ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**04201001829**

РЕШЕТОВА АНТОНИНА АЛЕКСАНДРОВНА



КЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО
АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких

неметаллических материалов

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Томск 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5

1. Современные представления о физико-химических и технологических

процессах формирования качества алюмосиликатной керамики на основе природного огнеупорного сырья 10

* 1. Сырьевая база огнеупорного глинистого сырья Урало-Сибирского

региона для алюмосиликатной керамики 10

* 1. Пути активации процессов синтеза муллита и спекания алюмосили­

катной керамики 16

* + 1. Активация процессов структурообразования в алюмосиликатной

керамике на основе каолинов и огнеупорных глин 16

* + - 1. Влияние жидкой фазы на процессы фазообразования и спекания

керамических материалов 16

* + - 1. Особенности структуры и свойства муллита — основной кристаллической фазы глиносодержащих керамических материалов 19
		1. Особенности процесса формования муллита из каолинов и

огнеупорных глин 22

* + 1. Технологические факторы, ускоряющие процесс спекания

муллитосодержащей керамики 26

* + - 1. Влияние температуры обжига (тепловое активирование) на процесс

спекания керамики 26

* + - 1. Химическое активирование процесса спекания керамических

материалов за счет введения добавок 27

* + - 1. Механохимическое активирование процесса спекания

алюмосиликатных керамических материалов 33

* + - 1. [Влияние газовой среды на процесс спекания керамики 35](#bookmark16)
	1. Керамические пропанты для нефтегазодобывающей отрасли - новое

направление применения алюмосиликатной керамики 37

* + 1. Особенность отечественной нефте- и газодобычи в современных

условиях 38

* + 1. [Виды керамических пропантов и требования к ним 40](#bookmark19)
		2. Технологические особенности получения алюмосиликатных

пропантов 46

* 1. [Постановка задач исследования 49](#bookmark21)
1. Характеристика сырьевых материалов, методы и методология

исследования 51

* 1. Химико-минералогическая характеристика огнеупорного глинистого сырья

Урало- Сибирского региона 51

* + 1. [Каолин месторождения «Журавлиный Лог» 51](#bookmark24)
		2. [Каолин Кампановского месторождения 53](#bookmark25)
		3. Барзасское месторождение огнеупорного алюмосиликатного сырья - комплексный сырьевой источник для керамической промышленности 61
			1. Каолиновое сырье Гавриловского участка Барзасского

месторождения 62

п

* + - 1. Глинистые бокситы Барзасской группы месторождений

(Г авриловского участка) 63

* + 1. Диабазовые порфириты Васильевского месторождения Кемеровской

области как сырье в керамических технологиях 66

* + 1. Возможности использования природных и техногенных железооксидных компонентов в составах алюмосиликатных масс 67
			1. [Характеристика железной руды Бакчарского месторождения 67](#bookmark31)
			2. [Характеристика пиритных огарков — техногенных отходов серно­кислотного производства 68](#bookmark32)
	1. Методы исследования основных характеристик сырьевых материалов и

изделий на их основе 69

* + 1. [Рентгеновский анализ 70](#bookmark34)
		2. [Оптическая и электронная микроскопия 71](#bookmark35)
		3. [ИК-спектроскопия 71](#bookmark36)
		4. [Комплексный термический анализ 72](#bookmark37)
		5. [Определение степени упорядоченности структуры каолинита 72](#bookmark38)
		6. Исследование свойств готовых изделий (проппантов) согласно

ГОСТ Р 51761-2005 73

* + - 1. [Определение насыпной плотности пропанта 73](#bookmark40)
			2. [Определение сопротивления пропанта к раздавливанию 74](#bookmark41)
			3. [Определение сферичности и округлости пропантов 75](#bookmark43)
	1. [Методологическая схема проведения исследований 76](#bookmark44)
1. Физико-химические процессы при термической обработке огнеупорного

глинистого сырья и его композиций с другими компонентами 78

* 1. Сравнительный анализ структурно-минералогических особенностей

огнеупорного глинистого сырья Урало-Сибирского региона 78

* 1. Исследование процессов спекания каолинов Урало-Сибирского региона 86
	2. Исследование процессов фазообразования в каолинах Урало-Сибирского

региона 91

* 1. Активация процессов синтеза муллита и спекания муллитосодержащей

керамики на основе огнеупорного глинистого сырья 96

3.5. Активация процесса спекания трудноспекающегося огнеупорного

глинистого сырья добавками природных и техногенных компонентов 105

1. Влияние добавок железооксидных компонентов на спекаемость

гавриловского каолина 106

1. Активация спекания гавриловского колина добавками природного глиноземистого компонента - гавриловским глинистым бокситом 109
2. Влияние добавок диабазовой породы на спекаемость гавриловского

каолина 111

* 1. Выводы и рекомендации 115
1. Пути и способы повышения качества плотноспеченной гранулированной

алюмосиликатной керамики 117

* 1. Отработка технологических параметров повышения прочности

гранулированной алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья 118

* + 1. Установление принципиальной возможности получения пропантов на

основе каолинов Урало-Сибирского региона 119

4Л Л. 1 Исследование влияния природы пластифицирующих компонентов на

прочностные характеристики гранулята 122

1. Л.2 Влияние температуры предварительной термоподготовки каолина на

активацию его уплотнения и упрочнения в процессе спекания 127

1. Исследование комплексного влияния условий термоподготовки и введения минерализующих добавок на процесс активации синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики 134
2. Выводы и рекомендации по главе 146
3. Разработка составов и технологии керамических алюмосиликатных

