье и материалы, покупные комплектующие и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований и для эксплуатации, технического обслуживания и ремонта изделий – объектов (исследований).

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{расх } i}, \quad (4.10)$$

где  $m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{\text{расх } i}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м,  $\text{м}^2$  и т.д.);

$C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./ $\text{м}^2$  и т.д.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Материальные затраты данного НТИ представлены в таблице 4.14

Таблица 4.14 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена на ед., руб	Затраты на материалы $Z_m$ , руб
Глина	кг	2,4	11	31,68
Серпентинит	кг	1,8	14	30,24
Технический глинозем	кг	0,6	30	28
Метилцеллюлоза	кг	0,2	180	36
Итого:				125,92



#### 4.8.1 Расчет затрат на оборудование для экспериментальных работ

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось ранее, поэтому при расчете затрат на оборудование учитываем только рабочие дни по данной теме.

Амортизацию оборудования рассчитываем:

$$A = \frac{C_n \cdot N_a}{\text{кол. раб. дн. в год} \cdot 100} \cdot T_p \quad (4.11)$$

где  $C_n$  – первоначальная стоимость оборудования, руб;

$N_a$  – норма амортизации, %;

Число проработанных месяцев  $n$  берем из расчета того, что на НТИ инженером было затрачено 1248 ч = 1,73 месяца.

Таблица 4.15 – Затраты на специальное оборудование для проведения исследовательской работы.

Наименование оборудования	$C_n$ , руб
Весы аналитические Веста В153	15000
Пресс гидравлический	15000
Печь камерная, лабораторная	70000
Пресс малогабаритный ПМ-МГ4	280000
Итого:	380000

Рассчитаем амортизацию самого дорогого оборудования.

Таблица 4.16 – Расчет амортизации оборудования

Наименование оборудования	$C_n$ , руб	$N_a$ , %	$T_p$ , дн.	$A$ , руб
Пресс малогабаритный ПМ-МГ4	280000	4	120	3682,2

Затраты на электроэнергию (таблица 4.16) учитываются только на технологические цели, так как затраты на освещение и другие цели связаны с общеустановленными расходами.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$Z_{э} = N \cdot T \cdot C$$

где  $N$  – потребляемая мощность установки, кВт;

$T$  – время работы оборудования, ч;

$C$  – стоимость 1кВт·час электроэнергии (5,8 руб.).

Таблица 4.17 – Расчет затрат на электроэнергию.

Наименование оборудования	N, кВт/ч	T, ч	Затраты, руб.
Весы аналитические Веста В153	0,40	24	56
Пресс гидравлический	3,50	14	284,2
Печь камерная	3,00	72	1252,8
Пресс малогабаритный ПМ-МГ4	3,50	14	284,2
Итого			1876,2

#### 4.8.2 Основная заработная плата исполнителей темы

Включается основная и дополнительная заработная плата. Туда также входят премия, которая выплачивается ежемесячно из фонда заработной платы в размере от двадцати до тридцати процентов от тарифа или оклада:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (4.12)$$

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

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от  $Z_{осн}$ ).

Основная заработная плата  $Z_{осн}$  руководителя от предприятия рассчитывается:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (4.13)$$

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

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

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} \quad (4.14)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

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

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб.дн.

Месячный оклад работника рассчитывается по формуле .

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{ок}} \cdot k_p \quad (4.15)$$

где  $Z_{\text{ок}}$ – заработная плата по оклад ставке, руб.;

$k_p$  – районный коэффициент (для Томска – 1,3).

В таблице приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ

Таблица 4.18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное количество дней	365	365
Количество нерабочих дней		
выходные дни:	64	111
праздничные дни:	8	8
Потери рабочего времени		
отпуск:	48	24
невыходы по болезни:	0	2
Действительный годовой фонд рабочего времени	245	268

Расчет основной заработной платы приведен в таблице

Таблица 4.19– Расчет основной заработной платы

Категория	$Z_{ок}$ , - руб.	$Z_{м}$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб.дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель	36800	47840	2080,	5	10400
Инженер	9489	12335,7	577,8	77,3	44663,9

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 4.16

Таблица 4.20 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$Z_{осн}$ , руб.	$Z_{доп}$ , руб.	$Z_{зп}$ , руб.
Руководитель	10400	1248	11648
Инженер	44663,9	5359,7	50023,6

#### 4.8.3 Отчисления во внебюджетные фонды

В данной статье отражаются отчисления по установленным нормам органам государственного социального страхования, пенсионного фонда и медицинского страхования. Величина отчислений определяется по формуле .

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (4.16)$$

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

Установлено, что отчисления для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность имеют коэффициент отчислений 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.21

Таблица 4.21 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	10400	1248
Инженер	44663,9	5359,7

Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271
Итого:	16713

#### 4.8.4 Накладные расходы

Величина накладных расходов определяется по формуле

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (\text{сумма статей } 1 \div 4), \quad (4.17)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов  $k_{\text{нр}}$  допускается взять в размере 16%. Таким образом, накладные расходы на данные НТИ составят:

$$Z_{\text{накл}} = 0,16 \cdot (108 + 3682,2 + 10400 + 44663,9 + 1248 + 5359,7 + 16713) = 13148$$

#### 4.8.5 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице

Таблица 4.22 – Расчет бюджета затрат НТИ.

№	Наименование статьи	Сумма, руб.	
		Исп.1	Исп.2
1	Материальные затраты НТИ	126	
2	Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	3682,2	
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	10400	44663,9
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	1248	5359,7
5	Отчисления во внебюджетные фонды	16713	
6	Накладные расходы	13148	
7	Бюджет затрат НТИ	95340,8	

Данная таблица отражает все основные затраты на проведение научно-технического исследования. Можно сделать вывод, что основным пунктом затрат НИИ являются затраты по основной заработной плате исполнителей.

#### 4.9 Определение ресурсной эффективности проекта

Для определения эффективности необходимо сравнить текущий проект с различными его исполнениями. Исп. 2, Исп. 3 – технологии изготовления алюмосиликатных пропантов и магнезиальных пропантов соответственно. Различное исполнение идет с использованием различного сырья, и уже изготавливается на Боровическом предприятии и заводе «ФОРЕС» соответственно. Текущий проект ориентирован на двухкомпонентную муллитно-кордиеритовую керамику с использованием доступного природного сырья для производства керамических пропантов.

