К. т. н. **А. А. Бирюкова** (✉), **Т. Д. Джиеналыев**, **Т. А. Тихонова**

АО «Институт металлургии и обогащения (ИМиО)», г. Алматы, Республика Казахстан

УДК 666.762.1:666.3.022(574)

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА

Исследована возможность получения керамических пропантов на основе природного алюмосиликатного сырья Казахстана. Показано, что аркалыкские огнеупорные глины и краснооктябрьские бокситы являются высокоосновным алюмосиликатным сырьем с содержанием Al_2O_3 48,3 и 62,0 % (на прокаленное вещество) соответственно. Бокситы характеризуются высоким содержанием примесей железа (22,3 %). Изучено влияние содержания краснооктябрьского боксита и предварительной термообработки сырья на процессы спекания и упрочнения керамических композиций при спекающем обжиге в интервале 1350–1500 °С. Установлено, что оптимальной для получения облегченных керамических пропантов является сырьевая смесь, состоящая из огнеупорной глины с добавкой 20–30 % боксита. Показана эффективность термообработки сырья при 1000 °С для повышения плотности и прочности керамических образцов. Получены для нефтегазодобывающей промышленности облегченные алюмосиликатные пропанты со свойствами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ Р 51761–2013 на алюмосиликатные пропанты.

Ключевые слова: *алюмосиликатный пропант, огнеупорная глина, высокожелезистый боксит, муллитообразование, спекание, предел прочности при сжатии.*

ВВЕДЕНИЕ

Большую часть производимых в мире огнеупорных и керамических изделий составляют алюмосиликатные материалы, сочетающие в себе высокую огнеупорность, коррозионную стойкость и повышенную прочность. Алюмосиликатная керамика применяется во многих отраслях промышленности: в черной и цветной металлургии, в стекольной и цементной отраслях, в строительной индустрии, в машиностроении [1–11].

Нетрадиционное применение алюмосиликатная керамика получила в нефтегазодобывающей промышленности в качестве пропантов [12–14].

При разработке трудноизвлекаемых нефтяных скважин применяют метод гидроразрыва пласта (ГРП), суть которого заключается в искусственном создании новых и расширении имеющихся в пласте трещин. В образованные трещины жидкостями разрыва транспортируется искусственно полученный зернистый материал (пропант), закрепляющий трещины в раскрытом состоянии после снятия избыточного давления. В результате этого значительно повышается нефтеизвлечение за счет приобщения к выработке слабо дренируемых зон и пропластков. С использованием технологии ГРП добиваются увеличения дебита углеводородов в несколько раз, продолжительность эффекта может сохраняться от 2 до 5 лет. Выбор того или иного вида пропантов зависит от особенностей месторождения, глубины скважины и нефтеносного пласта, от способа осуществления ГРП.

✉
А. А. Бирюкова
E-mail: biryuk.silikat@mail.ru

Керамические пропанты обладают термокоррозионной стойкостью и высокой механической прочностью при малом размере зерен (0,2–1,0 мм). Они разнообразны по составу: высокоглиноземистые, алюмосиликатные, магнезиальносиликатные и др. По плотности различают плотные, средней плотности и легкие пропанты. Пропанты могут быть получены практически из любого природного и техногенного сырья [12–20].

Наиболее востребованными в современных условиях являются коррозионно-стойкие облегченные пропанты с высокой прочностью. Применение их не требует использования дорогостоящих жидкостей разрыва пласта с высокой вязкостью, что делает процедуру ГРП экономически выгодной.

Целью данной работы являлось получение керамических пропантов из природного алюмосиликатного сырья Казахстана

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В работе в качестве алюмосиликатного сырья были использованы огнеупорная глина Аркалыкского и боксит Краснооктябрьского месторождений.

Исследование химического и минерального составов исходных материалов и структурно-фазовых преобразований при термообработке керамических композиций на их основе проводили с привлечением химического, рентгеноструктурного и микроскопического методов анализа.

Образцы керамики изготовляли с применением приемов, принятых в технологии керамических и огнеупорных материалов.