пропантов на основе сырья урало-сибирского региона 148

* 1. Разработка составов и технологии алюмосиликатных пропантов из

каолина месторождения «Журавлиный Лог» 150

* + 1. [Исследование влияние минерализующих добавок на эксплуатацион­ные свойства пропантов на основе журавлиноложского каолина 150](#bookmark74)
		2. Исследование влияния температуры термоподготовки на свойства

пропантов из каолина месторождения «Журавлиный Лог» 152

* + 1. Использование железооксидной добавки в технологии керамических

пропантов 155

* + 1. [Исследование влияния добавки технического глинозема на эксплуата­ционные свойства пропантов из журавлиноложского каолина 158](#bookmark77)
	1. Разработка составов и технологии алюмосиликатных пропантов из

каолина Кампановского месторождения 161

* + 1. Влияние минералогического состава продуктов обогащения

кампановского каолина на свойства пропантов 162

* + 1. Отработка технологических параметров получения пропантов из

кампановского каолина 164

* 1. Разработка составов и технологии алюмосиликатных пропантов из

[алюмосиликатного сырья Гавриловского участка Барзасского месторождения 167](#bookmark27)

* + 1. Исследование возможности получения пропантов из глинистого

боксита 168

* + 1. Отработка технологических параметров получения пропантов на

основе гавриловского каолина 169

* 1. Критерии выбора огнеупорного глинистого сырья и составов

[керамических масс для получения алюмосиликатных пропантов 172](#bookmark20)

Выводы ■ 175

Список литературы 177

1. Физико-химическими параметрами оценки пригодности глинистого сырья для изготовления легких и прочных алюмосиликатных пропантов явля­ются преимущественно каолинитовый состав с содержанием каолинита не ме­нее 65 мае. %; содержание оксида А12Оз в химическом составе в прокаленном состоянии не менее 35 мае. % (предпочтительно 40 - 45мас. %); предельно до­пустимое содержание свободного кварца не более 15 мае. %; содержание ще­лочных и щелочно-земельных оксидов не более 1,2 мае. %, а также прочность на сжатие в спеченном состоянии не менее 70 МПа.
2. Эффективность действия добавок оксидов 3d- переходных элемен­тов, образующих дефектные твердые растворы с муллитом (Ре2Оз и Мп02), и добавок щелочных и щелочно-земельных оксидов, регулирующих реологиче­ские свойства силикатных расплавов (Na20 и СаО), на процесс уплотнения и упрочнения каолина определяется температурой обжига композиций из глини­стого сырья. По эффективности влияния на спекание алюмосиликатной кера­мики в интервале температур 1400 - 1450 °С, выбранные добавки можно распо­ложить в следующий ряд: Бе2Оз > Мп02 > Na20 > СаО.
3. Активирующее действие железооксидных добавок в виде пиритных огарков и железной руды (с содержанием оксидов железа в пересчете на Fe203 не менее 75 мае. % в прокаленном состоянии) в количестве 2-11 мас.% на спе­кание огнеупорного глинистого сырья заключается как в образовании дефект­ных твердых растворов с муллитом, так в образовании легкоплавких эвтектик, обеспечивающих снижение температуры спекания каолина на 100 — 150 °С.
4. Использование высокожелезистого (содержание Fe2C>3 — 16-17 %) глинистого боксита в количестве 20-30 мас.% интенсифицирует процесс спека­ния каолина в 2 раза, обеспечивая при температуре 1400 °С увеличение прочно­стных характеристик в 1,5 раза.
5. Добавка диабазового порфирита в огнеупорное глинистое сырье в количестве 10-30 мае. % оказывает спекающе-упрочняющее действие за счет

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

1. Использование комплексной добавки в виде смеси диабазовой по­роды (10 — 20 %) с пиритными огарками (5 % сверх 100%) резко активирует процесс спекания каолина в температурном интервале 1350 - 1450 °С за счет изменения реологических свойств и повышения реакционной способности же­лезисто-силикатного расплава, приводя к расплавлению каолино-диабазовых композиций при температуре обжига 1450°С.
2. Для повышения прочностных характеристик гранулированного ма­териала доказана необходимость технологической операции предварительной термоподготовки огнеупорного глинистого сырья. Термообработка каолина при температуре 980 - 1100 °С способствует интенсификации процесса спекания из­делий при температуре обжига 1450 °С за счет незавершенности процессов формирования муллита на данной технологической стадии, что определяет вы­сокую дефектность его кристаллической решетки и повышенную активность в последующем спекающем обжиге. При этом активная кристаллизация кристо- балита из расплава в процессе спекающего обжига уменьшает общее содержа­ние стеклофазы в материале, что также благоприятно сказывается на повыше­нии прочностных характеристик алюмосиликатных пропантов.
3. Использование железооксидных природных и техногенных добавок в количестве 2-11 мае. % (1,5 - 8,5 мас.% в пересчете на Ре2Оз) в композициях с огнеупорным глинистым сырьем обеспечивает получение при температуре предварительной термоподготовки сырья 850 - 1100 °С и обжига гранул 1400 -

1450 °С алюмосиликатных пропантов средней прочности (выдерживающих разрушающие давления до 52 МПа) и низкой насыпной плотности (до 1,58 г/см3).

Применение комплексной добавки минерализующе-упрочняющего дей­ствия (технического глинозема в комбинации с железооксидной добавкой) при тех же температурных условиях обеспечивает получение пропантов средней прочности, выдерживающих разрушающие давления до 70 МПа, с насыпной

■j

плотностью до 1,62- 1,65 г/см