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования.

Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

*Интегральный финансовый показатель* разработки определяется как:

$$I = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \quad (4.18)$$

где  $I$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Для расчета интегрального финансового показателя разработки обозначим предположительную стоимость исследования аналогов.

$$I_{\text{фин}}^{\text{исп1}} = \frac{95322,8}{110000} = 0,867$$

$$I_{\text{фин}}^{\text{исп2}} = \frac{105000}{110000} = 0,954$$

$$I_{\text{фин}}^{\text{исп3}} = \frac{110000}{110000} = 1$$

Величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля). Исходя из этого можно сказать что цена разработки нашего продукта ниже предполагаемых исследований аналогов.

*Интегральный показатель ресурсоэффективности* вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum(a_i \cdot b_i), \quad (4.19)$$

Где  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Сравнительная оценка характеристик вариантов объекта представлена в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта.

Объект исследования Критерий	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп. 2	Исп. 3
1. Прочность на сжатие	0,16	5	4	3
2. Проницаемость	0,14	5	4	5
3. Гранулометрический состав	0,13	4	3	4
4. Насыпная плотность	0,1	4	4	5
5. Химическая стойкость	0,14	5	4	4
6 Конкурентоспособность продукта	0,09	4	3	3

7. Цена	0,07	5	5	5
8. Предполагаемый срок эксплуатации	0,02	3	3	4
Итого:	1	4,71	3,98	4,41

Рассчитанная сравнительная ресурсоэффективность разработки представлена в таблице 4.24

$$I_{p-исп1} = (0,16 \cdot 5 + 0,14 \cdot 5 + 0,13 \cdot 4 + 0,1 \cdot 4 + 0,14 \cdot 5 + 0,09 \cdot 4 + 0,07 \cdot 5 + 0,02 \cdot 3) = 4,71$$

$$I_{p-исп2} = (0,16 \cdot 4 + 0,14 \cdot 4 + 0,13 \cdot 3 + 0,1 \cdot 4 + 0,14 \cdot 4 + 0,09 \cdot 3 + 0,07 \cdot 5 + 0,02 \cdot 3) = 3,98$$

$$I_{p-исп3} = (0,16 \cdot 3 + 0,14 \cdot 5 + 0,13 \cdot 4 + 0,1 \cdot 5 + 0,14 \cdot 4 + 0,09 \cdot 3 + 0,07 \cdot 5 + 0,02 \cdot 4) = 4,41$$

**Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки** определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.i} = I_{p-исп.i} / I_i \quad (4.20)$$

Таблица 4.24 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,867	0,954	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,71	3,98	4,41
3	Интегральный показатель эффективности	5,43	4,17	4,41
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,15	1,05	1



Из расчетов выявлено, что текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности вариантов является выгодным и превосходит аналоги. В целом по показателям ресурсопотребления он является более перспективным, так как на данное исследование идут меньшие затраты бюджета, за счет использования природного сырья при высоком качестве получаемого продукта.

### **Заключение по разделу**

В результате работы по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» прослеживается перспективность и целесообразность проведенного исследования. В данном разделе были проанализированы все стороны данной работы, с точки зрения экономической части.

Основным преимуществом проекта, которое необходимо развивать, является использование природного более дешёвого сырья, хорошие показатели свойств разрабатываемого пропанта.

Общий бюджет НИИ составил 95340,8 рублей, что не превышает ограничения в 150000 рублей.

Исходя из полученных данных, можно сказать, что разрабатываемый продукт конкурентоспособен по своим показателям.

## Список научных публикаций

№ п/ п	Наименование	Рукописные или печатные	Название издания журнала (№, год или авторское свидетельство)	Количество печатных листов	Фамилии соавторов
<b>Научные публикации</b>					
1.	Исследование процессов повышения прочности алюмосиликатной керамики на основе природного сырья	Печатный	Труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина. Том 2. Год издания: 2019. С 403-404	2	Сергеев Н.П., Старикова Ю.А., Пащенко Н.В.

## Приложение А

### Форма титульного листа приложения для раздела ВКР, выполненного на иностранном языке

Приложение (обозначение приложения)

Раздел 1

Литературный обзор

Разработка муллито-кордиеритовой керамики на основе природного сырья

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ82	Сергеев Николай Петрович		

Консультант кафедры \_\_\_\_\_ (аббревиатура кафедры) \_\_\_\_\_ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

Консультант – лингвист кафедры \_\_\_\_\_ (аббревиатура кафедры) \_\_\_\_\_ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ	Токмашев Д.М.	к. ф. н.		

## **A.1 LITERATURE REVIEW**

### **1.1 Purpose and service conditions of proppants**

The oil industry in modern realities often uses hydraulic fracturing technology, which is to increase the efficiency of oil and gas production in deeper layers of the earth. One of the components of this technology is a proppant and a fracturing fluid.

Proppant - a durable material in the form of granules, designed to prevent the closure of the earth formation after hydraulic fracturing under the influence of rock pressure and to ensure their permeability.

Hydraulic fracturing is a hydromechanical effect on the reservoir by creating excess pressure by injection of fracturing fluid. During this process, the formation splits either along natural cracks or along the bedding planes [1]. After a rupture under the action of a liquid, the crack grows, a proppant is transported to these cracks by the liquid, which ensures their fixation after relieving the overpressure.

Material in the form of spherical granules has sizes from 0.5 to 1.2 mm (depending on hydraulic fracturing conditions). They are able to withstand high rock pressure (to 100 MPa), respectively, have greater strength, and also resist the corrosive effect of an aggressive environment. Spherical granules have the most effective shape and provide maximum permeability. Provides excellent pumping of carbon raw materials.

The task of proppants is to ensure high permeability and maintaining fluid flow throughout the life of the well.

As proppants, various organic and inorganic substances are used, as well as their combination. A frequently used proppant is quartz sand with the required particle size distribution. Its positive side is its rather low price, but with the reduction of easily accessible hydrocarbon deposits, development of hard-to-reach fields is underway, where the use of sand does not provide adequate retention of formation cracks. There is a need for ceramic proppants with high rates of sphericity and strength.

