На правах рукописи

Погребенкова Валерия Валерьевна

Синтез муллитокорундовых материалов из природного алюмосиликатного сырья по фторидной технологии и получение высокоглиноземистой керамики на их основе

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск 2010 г.

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» кафедре на технологии силикатов И наноматериалов

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Вакалова Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, Заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор

Бердов Геннадий Ильич

доктор технических наук

Дьяченко Александр Николаевич

Ведущая организация: ОАО «Восточный институт огнеупоров», г. Екатеринбург

Защита состоится – 21 декабря 2010 г. в 14³⁰ час. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при ГОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050 г., Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117. Тел.-8(3822)563-169, факс - 8(3822)564-320

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан 19 ноября 2010 г.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, наук, кандидат технических

доцент Летровская Т.С.

Актуальность темы

В настоящее время алюмосиликатная керамика с муллитовой кристаллической фазой находит широкое применение в различных отраслях науки и техники. Высокий уровень функциональных свойств алюмосиликатных керамических материалов определяется не только общим содержанием муллита, но и его структурно-морфологическим состоянием (призматической или игольчатой формой частиц).

Основной трудностью, связанной с получением муллита, является необходимость применения высоких температур при синтезе материала. Поэтому актуально проведение исследований в направлении изыскания новых эффективных низкотемпературных способов синтеза муллита из природного и технического сырья с целью получения высококачественной муллитовой керамики с пониженным содержанием стеклофазы и формированием муллита неизометрического габитуса, что в совокупности обусловит улучшение ее эксплуатационных свойств (химической стойкости, термостойкости, огнеупорности, механической прочности при обычной и высоких температурах).

Промышленный способ получения алюмосиликатной керамики на основе огнеупорных глин с максимально возможным выходом муллита предполагает добавку природного или искусственного глиноземсодержащего сырья с содержанием Al₂O₃ более 90 % для связывания кремнезема, выделяющегося при термодеструкции каолинита, во вторичный муллит. Другим перспективным направлением повышения доли синтезируемого муллита из каолинита может явиться обогащение продукта обжига каолинитсодержащего сырья от кремнеземистой составляющей (как в виде свободного кварца, всегда имеющегося в глинистом сырье, так и в виде структурной составляющей каолинита) непосредственно в процессе синтеза. В этом отношении представляет интерес использование способа разложения силикатов под действием фтор-иона. При этом наиболее удобным фторирующим агентом для вскрытия силикатных материалов являются фториды аммония, представляющие в нормальных условиях неагрессивные кристаллические вещества, которые при нагревании взаимодействуют с оксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония. Способность к сублимации при температуре 320°С позволяет эффективно удалять образовавшийся гексафторосиликат аммония, а, соответственно, и избыточный оксид кремния из алюмосиликатной матрицы, обеспечивая, тем самым, возможность повышения выхода муллита.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках г/б работы 1.29.09 «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур», программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2009-2010 г.г.), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (2009-2010 гг.).

<u>Объект исследования</u> – алюмосиликатная керамика из природного огнеупорного алюмосиликатного сырья. <u>Предмет исследования</u> – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств керамических материалов из смесей огнеупорного глинистого сырья (каолина) и пирофиллитовых пород с гидродифторидом аммония (ГДФА).

<u>Цель работы</u> - Разработка составов и технологии керамических материалов из продуктов фторирования природного алюмосиликатного сырья путем исследования процессов фтораммонийной обработки алюмосиликатных минералов – каолинита и пирофиллита.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

• отработка температурно-временных условий процесса терморазложения природных алюмосиликатных минералов (каолинита и пирофиллита) в смесях с гидродифторидом аммония;

• исследование процессов низкотемпературного взаимодействия обогащенных каолинов и пирофиллитовых пород с гидродифторидом аммония;

• исследование особенностей высокотемпературных процессов фазообразования в смесях обогащенного каолина и пирофиллита со фторирующим компонентом;

• исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава алюмосиликатных керамических материалов из продуктов термофторирования каолина и пирофиллита;

• разработка составов и эффективных технологических схем получения высокоглиноземистых керамических материалов на основе синтезированных продуктов термофторирования природного алюмосиликатного сырья.