Определение технических свойств керамики проводили по следующим стандартам: ГОСТ 2409–80 «Материалы и изделия огнеупорные. Метод определения водопоглощения, кажущейся плотности, открытой и общей пористости», ГОСТ 4071–80 «Изделия огнеупорные. Метод определения предела прочности при сжатии», ГОСТ Р 51761–2013 «Пропанты алюмосиликатные».

Микроскопические исследования проб проводили с использованием микроскопов МИН-8 и OLYMPUS в проходящем свете в иммерсионной среде и в полированных шлифах в отраженном свете с помощью программы «StreamBasic R».

Рентгеноструктурный анализ исходного сырья и синтезированных композиций проводили на дифрактометре «D8 Advance» (BRUKER), Cu K_α-излучение.

Химический анализ применяемых материалов проведен в специализированной лаборатории по сертифицированным методикам на современном оборудовании. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1.

Химический и минеральный составы алюмосиликатного сырья детально изучены и представлены в работе [20].

Огнеупорная глина по химическому составу относится к высокоосновному сырью с содержанием Al_2O_3 в прокаленном состоянии 48,3 мас. % и средним содержанием красящих оксидов (Al_2O_3 + TiO_2) 4,6 мас. %. По минеральному составу глина представляет собой полиминеральное сырье с преимущественным содержанием каолинита (межплоскостное расстояние *d* равно 0,715, 0,484, 0,357, 0,224) и примесью гиббсита (*d* равно 0,484, 0,436, 0,238, 0,192). В грубодисперсной части в качестве непластичной примеси фиксируется наличие кварца (*d* равно 0,245, 0,224) и гематита (*d* равно 0,269, 0,251, 0,168).

Бокситы. Краснооктябрьский боксит по химическому составу является высокоосновным сырьем, а по минеральному — гематит–гиббсит–каолинитовой породой. Основной минерал — гиббсит (*d* равно 0,719, 0,484, 0,437, 0,318, 0,205), примеси — каолинит (*d* равно 0,715, 0,484, 0,357, 0,205), гематит (*d* равно 0,367, 0,269, 0,251, 0,184), кварц (*d* равно 0,338, 0,246, 0,188).

Огнеупорную глину в исследованных композициях использовали в качестве основного компонента, боксит добавляли для увеличения количества глинозема, нейтрализующего отрицательное разупрочняющее действие кристобалита, образующегося при полиморфном превращении примесного кварца и кристаллизации аморфного кремнезема, выделяющегося из структуры каолинита. Введение боксита в состав шихты позволяет увеличить содержание муллита в структуре обожженного материала, что должно благоприятно сказаться на упрочнении керамики.

Высокое содержание железистых примесей (см. табл. 1) в данном случае может обусловливать хорошее спекание керамических композиций с их участием и формирование прочных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

С целью определения интервала спекания и оптимальной температуры обжига сырья исходные материалы были обожжены при температурах 1200–1500 °С. Состав и свойства обожженного сырья приведены в табл. 2.

Таблица 1. **Химический состав исходных материалов, мас. %**

Материал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	$\Delta m_{прк}$
Боксит:									
природный	7,6	47,8	17,3	< 0,1	1,14	0,03	0,03	3,5	22,5
прокаленный	9,7	62,0	22,3	0,1	1,4	–	–	4,5	–
Глина огнеупорная:									
природная	37,2	40,4	1,93	< 0,1	0,83	0,32	0,12	2,7	16,40
прокаленная	44,5	48,3	2,3	0,1	0,9	–	–	3,2	–

Таблица 2. **Состав и свойства обожженных керамических образцов из боксита и огнеупорной глины**

Температура обжига, °С	Линейная усадка, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см^3	Предел прочности при сжатии, МПа
Краснооктябрьский боксит				
1200	13,9	19,2	2,58	53,1
1300	15,2	12,4	2,67	67,3
1350	18,8	5,4	2,98	145,1
1400	19,1	2,7	3,10	190,5
1450	18,7	0,8	2,89	150,7
Аркалыкская глина				
1200	11,4	15,8	2,43	47,3
1300	14,0	9,2	2,57	51,0
1350	17,2	6,4	2,60	65,3
1400	18,4	5,8	2,65	96,7
1450	18,5	3,6	2,67	120,6
1500	18,8	0,9	2,70	145,0

Наибольшее уплотнение образцов керамики из боксита происходит при температуре обжига 1400 °С. Керамические образцы, обожженные при 1450 °С, имеют стекловидный блеск, являющийся признаком пережога. Образцы претерпевают значительную усадку, обладают низким водопоглощением (0,8 %) и прочностью несколько меньшей, чем у образца, обожженного при 1400 °С (150 МПа). Следовательно, для получения плотной прочной керамики на основе боксита оптимальной температурой обжига является 1400 °С.