The problem in developing a composition for proppants is the presence of competing parameters, such as high strength at low bulk and apparent density of granular material [2]. In this case, it is necessary to take into account the molding ability to form a more rounded granule shape. Service conditions determine the proppants functional properties of its own. Proppants must be selected individually depending on the oil field, and it is necessary to take into account the width of the crack and the depth obtained from hydraulic fracturing. High strength and minimum bulk values are the main requirement of proppant. Chemical resistance is also decisive when choosing, aggressive environment and fluid acidity can destroy proppant or lead to a decrease in its strength [2].

It is worth focusing on proppants that use magnesium silicate in their composition. The low cost and availability of raw materials, as well as good strength characteristics, bring such proppants to a competitive market.

## 1.2 Properties and characteristics of proppants

Table 1.1- Materials used as proppants [3]

Materials	Description	Advantages	Disadvantages
Quartz sand	Sand dispersed to the required particle size distribution, production is carried out at developed deposits.	Availability and low cost, as well as suitability for all types of formations.	Very low permeability due to irregular shape and low strength, which does not allow to produce oil at higher pressures.
Polymer coated sand	Resin coated proppant. Plastic is used as a coating.	Increased strength and permeability compared to quartz sand.	The surface dissolves in contact with acids.
Ceramic proppants	Synthetic materials obtained by sintering a mixture of a certain composition, previously past the granulation stage.	Very high compressive strength, resistance to both acid and alkali.	High density, sufficient low permeability, as well as high cost.

Ceramic proppants can be produced on the basis of various raw materials, the most common are aluminosilicate proppants based on kaolin or bauxite and magnesia-silicate. The initial values of high density and acidity, while they have close indicators of true density ( $2.7 \text{ g / cm}^3$ ), strength characteristics are also similar [4, 5]. The main difference is that aluminosilicate proppants have a high cost due to expensive raw materials. For magnesia-silicate proppants, raw materials are more common and cheaper.

### **1.2.2 Properties of ceramic proppants**

As light oil deposits decrease every year, hydraulic fracturing is carried out at great depths, so the use of ceramic sand as proppant is inefficient. More and more durable materials, such as ceramic proppants, are required.

The main characteristics of ceramic proppants are:

- Strength;
- granule size;
- sphericity and roundness of granules;
- density;
- porosity.

Strength provides long-term conductivity of the fracture at the depth of the reservoir, and this is the main characteristic.

With increasing granule size, the proppant permeability in the fracture increases, which increases the efficiency of oil recovery from the well. It should be noted that when using a larger proportion of proppant, there will be a problem with the delivery of proppant to the crack, accompanied by economic costs. The use of a proppant of a large fraction in weakly cemented wells, where clogging in the form of fine particles occurs, leads to clogging of the proppant pack. This reduces its permeability, in such places it is more advisable to use a finer fraction. With increasing proppant grain size, strength decreases [6]. You must select this feature based on the conditions and location of the fracturing.

The sphericity and roundness of the granules determine the void volume of the proppant packaging and the granule packaging itself. The roundness of the

granules is a measure of the relative sharpness of the faces of the proppant, and the sphericity of the proppant is defined as the proximity of the shape of the granules to the ideal sphere [6]. An increase in the sphericity and roundness of the granules leads to an increase in the porosity of the proppant pack. High sphericity and roundness of the granules provide a uniform load on a pack of proppant, this increases the resistance of proppant under high pressure [6].

The density of the proppant affects the delivery of proppant to the fracture and its location there. The density of the proppant affects the hydrodynamic characteristics of the liquid, and depending on the density, liquids of high viscosity are selected, or the conditions for pumping the liquid change. It should also be taken into account that with denser proppants, the strength of the package increases, but this leads to its compaction, and hence to a decrease in permeability [6].

Porosity is the fraction of the volume of voids to the total volume of material. It is measured in percent or in fractions (from 0 to 1). At low porosity, the crush strength of the package is greater and the fragility is less [6].

The complex of physico-mechanical and chemical properties of ceramic proppants has a high impact on the effectiveness of fracturing technology and hydrocarbon yield.

The composition of the mixture from which the proppants are obtained forms and sets the properties of the final product in its production. In addition to the fact that properties affect the fracturing process, they are interconnected.

### 1.2.3 Requirements for ceramic proppants

Physico-mechanical and chemical properties of proppants must comply with the requirements of GOST R 51761-2013. The requirements are given in table 1.2.



Table 1.2 - Requirements for ceramic proppants [6]

Name of indicator	Indicator value							
	10/14	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	30/50	40/70
1 Mass fraction,%, no less	50							
2 Granulometric composition,%, not more than - mass fraction of granules: remaining on the sieve number:								
7	0,1	-	-	-	-	-	-	-
8	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-
12	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-
16	-	-	-	-	-	0,1	-	-
20	-	-	-	-	-	-	0,1	-
30	-	-	-	-	-	-	-	0,1
Passed through a sieve number:								
20	1,0	-	-	-	-	-	-	-
30	-	1,0	1,0	-	-	-	-	-
40	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-
50	-	-	-	-	-	1,0	-	-
70	-	-	-	-	-	-	1,0	-
100	-	-	-	-	-	-	-	1,0
3 Mass fraction of granules of the main fraction,%, not less than	90,0							
4 Sphericity, conventional units, not less	0,7							
5 Roundness,	0,7							

conventional units, not less								
6 Solubility in a mixture of hydrochloric and hydrofluoric acids,%, not more than	8,0							
7 Solubility in hydrochloric acid,%, not more than	1,0							
8 Turbidity, EMF, no more	200							
9 Bulk density, g / cm, not more than	1,9							
10 Crush resistance,%, no more, at pressure, MPa:								
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
11 Relative mass change during calcination,%, no more	5,0							

The pressure indicators 51.7 and 68.9 MPa in determining the compressive strength of the package are similar to pressure indicators  $7.5 \cdot 10^3$  and  $1.0 \cdot 10^3$  psi.

Under the contract between the parties it is allowed to produce proppants of other fractions, this is stipulated in the supply contract [6].

### **1.3 Raw materials for the production of aluminosilicate proppants**

In the modern sense, ceramics is a class of products that has common specific properties. A ceramic product is necessarily produced using ceramic technology from mineral or technical raw materials. Ceramic technology includes

several main stages, as a rule, this is crushing and grinding of raw materials, drying, and firing in furnaces with certain conditions [7]. At the final stage, a product is formed with the necessary structure and individual properties.

As was shown above, the composition of ceramic masses largely determines the final properties and structure of the obtained ceramics.