<u>Научная новизна</u>

1. Установлено, что низкотемпературное (до 240°С) фторирование каолина независимо от количества гидродифторида аммония после изотермического прокаливания фторированных смесей при температуре 650°С обеспечивает образование двух новых фаз - трифторида алюминия AlF₃ и топаза. Процесс протекает по схеме Яндера в диффузионной области реагирования с энергией активации равной 7,56 кДж/моль. Высокотемпературное фторирование каолина при неизотермическом нагреве до 650°С приводит к образованию трифторида алюминия.

2. Установлено, что, меняя соотношение каолина и гидродифторида аммония, можно управлять процессом фазообразования во фторируемых смесях. При температурах обжига 1000-1400°С при соотношении ГДФА к каолину от 0,1 до 0,6 формируется муллитокремнеземистый или муллитовый состав керамического материала. Увеличение соотношения от 0,7 до 1,1 приводит к формированию материала, состоящего из смеси (в различных соотношениях в зависимости от содержания ГДФА) игольчатого муллита с размером частиц 50 – 80 мкм и пластинчатого корунда с размером частиц 20 – 30 мкм вплоть до однофазного корундового материала.

3. Установлено, что фтораммонийная обработка *кварцпирофиллитовой* породы *при 650°C* меняет традиционную схему синтеза муллита из пирофиллита через стадию образования метапирофиллита на синтез муллита из фторированного пирофиллита через стадии образования промежуточных продуктов в виде трифторида алюминия и топаза. Выявлено, что фторирование кварцпирофиллитовой породы обеспечивает снижение температуры полной деградации структуры пирофиллита (метапирофиллита) с 1100 до 800°С и температуры синтеза игольчатого муллита с 1200 до 900°С.

Практическая ценность работы

Разработаны составы и предложены технологические режимы получения высокоглиноземистой керамики на основе продуктов фтораммонийной обработки природного алюмосиликатного сырья – обогащенного каолина (патент на изобретение № 2366636 РФ) и кварцпирофиллитовой породы:

- из смеси каолина с гидродифторидом аммония в соотношении 1:0,6 легковесной *муллитовой* керамики двух видов: с кажущейся плотностью до 0,9 г/см³ и прочностью на сжатие до 17 МПа и с кажущейся плотностью до 1,15 г/см³ и прочностью до 25 МПа;

- из смеси каолина с гидродифторидом аммония в соотношении 1:0,9 легковесной *муллитокорундовой* керамики с кажущейся плотностью до 0,8 г/см³ и прочностью на сжатие до 9 МПа;

- из смеси каолина с гидродифторидом аммония в соотношении 1:1,1 легковесной *корундовой* керамики с кажущейся плотностью до 1,6 г/см³ и прочностью на сжатие до 16 МПа;

- из смеси кварцпирофиллитовой породы с гидродифторидом аммония в соотношении 1 : 1,6 легковесной *муллитокремнеземистой* керамики двух видов: с кажущейся плотностью до 1,0 г/см³ и прочностью на сжатие до 15 МПа и с кажущейся плотностью до 1,25 г/см³ и прочностью на сжатие до 30 МПа.

Реализация результатов работы

Разработанная технология легковесных высокоглиноземистых керамических материалов прошла промышленную апробацию в условиях действующего производства ООО «Фторидные технологии», г. Томск.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научнотехнических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: VIII, IX, X Всероссийских научно-практических конференциях «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2007-2009 гг.); XII, XIII, XIV Международных научных симпозиумах им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2008 – 2010 гг.); XIV, XV, XVI Международных научно-практических конференциях «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2008-2010 гг.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (г. Москва, 2009, 2010 гг.); Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине» (г. Томск, 2007г.); научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2008г.).