Образцы из огнеупорной глины спекаются при более высокой температуре, которая составляет 1450–1500 °С. После обжига при максимальной температуре образцы имеют водопоглощение 0,9 %, предел прочности при сжатии 135 МПа. Керамику на основе аркалыкской глины следует обжигать при 1500 °С.

Согласно требованиям стандарта на алюмосиликатные пропанты сырье должно содержать не менее 50 % Al_2O_3 и не более 8 % Fe_2O_3. Для определения оптимального состава шихты нами был сделан расчет химического состава исследуемых композиций на основе аркалыкской огнеупорной глины и краснооктябрьского боксита в соотношении от 0 до 100 (табл. 3).

Результаты расчета (см. табл. 3) показывают, что согласно требованиям стандарта для получения алюмосиликатных пропантов пригодны сырьевые смеси (композиции) огнеупорной глины и боксита от АБ10 до АБ30 (см. табл. 3).

Оценку влияния количественного содержания краснооктябрьского боксита на процессы спекания и упрочнения керамической композиции на основе аркалыкской глины проводили путем обжига образцов, полученных из полусухих порошков методом прессования на гидравлическом прессе под давлением 15 МПа, в температурном интервале 1350–1450 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 4 и на рис. 1.

Экспериментальные данные показывают, что оптимальными для получения облегченных пропантов на основе алюмосиликатного сырья Казахстана являются композиции на основе огнеупорной глины с добавкой 20–30 % высокожелезистого боксита (см. табл. 4). Температура спекающего обжига образцов керамики при этом снижается с 1450–1500 до 1400 °С. Полученные образцы керамики имеют водопоглощение 1,9–0,9 %, предел прочности при сжатии 165–190 МПа.

Таблица 3. **Химический состав композиций на основе огнеупорной глины и боксита**

Шифр композиции*	Содержание боксита, мас. %	Содержание оксидов, мас. %							
		SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Исходное сырье									
А	–	44,53	48,5	3,20	2,30	0,85	0,1	0,38	0,14
Б	100	9,70	62,0	4,5	22,4	1,4	0,1	–	–
Композиции с добавкой боксита									
АБ10	10	41,2	49,8	3,3	4,3	0,9	0,1	0,30	0,10
АБ20	20	37,6	51,14	3,5	6,3	0,95	0,1	0,30	0,11
АБ30	30	34,26	52,43	3,59	8,25	1,0	0,1	0,27	0,10
АБ40	40	30,62	53,82	3,74	10,32	1,07	0,1	0,25	0,08
АБ50	50	27,3	55,3	3,79	12,13	1,13	0,1	0,18	0,07
АБ60	60	23,6	56,7	3,93	14,32	1,18	0,1	0,15	0,06
АБ70	70	20,24	57,89	4,11	16,26	1,23	0,1	0,12	0,05

* А — аркалыкская глина, Б — краснооктябрьский боксит.

Таблица 4. **Состав и свойства образцов керамики на основе огнеупорной глины и боксита после спекающего обжига в интервале 1350–1450 °С**

Шифр образца	Свойства керамики			
	линейная усадка, %	водопоглощение, %	кажущаяся плотность, г/см³	предел прочности при сжатии, МПа
Температура обжига 1350 °С				
А100	17,2	6,4	2,60	65,3
АБ10	18,1	6,2	2,65	103,7
АБ20	18,7	3,3	2,67	120,5
АБ30	18,7	2,5	2,68	130,9
Температура обжига 1400 °С				
А100	18,4	5,8	2,68	96,7
АБ10	18,7	4,9	2,72	132,1
АБ20	18,7	1,9	2,73	165,7
АБ30	18,8	0,9	2,76	190,4
Температура обжига 1450 °С				
А100	18,4	3,6	2,68	120,6
АБ10	18,5	3,1	2,71	148,9
АБ20	18,7	0,9	2,72	163,4
АБ30	18,7	0,9	2,74	175,7