The starting materials for ceramic production can be divided into primary and secondary. The main raw material determines the phase composition and properties of the obtained ceramics and the basic properties of the ceramic mass before firing, while the auxiliary optimizes the technological processes, allows to reduce the firing temperature and adjust certain properties of the ceramic. The main raw material in the ceramic mass has a greater share than the auxiliary.

Perhaps the absence of auxiliary raw materials, such as clay in the production of building ceramics [7].

In the ceramic industry, raw materials can be classified into three separate groups: natural, artificial and technogenic.

After extraction, natural raw materials are usually sent directly to production; if there is a need, they are pre-enriched and sorted.

Artificial raw materials are characterized by high criteria of quality and purity. Its production is based on the chemical processing of natural or artificial material.

Technogenic raw materials - waste from other industries that can be used to produce new products, which can reduce waste and environmental pollution.

### **1.3.1. Characteristics of clay raw materials**

Clay is a rock, the basis of which is composed of hydroaluminosilicates - the dispersed part and quartz sand. When mixed with water, clay is able to form a plastic and easily moldable mass, and when dried does not lose its attached shape. After firing, a solid and strong stone-like body is formed.

The formation of clay minerals occurred as a result of mechanical weathering of rocks, as well as the influence of the chemical effects of hot solutions of volcanic rocks (fluorides, chlorides, borides, sulfur and other

compounds) and the biochemical decomposition of rocks by "silicate" bacteria. As a result of such processes, feldspars are converted to kaolinite [7]:



Kaolinite, halloysite, montmorillonite, hydromica are the basis of mineral clays, and are used in the ceramic industry.

The structure of clay minerals is usually layered or, in another way, sheet. Minerals with a ribbon structure (found in bentonite clays) are a small group in structure. Clays are found as perfect crystals, defective, disordered phases, and there are amorphous ones, it all depends on the composition and origin of the minerals.

Refractory clay has a white or gray-white color, depending on the composition, white color gives the clay pure kaolinite. Clay minerals are classified by structure into kaolinite, montmorillonite and hydromica (illite) groups.

The kaolinite group includes such minerals as kaolinite, dickite, halloysite. The montmorillonite group contains montmorillonite, nontronite, hectorite, and the hydromica group consists of hydromica, illite, and allevardite [9]. According to the alumina content (in the calcined state) they are divided into highly basic ( $Al_2O_3 > 40\%$ ), basic (30-40%) and semi-acidic (15-30%).

Refractory clay has certain plastic properties in contact with water. Mixtures with water form a viscous structure that can take any form, and thus has excellent molding properties. After moisture removal and subsequent firing, the desired shape is retained and high strength arises, like refractoriness (1580–1750°C) [10].

The basis of refractory clays is kaolinite, as one of the most important phases in the ceramic industry, mullite, is synthesized from it. Kaolinite is a clay mineral from the group of aqueous aluminum silicates with the chemical composition  $Al_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8$  (or alumina ( $Al_2O_3$ ) 39.5%, silicon oxide ( $SiO_2$ ) 46.5%, water ( $H_2O$ ) 14.0%) Dispersion is low. The absorption capacity does not exceed 20 mEq /100g.

The two-layer crystal lattice of kaolinite consists of a layer of silicon-oxygen tetrahedrons and a layer of aluminum-oxygen-hydroxyl octahedra. Such a structure strongly affects its properties. Kaolinite does not absorb water in large quantities, since its access to the inter-packet space is difficult due to the strong connection between the packets. The distance between the packets is constant ( $7.2\text{\AA}$ ) [11]. Figure 1 shows the structural structure of the kaolinite crystal lattice.

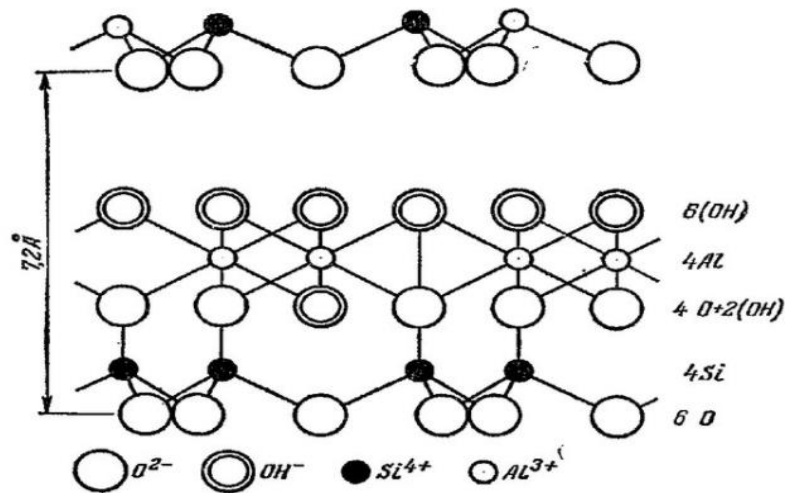


Fig. 1.1. The structure of the crystal lattice of kaolinite [11]

Due to the strong connection and structural features, other elements and impurities are difficult to interpacket distance. This feature explains the purity of kaolinite clays and the high strength of ceramic products.

In Fig.1.2, you can observe the image of kaolinite plates covering quartz grains overgrown with autigenic quartz. SEM image of a core sample [12].

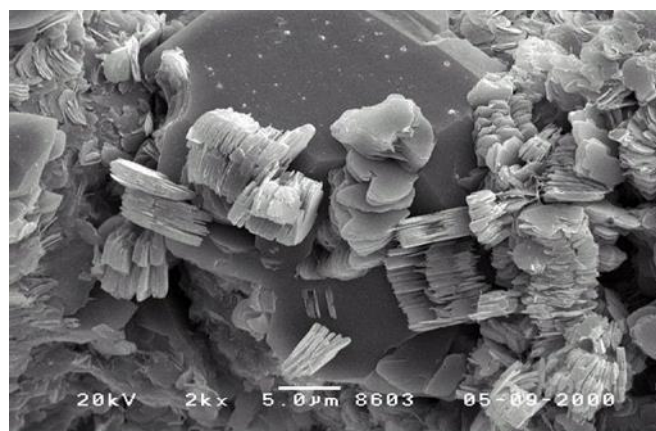


Fig. 1.2. Autigenic kaolinite plates covering quartz grains overgrown with autigenic quartz. SEM image of a core sample [12].