<u>Публикации</u>

Основные положения диссертации опубликованы в 17 работах, включая 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 1 патент на изобретение РФ.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 146 наименований и приложений. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 61 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

<u>В первой главе</u> (Физико-химические основы получения алюмосиликатной керамики с заданными свойствами на основе природного сырья) рассматриваются вопросы состояния сырьевой базы огнеупорного глинистого сырья в России, активации процессов структурообразования в керамических материалах на основе каолинов и огнеупорных глин, особенности процесса синтеза муллита из глинистого сырья, теоретические получения керамических алюмосиликатных материалов технического назначения. Приводятся сведения по вопросам фтораммонийной обработки кремнеземсодержащих пород, особенностям процесса их обескремнивания добавками фторидов аммония. Большой вклад в исследование данных процессов внесли отечественные ученые Мельниченко Е.И, Раков Э.Г., Крысенко Г.Ф., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н. и др.

<u>Во второй главе</u> (Характеристика сырьевых материалов, методы и методология исследования) при характеристике объектов исследования излагаются основные физико-химические и технологические свойства природного алюмосиликатного сырья – промышленно обогащенного каолина Просяновского месторождения (Украина) с содержанием свободного кварца 4,5 мас. % и пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау (Республика Башкортостан), химический состав которых приведен в таблице 1.

Вид сырья	Содержание оксидов, мас.%								
	SiO ₂	Al_2O_3	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	$\Delta m_{\Pi p \kappa}$
каолин	46,51	37,79	0,64	0,67	0,45	сл.	0,65	0,22	13,07
пирофиллито-	83,76	12,85	0,16	0,13	0,33	0,08	0,17	0,12	2,40
вая порода									

Таблица 1 - Химический состав сырьевых компонентов

По минералогическому составу пирофиллитовая порода представляет собой кварцпирофиллитовую разновидность с преобладающим содержанием кварца (53,3 мас.%) над пирофиллитом (45,5 мас.%), причем породообразующий минерал (пирофиллит) находится в агрегированном состоянии, главным образом, во фракциях менее 0,063 мм, в то время как кварцевый компонент породы – в крупных фракциях с размером частиц от 1 до 0,25 мм и, частично, во фракции (0,25 - 0,063 мм).

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фа-

зообразования в исследуемых объектах при нагревании применялись физикохимические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q 600), ИК-спектроскопия (Nicolet 6700), оптическая и электронная микроскопия (SEM «HITACHI S-570», SEM JSM-840 фирмы «Jeol», SEM «HITACHI S-3400N» с рентгеноспектральным анализатором SwiftED3000), рентгенофлуоресцентная спектрометрия (Quant'X) и др. Приводится и обосновывается структурно-методологическая схема исследований.

<u>Третья глава</u> (Особенности процессов фазообразования в смесях каолина с фторирующим компонентом) посвящена вопросам исследования процессов синтеза муллита из обогащенного каолина по фтораммонийной технологии с отработкой термовременных параметров процессов термодеструкции каолинита под действием фторирующей добавки (гидродифторида аммония) и последующего синтеза муллита из промежуточных продуктов.

Для выяснения возможности и сущности процесса низкотемпературного взаимодействия между каолинитом и гидродифторидом аммония проводились исследования физико-химических процессов, протекающих в их смеси в стехиометрическом по муллиту соотношении (состав M8) по реакции:

3 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 12(NH_4F \cdot HF) \longrightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4 NH_4_2SiF_6 + 14H_2O + 4NH_3$ (1) ($\Delta H^0_{298} = 193,5$ кДж/моль, $\Delta G^0_{298} = -672,3$ кДж/моль), а также в смесях с избытком (составы M9, M10) и недостатком (составы M1 – M7) ГДФА (таблица 2).