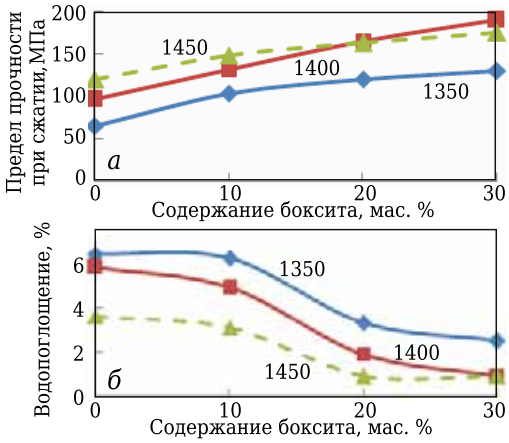

Рис. 1. Влияние количественного содержания боксита в композициях с аркалыкской глиной на их спекание при обжиге в интервале 1350–1450 °С. Зависимость предела прочности при сжатии (*а*) и водопоглощения (*б*) от содержания боксита в композиции. Температура обжига указана на кривых, °С

Анализ полученных данных позволил прогнозировать оптимальные параметры (состав и температуру обжига) технологии керамических пропантов на основе аркалыкской глины с добавкой 20–30 % высокожелезистого краснооктябрьского боксита для получения керамических пропантов с планируемым пределом прочности при сжатии, позволяющим пропантам выдерживать разрушающее давление не менее 52 МПа.

Одним из путей активации процесса упрочнения керамических материалов является предварительная термообработка сырьевых компонентов, которая проводится с целью удаления химически связанной воды, разрушения кристаллической решетки каолинита и приведения компонентов в химически активное состояние за счет повышения поверхностной энергии дефектной структуры материала.

Выбор температур предварительной термообработки сырья был сделан на основании результатов рентгенофазового анализа проб исходной огнеупорной глины, термообработанных при 800, 900, 1000, 1200 °С. Начало образования муллита было отмечено на дифрактограмме пробы глины, термообработанной при 900 °С. Интенсивное муллитообразование отмечено в пробе после прокаливания при 1200 °С.

Оптимальную температуру термоактивации сырья выбирали из двух величин — 900 и 1000 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа в пробах, обожженных при 900 и 1000 °С, отмечено разрушение структуры каолинита (основного минерала глины) и появление муллитовой фазы. Термообработанное сырье представлено криптокристаллическим материалом, что является предпосылкой для интенсивного муллитообразования и хорошего спекания керамики в последующем спекающем обжиге.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Была проведена предварительная термообработка сырьевой смеси из аркалыкской глины с добавкой 30 % краснооктябрьского боксита в температурном интервале 900–1000 °С. Термообработку сырья проводили в свободно насыпанном состоянии. Термообработанную смесь измельчали мокрым помолом в мельнице до прохождения шликерной массы через сито 0,063 мм. Массу выпаривали, сушили при 105–110 °С и просеивали через сито 0,063 мм. Из полученного сухого порошка с применением связующего в виде 0,5 %-ного раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) были сформованы образцы-цилиндры диаметром 36 мм на гидравлическом прессе под давлением 15 МПа.

Образцы керамики после спекающего обжига подвергали испытаниям для определения свойств, характеризующих процесс спекания (табл. 5). Влияние температур предварительной термообработки сырьевой смеси 900 и 1000 °С на процесс спекания образцов керамики почти одинаково. Показатели водопоглощения и предела прочности при сжатии мало различаются.

Фазовый состав и структуру керамических образцов изучали с помощью рентгенофазового и микроскопического методов анализа продуктов обжига при 1400 °С (рис. 2, 3). На дифрактограмме продуктов обжига установлены рентгеновские рефлексы, характерные для муллита, однако присутствуют также кварц, оксиды железа, шпинели сложного состава (см. рис. 2).