The crystal structure of kaolinite is based on a large number of layers of silicon-oxygen tetrahedra having three common oxygen and connected in pairs through free vertices with aluminum and hydroxide. Kaolinite has a very perfect cleavage due to weak bonds between the layers. The structure is determined by different variations in the superposition of layers; this factor is most important in the classification of kaolinite [13].

Physical properties are determined by the layered structure of kaolinite, it gives minerals based on it (clays and kaolins) the plasticity property. Kaolinite has a hardness on a mineralogical scale of 1 point, a density of 2540-2600 kg / m<sup>3</sup> and is greasy to the touch [13].

During the heating of clays with kaolinite composition up to 540–1100 °C, other phases are formed, such as quartz, alumina, and mullite. Such a property as refractoriness varies around 1750–1800 °C; losses on ignition are 13-14%. In the manufacture of kaolin refractory products from semi-dry masses, the mixture is composed of 70% chamotte from kaolin briquette (kaolin calcined to a temperature of 1300–1350°C), 15% crude kaolin and 15% plastic refractory clay. Moreover, the compressive strength of 12.0-70.0 MPa; the temperature of the onset of deformation under a load of 0.2 MPa — 1440-1480 °C; apparent porosity of not more than 30% (usually 13-17%); bulk density of 2-2.3 g /cm<sup>3</sup> [13].

### **1.3.2 Characterization of magnesian raw materials**

Serpentine is a mineral of complex composition  $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$ , or  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . It occupies an extreme position in the isomorphic series of serpentine - revdinskite. Under the common name, a number of polytypes and structural varieties are combined here, the main of which are antigorite, lizardite and chrysotile. The name lysarditis is usually referred to as massive serpentinite. Chrysotile and antigorite are very similar, but antigorite is characterized by a leafy or lamellar structure, and chrysotile is fibrous (asbestos-like). Almost each of these mineral varieties can participate in the composition of a common rock - serpentinite (often mixed with other minerals), also known as ophite (serpentine) [14].

The chemical composition of monoclinic syngony can be decomposed as: magnesium oxide (MgO) 43.0%, silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) 44.0% and water molecules in the form of minerals (H<sub>2</sub>O) 13.0%. Often iron oxides and nickel oxide are included. Color - green, dark, black-green, yellow, sometimes brown, reddish-brown, spotty or uniform. It occurs in dense aggregates, fibrous and leafy secretions, usually accompanied by sliding mirrors. The specific gravity of the mineral (variable) is 2.5-2.7 g / cm<sup>3</sup>. Has an unstable hardness of 2.0-3.5 points according to Mohs (some authors indicate up to 5 points). Cleavage is not macroscopically determined. The fracture is conchoid, uneven, sometimes splintery. The line is colorless, brilliant. Gloss is glass, waxy, oily, silky (for fibrous varieties). Macroscopically, the minerals of the serpentine group are relatively confidently determined by the characteristic dark-grained shades, low hardness, and oily sheen, which are often common among serpentine rocks of sliding mirrors. The leafy variety of the mineral has its own name - antigorite (very similar to chlorite, from which it differs by less perfect cleavage, fragility of leaves). Antigorite serpentinites are characterized by gray color, high viscosity and slightly higher, among other serpentinite, hardness (3.5 points on the Mohs scale). Serpentine decomposes in acids (hydrochloric and sulfuric) [14,15].

Deposits of serpentinite are numerous and are usually confined to altered massifs of basic and ultrabasic composition. Especially widespread in the Urals, Altai, East and West Sayan, Khamar-Daban and other places.

The thermal decomposition of serpentinite begins at 600–700 °C, with increasing temperature, the crystal lattice is rearranged so that at a temperature of 1150–1200 °C, forsterite and clinoenstatite begin to crystallize, but the phases still remain slightly differentiated [15]. When firing at 1450-1500 °C, fine-grained aggregates of the wedge-enstatite group and forsterite grains in their mass are observed.



The reaction of the formation of forsterite ends already at 1450 °C, but the growth of forsterite crystals and sintering of products based on is very slow.

Upon decomposition of serpentinite, a crystalline phase of forsterite forms, which greatly complicates the sintering of products. To reduce the sintering temperature, a percentage of silica (about 10%) can be added to the mass. When forsterite is combined with silica, the process of transition to enstatite occurs, which is an easily sintering compound.



### 1.3.3. Characterization of Alumina Raw Materials

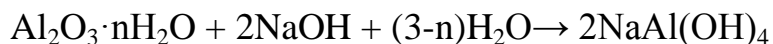
Artificial raw materials with a high (more than 98%) content of aluminum oxide are the initial raw materials for the production of corundum ceramics: electrofused corundum and technical alumina are the most common and developed by industry. Sometimes, aluminum oxide obtained by calcining certain salts, characterized by a high degree of purity and also high dispersion, is used for especially critical products.

Technical alumina. In the production of ceramics, grades of alumina are used according to GOST 6912.2-93, with the most preferred brands are GK and HEV with a high content of corundum phase. However, technical alumina is mainly composed of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and its particles have a specific morphology: it has been established that the particles are in the form of porous (up to 50%) spherulites composed of tiny crystals (up to 0.1  $\mu\text{m}$ ) of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. This determines the need for preparatory operations: firing of technical alumina at a temperature of 1400 - 1450 ° C and subsequent fine grinding. These operations are intended to transfer alumina to corundum, and are also used to destroy the spherulite structure of the material. This favorably affects the properties of the final products, which is expressed, in particular, in less shrinkage during the firing of products.

Industrial alumina is obtained by the Bayer method, which is based on the property of aluminate solutions to be in a metastable state at elevated temperatures and concentrations and on the spontaneous decomposition (hydrolysis) of solutions with precipitation of aluminum hydroxide with a decrease in temperature and alkali concentration. The process is carried out in several stages. First, the decomposition reaction of the initial aluminous raw material is carried out with a solution of



caustic alkali with the formation of sodium aluminate according to the reaction [17]:



The solution is purified from impurities, and then transferred to pure aluminum hydroxide. To accelerate the decomposition process, freshly precipitated aluminum hydroxide crystals are introduced — seed hydroxide [17]:



The precipitate is calcined in rotary kilns at 1150–1200 ° C, a homogeneous free-flowing white powder is obtained, which is called technical alumina, and in ceramic technology, raw or unbaked alumina [17].