На первом этапе взаимодействие каолина и гидродифторида аммония анализировалось в условиях низкотемпературного изобарно-изотермического фторирования в температурном интервале от 50 до 240°C с выдержкой от 0,25 до 4 ч. Установлено, что уже при температуре 50°С в процессе фторирования каолина независимо от количества ГДФА (в стехиометрии или в избытке) при времени экспозиции более 0.5 ч после изотермического прокаливания при температуре 650°С продуктов фторирования исследуемых смесей рентгенографически фиксируется присутствие двух новых фаз, диагностируемых как трифторид алюминия AlF₃ и топаз, что связано с процессами воздействия фторирующего агента на структуру каолинита. Предполагается, что на первом этапе фторирования каолинита составляющие ГДФА, являясь мощнейшим фторирующим агентом, проникая в межпакетное пространство кристаллической решетки каолинита, а затем внутрь пакета, разрывают связи Si –O– Al между тетраэдрическим и октаэдрическим слоями, обеспечивая частичное высвобождение иона алюминия из октаэдрического слоя, и вступают с ним во взаимодействие с образованием, первоначально, гексафтороалюмината аммония, который при изотермическом прокаливании продукта фторирования при 650°С разлагается с образованием фторида алюминия AlF₃ по реакции:

 $AI_2O_3 + 6 NH_4F \cdot HF \xrightarrow{50-250^{\circ}C} 2 NH_4 \ _3 AIF_6 + 3H_2O \xrightarrow{650^{\circ}C} 2AIF_3 + 6NH_3^{\uparrow} + 6HF$ (2)

Параллельно с процессом образования фторида алюминия происходит синтез топаза $Al_2SiO_4F_2$ из каолинита за счет замены гидроксильной группы каолинита $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ на фторид-ион по реакции:

$AI_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + NH_{4}F \cdot HF \xrightarrow{50-250^{\circ}C} AI_{2} SiO_{4} F_{2} + NH_{3} \uparrow + 3H_{2}O + SiO_{2}$ (3)

Таблица 2 - Компонентный состав исследуемых смесей на основе каолина с ГДФА

Шифр со-	Соотношение	Содержание компонентов в смеси,						
става	каолин : ГДФА : оксид	мас.%						
	алюминия	каолин	ГДФА	оксид алюми-				
				ния				
	без подшихтовки ок	ксидом алюминия						
M0	1:0 - без фторида	100	-	-				
M1	1:0,1	90,9	9,1	-				
M2	1:0,2	83,3	16,7	-				
M3	1:0,3 недостаток	76,9	23,1	-				
M4	1:0,5 > фторида	66,7	33,3	-				
M5	1:0,6	62,5	37,5	-				
M6	1:0,7	58,8	41,2	-				
M7		55,6	44,4	-				
M8	1:0,9 - стехиометрия	52,6	47,4	-				
M9	1:1,0 избыток	50,0	50,0	-				
M10	1:1,1 J	47,6	52,4	-				
с подшихтовкой оксидом алюминия								
N0	1:0,8:0-без фторида	55,6	-	44,4				
N1	1:0,1:0,8	52,6	5,3	42,1				
N2	$1:0,2:0,8 \geq \text{стехиомет-}$	50,0	10,0	40,0				
N3	1:0,5:0,8 Јрия	43,5	21,7	34,8				
N4	1:0,1:0,4 дирбиток	66,7	6,6	26,7				
N5	$1:0,2:0,4 > \frac{1306100}{000000000000000000000000000000000$	62,5	12,5	25,0				
N6	$1:0,5:0,4 \downarrow \varphi^{10}$	52,6	26,3	21,1				

Суммарная реакция пе прокаливания в изотермических условиях при 650°С продукта фтораммонийной обработки каолина в изобарноизотермических условиях в температурном интервале 50-250°С имеет вид:

 $2 \text{ Al}_{2}\text{Si}_{2}\text{O}_{5}(\text{OH})_{4} + 13 \text{ NH}_{4}\text{F} \cdot \text{HF} = 3\text{AIF}_{3} + \text{Al}_{2} \text{ SiO}_{4} \text{ F}_{2} + 3 \text{ NH}_{4} \text{ }_{2}\text{SiF}_{6} \uparrow + 7\text{NH}_{3} \uparrow + 14\text{H}_{2}\text{O} \uparrow (4)$