Изучение образцов из предварительно термообработанной при 1000 °С смеси огнеупорной глины и боксита с помощью электронного микроскопа показало, что при повышении температуры спекающего обжига с 1350 до 1400 °С структура керамики уплотняется (см. рис. 3).

Интенсивное спекание образцов керамики происходит вследствие увеличения количества

Таблица 5. **Свойства алюмосиликатной композиции на основе термоактивированной смеси огнеупорной глины и боксита в соотношении 70:30 после спекающего обжига при 1400 °С**

Температура термоактивации, °С	Свойства образцов				
	линейная усадка, %	открытая пористость, %	водопоглощение, %	кажущаяся плотность, г/см³	предел прочности при сжатии, МПа
900	2,2	6,3	2,3	2,65	135,7
1000	1,6	5,4	1,8	2,67	141,6

силикатного расплава с участием оксидов железа и других примесных минералов сырья, что способствует рекристаллизации муллита и выделению новых железосодержащих фаз при охлаждении образцов после обжига. На рис. 3 хорошо видны светлые игольчатые выделения железосодержащих минералов, появившиеся в результате распада твердых растворов.

Таким образом, установлено, что для получения пропантов с планируемым пределом прочности на сжатии не менее 52 МПа следует использовать термообработанную при 1000 °С сырьевую смесь огнеупорной глины с добавкой 20–30 % боксита. Оптимальная температура обжига керамических пропантов 1400 °С.

Керамические пропанты на основе алюмосиликатного сырья Казахстана получали по технологической схеме, включающей термообработку сырья при 1000 °С с целью полного разложения исходных минералов, мокрый помол до размера частиц менее 0,063 мм, обезвоживание шликера, сушку, смешивание и гомогенизацию компонентов. Пропанты получали из порошков с применением в качестве связующего 1,5 %-ного раствора КМЦ в лабораторных условиях в турболопастном грануляторе. Гранулирование проводили до получения гранул с насыпной плотностью 0,9–1,0 г/см^3 в сухом состоянии. Количество связующего составляло 20–30 %. Гранулы-пропанты сушили до остаточной влажности 1–3 % с последующим промежуточным фракционированием материала. Спекающий обжиг гранул проводили при 1400 °С.

Обожженные гранулы-пропанты фракционировали в соответствии с ГОСТ Р 51761–2013 на алюмосиликатные пропанты, затем были определены их свойства. Составы и свойства опытных гранул-пропантов приведены в табл. 6.

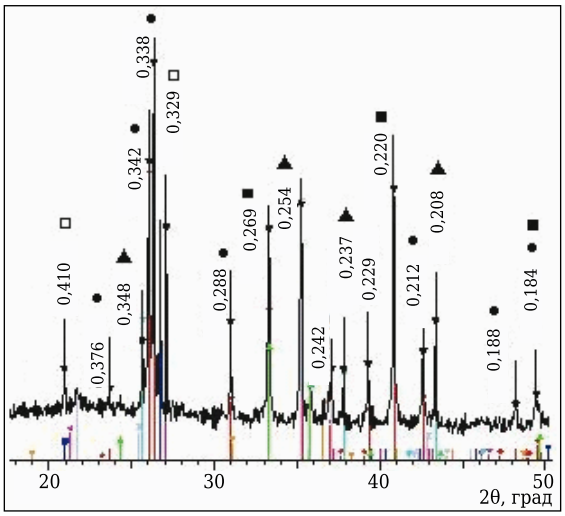

Рис. 2. Дифрактограмма композиции на основе огнеупорной глины с добавкой 30 % боксита, термообработанной при 1000 °С, после спекающего обжига при 1400 °С: ● — муллит, ▲ — корунд, ■ — гематит, □ — кварц