#### 1.4 Phase formation processes in ceramic masses of magnesia-silicate raw materials

The basis for the study of the technology of mullite-cordierite proppants is a three-component system  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

##### 1.4.1 Characterization of the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system

The diagram of the  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system is of great interest in this paper; it provides information on the formation of phases during sintering of the resulting ceramic masses. Due to this, it is possible to calculate the optimal sintering range by calculation, as well as to assume which phases are formed during the firing of raw materials.

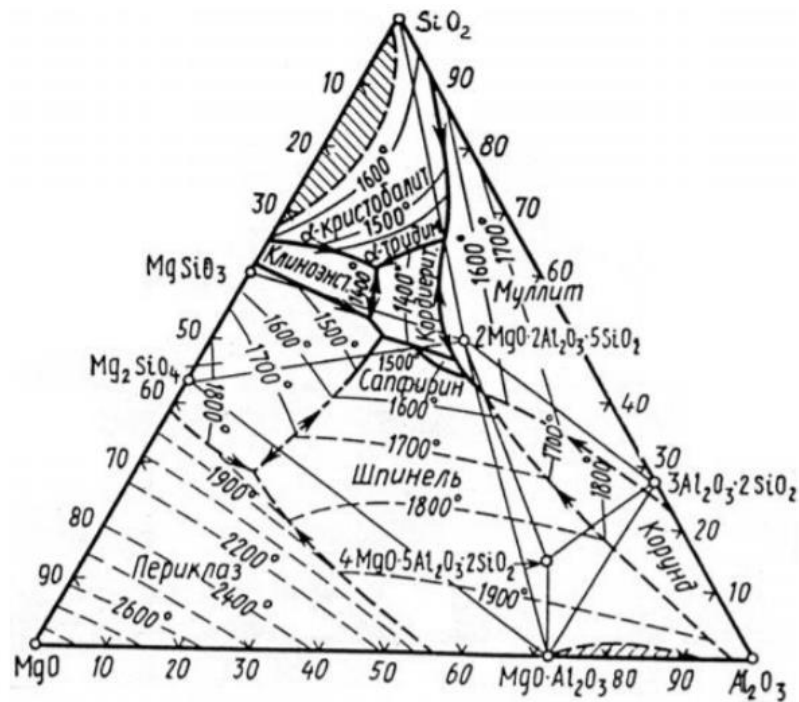


Fig. 1.3. The state diagram of the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system [18]

In the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system shown in Figure 1.3, there are a total of 9 chemical compounds, three of which are ordinary oxides, four binary compounds and two complex triple ones. Both ternary compounds are unstable and melt with decomposition, the first cordierite is  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , and another sapphirin is  $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Cordierite is of the greatest interest. It forms a series of stable and metastable solid solutions; in addition, it has a number of polymorphic modifications:

$\alpha$  – Cordierite is formed at a high crystallization rate of the glass, in the high temperature zone, the glass of course should have a cordierite composition.  $\alpha$  – Cordierite has hexagonal symmetry between atoms, but has a disordered structure.

$\beta$  – Cordierite is formed during crystallization of glass in the zone of low temperatures, and not high heating rates, has rhombic symmetries and an ordered structure.  $\alpha$  - Cordierite at 1400 ° C goes into rhombic, the latter at 1460 ° C goes back to the  $\alpha$  - modification [15].

The incongruent decomposition temperature of cordierite is 1465 ° C, while it has a relatively low value of thermal expansion coefficients -  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ . This allows you to increase their heat resistance.

In the state diagram of the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, the field of crystallization of cordierite has a boundary with the fields of other compounds: mullite, sapphirin, spinel, clinoenstatite, forsterite, and tridimite.

The structural formula of Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>[Al<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>] cordierite, if the ratio of MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> oxides increases from 2: 2: 5 to 2: 2: 8, that is, solid solutions of cordierite with cristobalite are formed that do not contain free cations that penetrate into the space of cordierite crystals and cristobalite.

Cordierite is able to form many solutions by mechanical isomorphous substitutes, which operate according to two schemes: along the first loop of the aluminum cation and along the second loop, two aluminum cations and a magnesium cation replace two nitrogen cations. As a result, there are four types of cordierite solutions: cordierite with an excess or deficiency of glycem and cordierite with an excess or deficiency of alumina. Cordierite with an excess of alumina is already a refractory material [14,15].

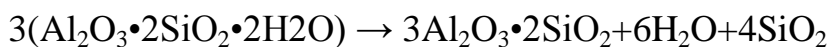
In the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, with a ratio of oxides corresponding to cordierite (2: 2: 5), the lowest melt melting point is 1345 ° C. Such a melt of eutectic composition contains 20.3% MgO; 18.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 64.4% SiO<sub>2</sub>, characterized by a very low viscosity. Moreover, its amount rapidly increases with increasing temperature due to the dissolution of impurities of oxides of alkaline and alkaline-earth elements contained in it, as a rule, contained in raw materials. For this reason, contact in the service of aluminosilicate and magnesite refractories is completely unacceptable [15].

#### **1.4.2 Characterization of the structure and properties of mullite and cordierite**

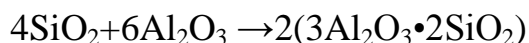
Mullite is a valuable highly refractory and chemically stable mineralogical component of many types of ceramic materials that occurs when firing refractories

from kaolins, clays, and high-alumina products. Mullite crystals obtained from clay have a (usually) needle-like appearance.

The interplanar spacings of short-prismatic and needle-shaped mullite are very close to each other; therefore, it is impossible to determine the crystalline shape of mullite nuclei by X-ray phase analysis [19]. The chemical composition of mullite  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . The mullite phase is formed when the temperature of kaolinite is increased to a minimum of  $950^\circ\text{C}$  (one of two mechanisms), when using refractory clays or less quality raw materials, heating in the range of  $1300\text{--}1550^\circ\text{C}$ .