Следует отметить избирательную активность ГДФА по отношению к составляющим используемого каолина, которая выражается в меньшей реакционной способности по отношению к тонкодисперсному примесному кварцу по сравнению с каолинитом, что на практике подтверждает теоретические выводы, полученные при термодинамической оценке вероятности протекания обеих реакций. Сопоставление результатов рентгеновских исследований с дериватографическими (рисунок 1) позволяет с уверенностью утверждать, что уменьшение интенсивности рефлексов примесного кварца при фтораммонийной обработке каолина обусловлено его взаимодействием с ГДФА уже при температуре 50°С с

8



образованием фтороаммонийного комплекса кремния и выделением газообразных аммиака и воды с суммарными потерями массы до 8% в зависимости от состава смеси. Выделение аммиака фиксируется органолептически уже при комнатной температуре сразу после смешивания гидродифторида аммония с каолином. Значительную роль в ускорении и характере реакции протекания оказывает гигроскопическая влага каолина, переводя реакцию из твердофазной в реакцию с участием жидкой фазы уже при комнатной температуре. Взаимодействие сопровождается выделением тепла, что ускоряет протекание реакции. При температуре 126°С наблюдается плавление ГДФА и начало возгонки избыточного ГДФА в виде газообразных аммиака и фторово-

дорода (суммарные потери массы до 10%). В результате нагревания свыше 240°С первоначальный фтороаммонийный комплекс кремния $(NH_4)_2SiF_6 \cdot nNH_4F$ разлагается до $(NH_4)_2SiF_6$, который и сублимируется при температуре 310°С (с суммарными потерями массы от 18 до 52 % в зависимости от содержания ГДФА в смеси):

SiO₂ + NH₄F·HF $\xrightarrow{50-126^{\circ}C}$ NH₄ $_{2}$ SiF₆ · nNH₄F $\xrightarrow{260^{\circ}C}$ NH₄ $_{2}$ SiF₆ (5) Это объясняет появление эндотермического эффекта с минимумом при

260°С на кривых ДТА смесей каолина с ГДФА (рисунок 1).

Количественная обработка экспериментальных данных по низкотемпературному изобарно-изотермическому фторированию каолина добавками ГДФА показала вероятность наиболее адекватного описания процесса уравнением Яндера. Константа скорости реакции K_0 равна $3,37\cdot10^{-6}c^{-1}$, энергия активации процесса составила 7,56 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процесс протекает во внутридиффузионной области реагирования. Для интенсификации процесса фторирования каолина рекомендуется тонкое измельчение исходных компонентов, увеличение температуры протекания процесса и интенсивное перемешивание смеси в процессе фторирования.

Исследование рентгеновским методом процессов высокотемпературного (при температуре 650°С) неизотермического (в режиме разогрева) взаимодействия исследуемых смесей каолина и ГДФА показало, что на дифрактограммах продуктов фторирования всех каолинофторидных смесей

9



Рисунок 2 – Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов остаточных и новых фаз после прокаливания в интервале 800 $1000^{\circ}C$ продуктов неизотермического фторирования при 650°С смесей каолина и ГДФА

(рисунок 2) помимо наличия рефлексов примесного кварца наблюдается присутствие четко выраженных рентгеновских рефлексов новой фазы. диагностируемой как трифторид алюминия AlF₃, образующейся по реакции (2). При этом наибольший фторида выход алюминия зафиксирован в смесях М7 – М10 с повышенным содержанием ГДФА, (соотношение к каолину от 0,8 до 1.1). Неизотермическое фторированных прокаливание температуры 800°C смесей до обусловливает появление во всех смесях В качестве основной кристаллической фазы топаза по реакции (3). Кроме того, в смесях с избыточным содержанием ГДФА (с соотношением к каолину более 0,9) топазом сохраняется наряду c вторая новая фаза В форме трифторида алюминия при одновременном полном исчезновении примесного кварца по реакции (5). Появление корунда в продукте фторирования состава М10 (с 30%-ным избытком ГДФА) связано с процессом топаза (о чем терморазложения свидетельствует уменьшение интенсивности рефлексов топаза), протекающим выделением

С

реакционных летучих фторидов, которые также выступают качестве В фторирующего обеспечивающего агента. дополнительное связывание кремнезема из структуры продуктов фторирования каолина в газообразный гексафторосиликат кремния, высвобождая, тем самым, оксид алюминия в форме корунда.