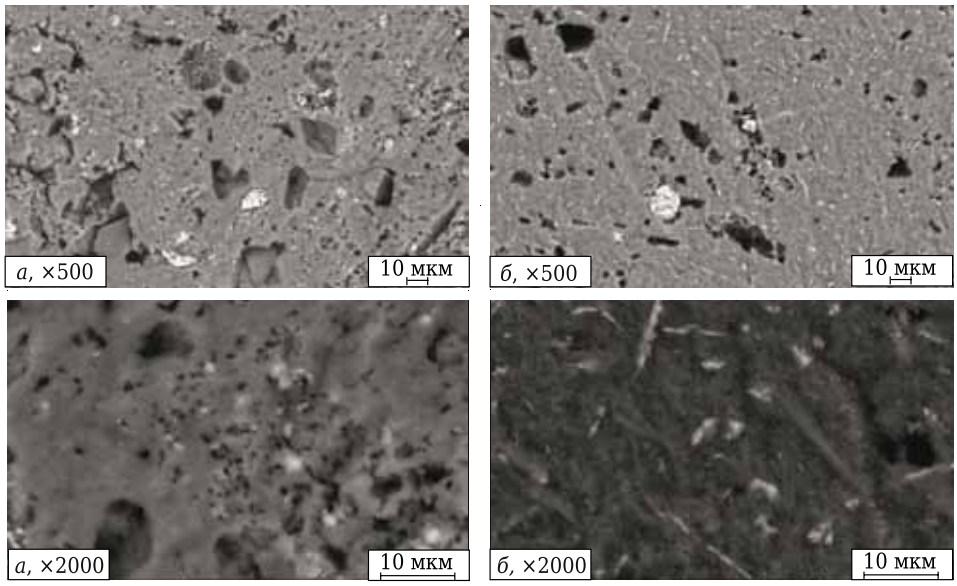

Рис. 3. Микроструктура образцов керамики на основе смеси огнеупорной глины с добавкой 30 % боксита, термообработанной при 1000 °С, после спекающего обжига при температуре, °С: *а* — 1300; *б* — 1400

Таблица 6. **Состав и свойства керамических пропантов на основе аркалыкской глины и краснооктябрьского боксита, обожженных при 1400 °С**

Шифр состава	Соотношение глина/боксит	Температура обжига, °С	Свойства проппанта		Содержание оксидов в проппанте, мас. %	
			насыпная плотность, г/см^3	доля разрушенных гранул*, %	Al_2O_3	Fe_2O_3
А	100/0	1500	1,56	24,5	48,5	2,3
АБ10	90/10	1450	1,58	24,0	49,8	4,3
АБ20	80/20	1380	1,61	19,1	51,14	6,3
АБ30	70/30	1350	1,63	15,6	52,43	8,25

* Согласно требованиям ГОСТ Р 51761–2013 доля разрушенных гранул при сжимающей нагрузке 52 МПа для фракции 16–20 не должна превышать 25 %.

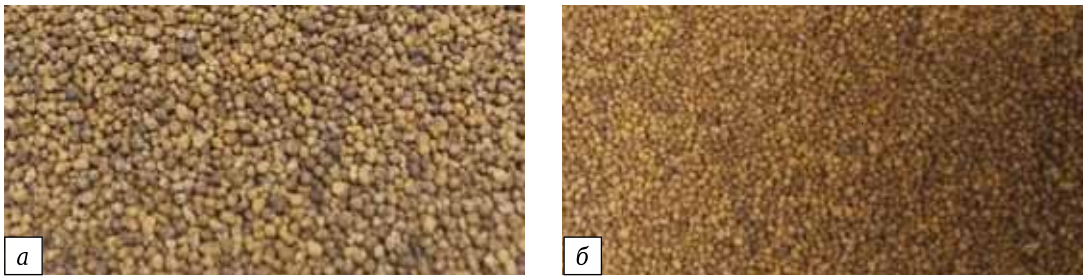

Рис. 4. Натурные образцы керамических пропантов, полученных на основе алюмосиликатного сырья Казахстана: *а* — фракция 12–18; *б* — фракция 16–20