When kaolinite is heated, a series of reactions occurs from kaolinite (via metakaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )) to a phase like spinel ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) formed at  $925\text{--}950^\circ\text{C}$ . With increasing temperature, the structure then passes into the mullite-like phase of the composition at  $1050^\circ\text{C}$  with the ratio  $\text{Al}:\text{Si} = 2:3$  (“primary” mullite), and free cristobalite appears at this stage. The theory of G.V. Brindley and M. Nakahir suggests that mullite, which is initially formed from spinel or  $\gamma$ -alumina, decomposes into cristobalite and a more alumina-rich mullite with further heating: at  $1200^\circ\text{C}$  with the ratio  $\text{Al}:\text{Si} = 1:1$ , above  $1400^\circ\text{C}$  -  $3:2$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (“secondary” mullite). The separation of cristobalite from the structure of silica becomes noticeable at  $1100^\circ\text{C}$ ; to increase the amount of the mullite phase, additional alumina can be added, which will react with free cristobalite.



Due to its fibrous structure (thin needles), mullite is strong in compression, tearing and chipping, which positively affects the quality of refractories, in addition, mullite has poor solubility in acids and alkalis and is resistant to slag and melts.

Characteristics of mullite by mineralogy [21]:

- The mullite hardness according to the mineralogical scale is 6–7 points.
- Density  $3030\text{ kg/m}^3$ .

- The melting point is - from 1810 to 1910 ° C.
- Color - colorless, violet, yellow, white, light pink.

Based on all characteristics, mullite-based materials are quite valuable in the ceramic industry.

Cordierite is a ceramic material formed after firing of serpentinite rocks and clays ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ). It has certain properties, such as low temperature coefficient of linear expansion, high chemical resistance, the latter is especially important for hydraulic fracturing technology. A set of indicators of thermal expansion coefficient, dielectric properties, and also thermal resistance open the direction for cordierite composition products as heat-resistant electrically insulating materials.

Properties and their characteristics of ceramics based on cordierite:

- Density - 1.6 - 2.55 g / cm<sup>3</sup>,
- temperature coefficient of linear expansion -  $1.97 \cdot 10^{-6}$  -  $3.56 \cdot 10^{-6}$  deg<sup>-1</sup>;
- bending strength - 55 - 100 MPa;
- water absorption - 4.5 - 15%;
- porosity - 1.2 - 38%;
- dielectric constant - 4.4 - 5.6;
- heat resistance - 80 - 1000 ° C [22].

The molecular formula of cordierite corresponds to the formula  $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$  [22].

The crystal structure of the cordierite phase consists of six  $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$  tetrahedra, forming rings that connect through the top (Fig. 1.4.).

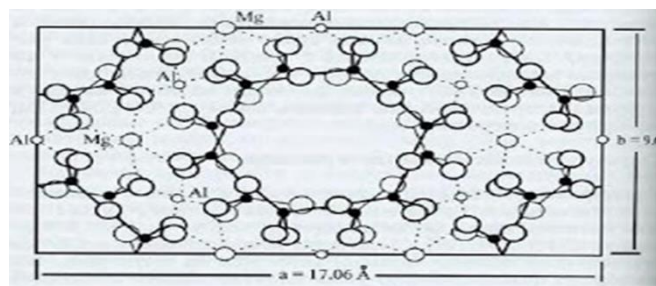


Fig. 1.4. The structure of cordierite in the perpendicular direction [22].

The rings are joined by two common oxygen atoms, between which a large hollow channel is formed. Such columns of rings are joined by aluminum atoms (located in tetrahedral positions) and magnesium (in octahedral positions). With distortion of the rings, the symmetry of  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  decreases.

### **1.4.3 Methods of sintering activation of aluminosilicate and magnesia-silicate ceramics**

Sintering is a high-temperature physicochemical process of the formation of crystalline material with the participation of certain technological operations. This process is accompanied by a decrease in porosity and free surface, which means compaction and hardening of the fired sample.

Sintering is a spontaneous process due to excess particle surface energy and capillary pressure in a porous medium. Sintering is preceded by a number of complex physical and chemical processes in the raw materials. One of the characteristics of sintering is the temperature range, which is understood for low-melting clays, the difference between temperatures with water absorption of 1% and 5%, and for refractory clays, the difference between 1% and 2% [23].

Sintering is based on the excess free surface energy of the system. With a decrease in this energy, capillary pressure (Laplace forces) arises, under the influence of which contacts between particles are formed, and porosity decreases. In the general case, capillary pressure is inversely proportional to the average particle size of the powder; therefore, the dispersion characteristic largely determines its sintering ability. Activation by increasing dispersion is called mechanical [23]. When grinding the feedstock, in addition to reducing the particle size and increasing the contact area between them, the crystal lattice of the substance is distorted, that is, the number of defects increases. It also affects caking in a positive way.

Sintering can be activated by chemical reactions, as a result of which the mobility of atoms (dissociation, phase polymorphism, ion formation and defect formation, etc.). Hot pressing can also be used in a process in which particles adhere more closely and stimulate solid-state reactions and diffusion.

In the first stage of sintering, the porosity of the formed sample changes due to open pores, while the closed pores change little. Subsequently, the closed pores also overgrow, which indicates a complete compaction of the material and the end of sintering of the ceramic sample.

Three main sintering stages are common [24]:

1. "baking" - the contact of neighboring particles, the formation of contact between them;
2. the main stage is the coalescence of particles, mainly through diffusion, without the formation of closed pores;
3. the formation of internal, closed pores and their elimination.

The first stage of sintering occurs at low temperatures and is accompanied by surface diffusion. With increasing temperature, surface diffusion gradually decreases, but volume diffusion appears. Diffusion sintering is characterized by grain size growth i.e. recrystallization. Large and rapid crystal growth adversely affects the mechanical properties of ceramics and causes an increase in stress at the boundaries between the crystals [24].

Sintering with the participation of the liquid phase or liquid phase sintering is one of the most common in ceramic technology, it is characteristic of all clay-containing ceramics. The liquid phase is involved in the formation of the structure and new crystalline phases during sintering of the workpieces. It also affects porosity, volumetric changes.

Sintering with the participation of the liquid phase is faster than pure solid-phase sintering due to a higher diffusion coefficient in liquid bodies. Therefore, often to facilitate sintering, fusible materials are introduced into the mixture to form a liquid phase

A prerequisite for liquid-phase sintering of ceramics is a sufficient solid phase content (25-40%), wettability of the solid phase particles formed by the melt, as well as dissolution of the solid phase in the melt.

The liquid phase spreads over the surface of solid particles by two mechanisms: surface diffusion and spreading. Since diffusion is slow, spreading and, accordingly, wettability of the solid phase of the melt are of great importance.