900°C Увеличение температуры нагрева С 800 до обеспечивает уменьшение во всех фторированных смесях содержания топаза, вплоть до полного его исчезновения в составе М10, и значительное увеличение выхода корунда (в 2 - 4 раза) в смесях с соотношением гидродифторида аммония к каолину более 0,7. При этом фаза трифторида алюминия остается преобладающей для состава М10 (с избытком ГДФА). Однако основным



Рисунок 3 – Электронные микроснимки продуктов фторирования при 650°С смеси каолина с ГДФА в стехиометрии муллита (состав M8) после обжига от 900 до 1400 °С

отличием фазового состава термофторирования продуктов исследуемых смесей с небольшим ГДФА содержанием (c соотношением к каолину от 0,1 до прокаливания 0.2)после при 900°C температуре является появление в них муллитовой фазы, в то время как в случае чистого каолина (без добавок) она рентгенографически фиксируется 1000°C начиная с (в только Отсутствие рефлексов следах). фторированном топаза BO продукте смеси с соотношением ГДФА к каолину равным 0,1 и появление рефлексов топаза при 0,2, соотношении позволяет предположить, что синтез муллита (или, правильнее, муллитоподобной фазы) в этих составах (с недостатком ГДФА) протекает непосредственно ИЗ фторактивированной термоизмененной каолинитовой составляющей (метакаолинита) по реакции:

 $3(AI_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 3AI_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$ (6)

Электронно-микроскопические исследования (рисунок 3) позволили выявить *после обжига при* 900°С фторированной стехиометрической смеси каолина и ГДФА (состав М8) присутствие частиц двух видов: хорошо окристаллизованных пластин неправильной огранки с размером 6 – 8 мкм, по всей вероятности принадлежащих корунду, и игольчато-волокнистых

кристаллов с размерами в длину 40 – 50 мкм и диаметром 2 – 5 мкм, относящихся, предположительно, к топазу, сформировавшемуся с участием газовой фазы (прототип игольчатого муллита).

Термообработка при *температуре 1000°С* фторированных смесей резко изменила дифракционную картину их продуктов. Общим для всех исследуемых смесей является полное исчезновение рефлексов топаза. При этом выявлено,

что по характеру процессов фазообразования, протекающих в температурном интервале 900-1000°С, все исследуемые смеси подразделяются на два типа: 1) с соотношением ГДФА к каолину от 0,1 до 0,6 (составы M1 – M5); 2) с соотношением ГДФА к каолину от 0,7 до 1,1 (составы M6 - M10).

Для смесей первого типа (*с недостатком* $\Gamma \square \Phi A$) характерен двухфазный состав с доминированием муллитовой фазы в присутствии некоторого количества кристобалита, содержание которого уменьшается вплоть до полного исчезновения в зависимости от увеличения добавки $\Gamma \square \Phi A$. Активное образование муллита происходит за счет разложения промежуточной фазы (топаза) по реакции:

$$4 \operatorname{Al}_{2} \operatorname{SiO}_{4} \operatorname{F}_{2} \longrightarrow 3 \operatorname{Al}_{2} \operatorname{O}_{3} \cdot 2 \operatorname{SiO}_{2} + 2 \operatorname{SiF}_{4} + \operatorname{Al}_{2} \operatorname{O}_{3}$$
(7)

Для смесей второго типа (*стехиометрического состава и с избыточным* содержанием $\Gamma \square \Phi A$) характерно формирование смеси игольчатого муллита с длиной иглы до 10 мкм и пластинчатого корунда в виде правильных шестигранников (рисунок 3) в различных соотношениях (в зависимости от состава) с присутствием остаточного фторида алюминия в составе M10.