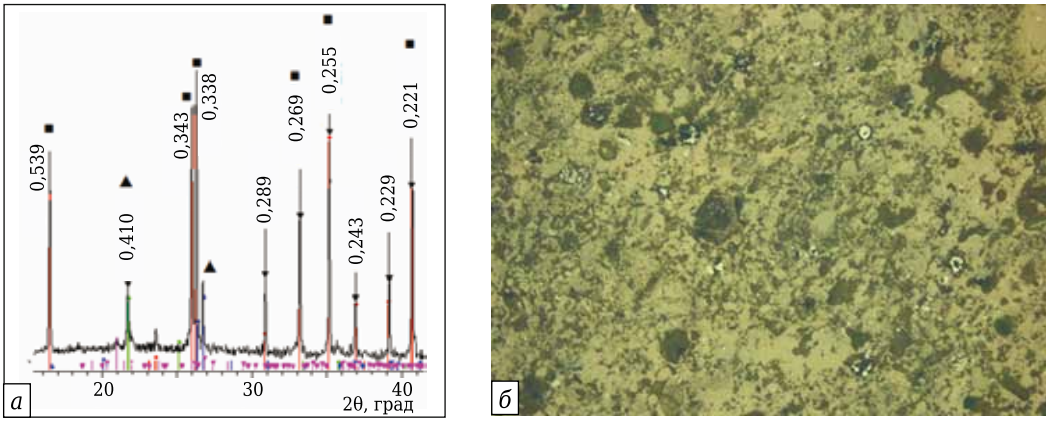

Рис. 5. Дифрактограмма (*а*) и микроструктура (*б*) пропантов, полученных из предварительно термоактивированной при 1000 °С сырьевой смеси после спекающего обжига при 1400 °С: *а* — ■ — муллит, ▲ — кварц; *б* — свет отраженный. × 100

Для определения сопротивления пропантов раздавливанию были испытаны гранулы фракции 16–20*.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что все испытанные составы композиций пригодны по прочности для получения алюмосиликатных пропантов со свойствами, удовлетворяющими требованиям указанного выше стандарта, однако пропанты, полученные из огнеупорной глины или с добавкой 10 % боксита не удовлетворяют по содержанию оксида алюминия. Опытные пропанты, полученные из аркалыкской глины с добавкой 20–30 % краснооктябрьского боксита по всем параметрам удовлетворяют требованиям стандарта на облегченные алюмосиликатные пропанты.

На рис. 4 представлены натурные образцы гранул пропантов фракций 12–18 и 16–20.

Фазовый состав и структура опытных алюмосиликатных пропантов были изучены рентгенофазовым и микроскопическим (РЭМ) методами анализа (рис. 5).

Таким образом, установлено, что для получения керамических пропантов на основе казахстанского сырья со свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ Р 51761–2013 на данную продукцию, необходимо применение шихты на основе аркалыкской глины с добавлением 20–30 % краснооктябрьского боксита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние предварительной термообработки природного алюмосиликатного сырья Казахстана на процессы спекания и упрочнения керамики на его основе. Установлено, что оптимальной температурой термоподготовки сырья является 1000 °С.

Изучено влияние количественного содержания краснооктябрьского боксита на свойства алюмосиликатной керамики из аркалыкской огнеупорной глины. Для получения облегченных алюмосиликатных пропантов оптимальными являются композиции из аркалыкской глины с добавкой 20–30 % краснооктябрьского боксита.

Получены облегченные алюмосиликатные пропанты на основе казахстанского сырья со свойствами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ Р 51761–2013 на алюмосиликатные пропанты.

Библиографический список

1. ***Мигаль, В. П.*** Муллитовые изделия для лещади доменных печей / *В. П. Мигаль, А. П. Маргишвили, В. В. Скурихин* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 3. — С. 39–46.

* Здесь и далее обозначение по ASTM E 11-04.

2. ***Швецов, Р. Н.*** Разработка безусадочной муллитокорундовой массы для футеровки сталеразливочного ковша / *Р. Н. Швецов, Ю. Ю. Третьякова, Л. Д. Пилипчатин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 10. — С. 30–36.

3. ***Плетнев, П. М.*** Экпериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья / *П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 10–14.

4. ***Россихина, Г. С.*** Исследование огнеупорных бетонных материалов алюмосиликтного состава методом петрографии / *Г. С. Россихина, Н. Н. Щербакова, М. П. Щедрин* // Стекло и керамика. — 2007. — № 11. — С. 28–31.

5. ***Хлыстов, А. И.*** Повышение стойкости и долговечности алюмосиликатных огнеупоров в углеродсодержащей среде / *А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, Д. В. Марков* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 11. — С. 47.

