

Рис. 1 Расположение в системе  $R - Al_2O_3 - SiO_2$  областей составов исследуемых композиций боровичских каолинов с добавками высокожелезистого боксита I в количестве 10 – 30 %

Таким образом, перспективно опробование выбранных составов композиций боровичских каолинов с высокожелезистыми бокситами для получения алюмосиликатной керамики с прочностью на сжатие, выдерживающей разрушающие давления более 100 МПа.

#### Литература

1. Вакалова, Т.В. Природа сухарности и пластичности огнеупорных глин трошковского месторождения // Стекло и керамика. – 1997. - № 11. – С. 23 - 26.
2. Говорова Л.П., Скрипченко А.С., Скурихин В.В. Физико-химические и структурно-минералогические особенности огнеупорного алюмосиликатного сырья северо-западного региона России // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 110-летию со дня рождения профессора, Заслуженного деятеля науки и техники Л.Л. Халфина и 40-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2-7 Апреля 2012. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012 – Т. 2 – С. 645-647.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОГНЕУПОРНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Л.П. Говорова, М.А. Бурыхина, А.С. Киснер, А.П. Потапова

Научный руководитель профессор Т.В. Вакалова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Среди керамических материалов, особое место занимают алюмосиликатные керамические материалы различной степени плотности, сочетающие в себе высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность. Ужесточение требований к керамическим материалам, обуславливает необходимость увеличения доли керамики из синтетического сырья. Однако до сих пор, не потеряли актуальности традиционные керамические материалы на основе природного алюмосиликатного сырья - каолинов, огнеупорных глин, бокситов, силикатов и гидратов глинозема.

Решение указанных проблем требует разработки новых подходов к комплексному исследованию такого сырья, с целью создания новых видов керамических материалов, с улучшенными эксплуатационными свойствами, в том числе керамических пропантов – расклинивающих агентов, применяемых при добыче нефти и газа методом гидроразрыва пласта.

Отечественная и зарубежная практика получения пропантов свидетельствует о том, что основные трудности, с которыми сталкиваются при создании современных керамических пропантов, независимо от их разновидности, обусловлены требованиями, предъявляемыми к эксплуатационным свойствам пропантам, к которым относятся такие взаимно конкурирующие свойства гранулированного материала, как его высокая прочность при сохранении низких значений насыпной плотности.

Ранее наработанный материал по исследованию особенностей минералогического состава, физико-механических и технологических свойств каолинов и огнеупорных глин показало, что основной причиной низкой прочности образцов на их основе после обжига вплоть до температуры полного спекания, неудовлетворительной с точки зрения использования их как основного глинистого сырья для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов, является полиморфизм их кремнеземистой составляющей, причем как природной примеси, так и выделяющейся, в процессе муллитизации основного глинообразующегося минерала – каолинита.

Особое значение, для получения высокопрочных алюмосиликатных пропантов, имеют бокситовые породы. В России и других странах СНГ имеется более 30 месторождений и рудопоявлений боксита. Из них только на двух осуществляется селективная добыча боксита огнеупорных сортов: Северо-Онежском (Архангельская область) и Тиманском (Республика Коми) месторождениях. Поскольку все месторождения бокситов имеют сложное геологическое строение, вещественный состав сырья подвержен значительным колебаниям. В отдельных разновидностях каждого месторождения содержание  $Al_2O_3$  варьируется от 44 до 79 %,  $Fe_2O_3$  от 4 до 24 %, CaO от долей процента до 5 %,  $SiO_2$  от 2 до 16 %. В связи, с высоким содержанием примесей и нестабильностью состава бокситы большинства месторождений России, являются непригодными для использования в качестве сырья для производства высокоглиноземистой керамики.

Бокситы отечественных месторождений, в настоящее время, для производства огнеупоров используются в небольших объемах. Добыча маложелезистых бокситов осуществляется в основном на Северо-Онежском месторождении, а производство продукции из него осуществляет Боровичский комбинат огнеупоров.

Целью данной работы явилась исследование бокситовой породы и аргиллитовой огнеупорной глины.

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования, в исследуемых объектах, при нагревании применялись физико-химические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (термоанализатор фирмы «Шимадзу» и дифференциально-сканирующий калориметр) и др. Химические составы исходных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	П.п.п
<i>боксит</i>									
На воздушно-сухое вещество	7,6	< 0,1	1,14	47,8	17,3	0,03	0,03	3,5	22,5
На прокаленное состояние	9,7	0,1	1,4	61,5	22,1	0,04	0,04	5,2	-
<i>огнеупорная глина</i>									
На воздушно-сухое вещество	37,2	< 0,1	0,83	40,4	1,93	0,32	0,12	2,7	16,40
На прокаленное состояние	44,5	0,12	0,99	48,3	2,3	0,38	0,14	3,2	-

Данные таблицы 1 показывают, что исследуемый боксит, представляет собой тип высокожелезистого боксита (с содержанием оксида железа в прокаленном состоянии более 20 масс. %), с повышенным содержанием в валовом химическом составе кремнезема (до 10 масс. %). Кроме того данное сырье относится к высокоглиноземистому за счет содержания  $Al_2O_3$  в количестве 62% по массе и невысоким содержанием щелочных и щелочно-земельных оксидов (менее 2 масс. %).

Результаты оценки минералогического состава боксита свидетельствуют о том, что он представляет собой полиминеральное глиноземистое сырье, основными породобразующими минералами которого являются гидрат глинозема в форме бемита, о чем свидетельствуют характеристические рефлексы на дифрактограмме (рисунок 1) при 0,484; 0,435; 0,252 нм, и глинистый минерал в форме каолинита (0,723; 0,356; 0,247 нм и др.), что подтверждается наличием эндотермических эффектов на кривых ДТА с минимумами при 330°C и при 536°C, обусловленными присутствием гидраргиллита и каолинита соответственно (рисунок 2). Железистая составляющая представлена гематитом (0,367; 0,319; 0,217 нм).