There are three stages of compaction during liquid phase sintering:

The first stage is the process of rearrangement (or liquid flow, i.e. the movement of solid particles under the action of capillary forces).

The second stage of compaction - the course of recrystallization through the liquid phase is called dissolution-precipitation.

The third stage of compaction is the process of recrystallization of the solid phase, accompanied by the growth of grains of the solid phase.

In the first stage, the emerging liquid phase fills the gaps between the solid particles and causes their mutual displacement, leading to the compaction of the powder body, it plays the role of a liquid lubricant and at the same time creates pressure due to the curvature of the liquid - gas surface formed by the volume of the melt enclosed between adjacent particles ( powders). If the emerging liquid phase is uniformly distributed in the bulk of the powder body, then the arising capillary forces are equivalent to the action of the pressure of all-round compression by the influence on the rearrangement process.

In the second stage, smaller particles are dissolved first, the liquid phase in this case becomes supersaturated with respect to the starting material and larger crystals precipitate from it. The liquid phase again becomes unsaturated and the recrystallization process is repeated. The dissolution-precipitation process may not be accompanied by shrinkage and even cause loosening due to crystallization pressure.

At the final stage, there is a process of recrystallization of the solid phase, accompanied by the growth of grains of the solid phase.

Sintering in the presence of a liquid phase depends on the structure and the relative amount of melt that is formed during firing. An increase in the number of fusible components and glass phase in the space between grains significantly reduces the strength of the ceramic material [25]. If the process of liquid-phase



sintering is accompanied by recrystallization of the phases through the melt, then the free surface energy at the solid – liquid interface is not its main factor. A decrease in the melt viscosity and an increase in the contact angle of the solid phase surface accelerates the dissolution of nonequilibrium phases and small crystals of the final phase.

The influence of the melt structure in liquid-phase sintering is a consequence of the following laws [25]:

- Sintering is accelerated by certain oxides whose cation-oxygen bond energies lie within narrow limits that differ for each specific phase. The energy of this bond characterizes the structure of these melts.
- The sintering intensity increases if the melt composition is in the crystallization field of the sintering phase, but not on the boundary curve.
- Sintering can be facilitated by a favorable melt structure, even if the properties of the liquid phase change for the worse, for example, changes in viscosity, wetting ability, and surface energy.

In addition to dissolving solid particles and crystallizing new crystalline phases from them, the melt plays the role of a solvent of quartz and a kaolinite residue. This contributes to the intramolecular transformations of the starting materials, as well as diffusion processes [25]. The completeness of these processes is determined by the solubility of the crystalline phase in the melt, the amount of melt, and the ability to wet solid particles, spreading over the surface and penetrating into capillary gaps [25].

One of the ways to increase ceramic masses is to introduce additional components in them in a small amount. These substances contribute to the formation of solid solutions, as well as the formation of additional vacancies in the crystal lattice, thereby increasing the thermal diffusion coefficient [26].

In addition to an increase in the number of defects in the crystal lattice, mineralizers change the direction of the liquid-phase structure formation process, activating the viscous melt flow and thermal diffusion processes [26].

Among the mineralizers that increase the defectiveness of the crystal lattice, additives of 3d transition elements ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$ ), which are capable of forming defective solid solutions with mullite, have the most effective effect on the sintering process of refractory clay raw materials [27].

The introduction of  $\text{MnO}_2$  additive in the composition of masses with high alumina content enhances the crystallinity of the structure of the sintered material and promotes the formation of a denser microstructure [28].

The oxides  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , and  $\text{CaF}_2$  fluoride increase the reactivity of the melt, increasing its amount and changing its structure [26]. In addition, the introduction of magnesium and zinc oxides into aluminosilicate ceramics reduces the temperature of the appearance of the liquid phase by 50–100 °C [29]. The authors of [26] attribute the effect of additives of oxides of the RO type to a shift in the maximum of the exothermic effect (900–920 °C) to a lower temperature region. This effect is associated with the segregation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  oxides, followed by cluster formation according to the  $n(\gamma\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m\text{SiO}_2 \rightarrow (1-n)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-m)\text{SiO}_2$  scheme, which serve as the basis for further mullite formation.

The effectiveness of the mineralizer depends on its quantity: it should not exceed the concentration leading to the synthesis of secondary crystalline phases, and should lie within the limits of solubility [30].

The choice of a sinter activating mineralizer is a rather complicated process; it is necessary to rely on the peculiarity of the raw material and the expected phase composition of the firing product. The correct choice of mineralizing additives can reduce the sintering temperature of ceramics and adjust its final properties, while their use will be economically justified.

### 1.5 Technological features of ceramic proppants

The manufacturing technology of ceramic proppant from natural raw materials includes a number of basic processes:

- preparation of initial raw materials, their cleaning and calcination;
- crushing and grinding on special equipment;
- preparation of ceramic mass, mixing and adjustment;

- the introduction of a binder and granulation;
- firing of granules before sintering under the established technological regime;
- control of marriage and sieving in certain fractions;
- packaging and storage

A feature of the technology is the need for preliminary calcination of the feedstock at temperatures that ensure complete dehydration of the rock-forming minerals.

Anneal and finely ground charge with an average particle size of 3-5  $\mu\text{m}$  enters the mixer-granulator, after mixing, a binder enters there, which imparts a certain moisture set by the technologist and gives the charge molding properties.

The number of ligaments is determined in the mass ratio of the mixture: ligament, less often in volume. When granulating, it is necessary to regulate the rotation speed of the granulator shaft, with its help it is possible to determine the size of the granules.

When granules are formed, the speed of the mixer is reduced and a dry ceramic mass for fixing the size of the granules.

After granulation, the formed granules are sent for drying at a temperature of 120-310 ° C until moisture loss of up to 1 wt. % in order to avoid defects during firing.

Firing is carried out in granules rotating until complete sintering.

The fractions into which the proppants are classified are regulated by GOSTs and TU, or depend on the customer's order. The main ones are: 12/20, 16/20, 16/30, 20/40. After sifting proppants into fractions and checking them, they go through the packaging process and are sent to a warehouse for storage.

To obtain the necessary strength of the proppant, the component composition of the charge is regulated, and the necessary additional additives are introduced, which leads to additional economic costs.

It is necessary to reduce the cost of this technology, to select additives that will not only increase strength and increase bulk density in order to increase the

permeability of proppant packaging, this can be built by the composition of the ceramic mass or by changing the raw material base.