6. ***Франкен, М.*** Огнеупоры для алюминиевой промышленности. Плавильные печи и миксеры / *М. Франкен, П. Ван Беркель* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 35–42.

7. ***Хоменко, Е. С.*** Современная технология получения шамота высоких марок на основе качественного каолинового сырья / *Е. С. Хоменко, О. А. Миршавка, В. В. Коледа, Р. Ю. Чернышева* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 9. — С. 20–24.

8. ***Викулин, В. В.*** Корундомуллитовый материал для огнеприпаса и плавильных тиглей / *В. В. Викулин, М. Ю. Русин, Т. М. Храновская* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 6. — С. 40–43.

9. ***Азаров, С. М.*** Многослойная пористая алюмосиликатная керамика / *С. М. Азаров, Т. А. Азарова, Н. В. Ратько* [и др.] // Стекло и керамика. — 2009. — № 3. — С. 23–25.

10. ***Бирюкова, А. А.*** Пористая керамика алюмосиликатного состава на основе корунда / *А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, А. В. Паничкин* [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 2013. — № 4. — С. 87–99.

11. ***Корнилов, А. В.*** Получение облицовочных плиток из низкокачественного глинистого сырья / *А. В. Корнилов, Е. Н. Пермяков, Т. З. Лыгина, Ш. Х. Хайдаров* // Стекло и керамика. — 2009. — № 3. — С. 13–15.

12. ***Усова, З. Ю***. Керамический пропант на основе бората алюминия / *З. Ю. Усова, В. М. Погребенков* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 1/2. — С. 28–32.

13. **Пат. 2244695 РФ, МПК С 04 В 35/622.** Способ получения легковесных высокопрочных керамических гранул / Горбатов В. Ю., Титов С. В. ; патентообладатель ООО «КМК» ; заявл. 08.01.04 ; опубл. 20.01.05.

14. **Пат. 2389710 РФ, МПК С 04 В 35/64, С 09 К 8/80.** Способ получения алюмосиликатного пропанта и состав для его получения / Вакалова Т. В., Погребенков В. М., Решетова А. А. ; патентообладатель ФГОУ ВПО НИ ТПУ ; заявл. 06.04.09 ; опубл. 20.05.10, Бюл. № 14.

15. **Пат. 2392251 РФ, МПК С 04 В 35/64, С 09 К 8/80**. Способ получения алюмосиликатного пропанта и состав для его получения / Вакалова Т. В., Погребенков В. М., Решетова А. А. ; патентообладатель ФГОУ ВПО НИ ТПУ ; заявл. 29.04.09 ; опубл. 20.06.10, Бюл. № 17.

16. **Пат. 2507178 РФ, МПК С 04 В 35/10.** Способ получения пропанта и способ гидравлического разрыва пласта с использованием полученного пропанта / Першикова Е. М., Усова З. Ю., Найдукова С. А. ; патентообладатель Шлюмберже Текнолоджи Б. В. ; заявл. 28.04.08 ; опубл. 20.02.14, Бюл. № 5.

17. **Пат. 2381202 РФ, МПК С 04 В 35/622.** Способ изготовления керамических пропантов / Алексеев В. В., Шмотьев С. Ф., Плинер С. Ю. ; патентообладатель ООО «ФОРЕС» ; заявл 30.11.07 ; опубл. 10.02.10, Бюл. № 4.

18. ***Снегирев, А. И.*** Технология производства и свойства сферических гранул в системе $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ / *А. И. Снегирев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 10. — С. 21–23.

19. **Пат. 2476476 РФ, МПК С 09 К 8/80, С 04 В 35/622.** Способ изготовления керамического пропанта и пропант / Алексеев В. В., Пейчев В. Г., Баламыгин Д. И. ; патентообладатель ООО «ФОРЕС» ; заявл. 10.06.11 ; опубл. 27.02.13, Бюл. № 6.

20. ***Бирюкова, А. А.*** Влияние фторсодержащих добавок на синтез и свойства муллитовой керамики на основе алюмосиликатного сырья Казахстана / *А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, С. Т. Акчулакова* [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 2016. — № 1. — С. 80–87. ■

Получено 05.12.16
© А. А. Бирюкова, Т. Д. Джиеналыев, Т. А. Тихонова, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