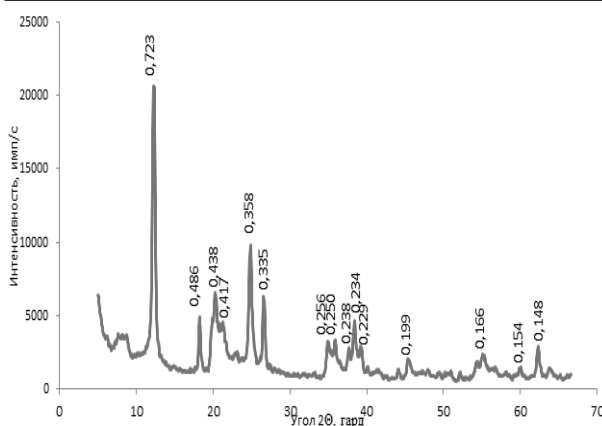


Рис. 1 Дифрактограмма пробы высокожелезистого боксита

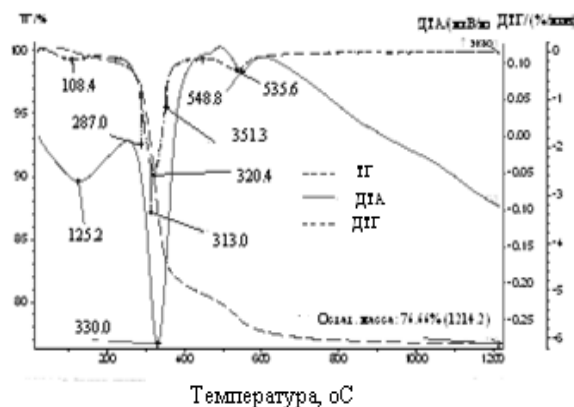


Рис. 2 Термограмма пробы высокожелезистого боксита

Исследуемая глина по химическому составу (таблица 1) представляет собой высокоосновное сырье (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в прокаленном состоянии 48,3 масс. %), со средним содержанием красящих оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  - 5,5 масс. %). По минералогическому составу глина представляет собой полиминеральное сырье преимущественно каолинитового состава с примесью гидраргиллита (гиббсита). В грубодисперсной части в качестве непластичной примеси фиксируется наличие кварца и гематита (рисунок 3, 4).

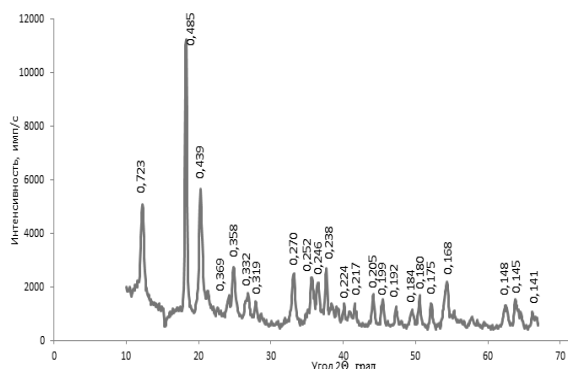


Рис. 3 Дифрактограмма исследуемой глины

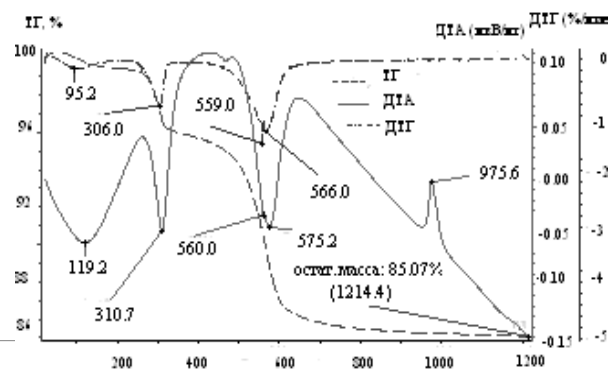


Рис. 4 Термограмма исследуемой глины

Термический анализ глинистой породы подтвердил выводы, полученные рентгеновским методом, о присутствии в ней наряду с глинистым минералом в форме каолинита гидрата глинозема (эндотермический эффект при 260 – 310°C с потерями массы от 2 до 4 %). О присутствии каолинита свидетельствуют характерные для ТГ- кривой глины потери массы в интервале температур 400 – 600°C, составляющие 65 – 75 % от суммарных потерь, обусловленные процессами дегидратации каолинита, которые на кривой ДТА сопровождаются появлением интенсивного эндотермического эффекта с минимумом при температуре 530 - 535 °С.

Оценка спекаемости исследуемого сырья показала, что бокситовая порода вследствие высокого содержания железистых примесей полностью спекается уже при температуре 1400°C, обеспечивая формирование структур с механическими характеристиками (прочностью на сжатие) не более 60 МПа. Присутствие в фазовом составе исследуемой глины, обожженной при оптимальной температуре (1400-1450°C), высокого содержания кристобалита обуславливает относительно невысокую прочность на сжатие образцов полусухого прессования (не более 40-43 МПа).

Таким образом, одним из путей повышения прочностных характеристик керамических материалов изделий на основе данного алюмосиликатного сырья (огнеупорной глины и глинистого боксита) является подшифтовка их глиноземистыми добавками, нейтрализующими процесс кристобалитизации за счет связывания кремнезема, выделяющегося из структуры каолинита, во вторичный муллит.