Кроме того, для состава М10 (с избытком гидродифторида аммония) на-



Рисунок 4- Электронные микроснимки продуктов фторирования при температуре 650°С смеси каолина с избытком ГДФА (состав М10) после обжига при 1000-1400 °С

блюдается формирование только одного типа кристаллов в виде гексагональных пластин со средним размером 5 мкм в поперечнике и толщиной 0,8 –1 мкм (рисунок 4).

При повышении температуры *обжига* фторированных смесей *от 1100 до 1300°С* по-прежнему фиксируются две доминирующие фазы – пластинчатый корунд и игольчатый муллит с преобладанием муллитовой фазы в составах М1 – М6 и корунда в составах М7 – М10 (рисунок 5).

Обжиг фторированного каолина *при температуре* 1400°С приводит к дальнейшему совершенствованию структуры синтезируемых материалов. Наблюдается рост кристаллов – иглы муллита приобретают шестоватую форму с размером 50 – 80 мкм,

образуя кристаллические сростки (рисунок 3). Пластины корунда в стехиометрическом составе М8 вырастают до размера 20 – 30 мкм. Для состава М10 с избытком ГДФА наблюдаются агрегаты из четко ограненных кристаллов корунда с прорастанием небольшим количеством игольчатых кристаллов муллита (рисунок 4).



Рисунок 5 - Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов фаз после прокаливания при 1300°С фторированных при 650°С смесей каолина и ГДФА



Рисунок 6– Рост кристаллов корунда при обжиге фторированной смеси M10 (с избытком ГДФА) при температуре 1400°С

При этом формирование корунда в процессе термофторирования каолинитовой структуры и синтез муллита за счет разложения топаза протекают по твердофазовому механизму с участием газообразной фазы, о чем свидетельствует игольчатоволокнистая форма кристаллов муллита и послойный рост пластинчатых кристаллов корунда (рисунок б).

С целью увеличения выхода муллита в процессе фторирования каолина опробовалось влияние добавки оксида алюминия в виде

квалификации реактива ч.д.а. (таблица 2). Научной предпосылкой проводимых В ЭТОМ направлении исследований явилось предположение о том, что часть избыточного оксида кремния (выделяющегося при разложении каолинита) будет лобавкой оксида связываться алюминия во вторичный муллит, а другая часть - взаимодействовать с ГДФА образованием с гексафторсиликата аммония И выводиться из реакционной смеси. предполагалось, Кроме того, что присутствие газовой фазы в продуктах

фторирования каолинита обеспечит снижение температуры синтеза вторичного муллита и получение кристаллической фазы с игольчатым габитусом частиц.

Исследования проводились в смеси каолина с различным содержанием глиноземистой добавки: 1) с соотношением каолина к добавке оксида алюминия равному 1:0,8, что соответствует стехиометрическому соотношению компонентов по муллиту; 2) с соотношением каолина к оксиду алюминия равному 1:0,4, что отвечает недостатку оксида алюминия к каолину относительно стехиометрии, с расчетом на частичное взаимодействие оксида кремния с оксидом алюминия. Соотношение гидродифторида аммония к каолину варьировалось от 0,1 до 0,5 (таблица 2).

Установлено, что процессы фазообразования в смесях каолина, оксида алюминия и ГДФА отличаются от процессов синтеза муллита из каолина с подшихтовкой оксидом алюминия и зависят от количества вводимого фторирующего агента. Установлено, что образование первичного муллита при фторировании каолиноглиноземистых смесей, также как при фторировании каолина без подшихтовки оксидом алюминия, протекает через образование промежуточных фаз - трифторида алюминия и топаза. По мере увеличения количества гидродифторида аммония в смеси температура синтеза первичного муллита снижается с 1000 до 800°C. Для обеспечения синтеза вторичного муллита процесс следует вести в замкнутом объеме, поскольку из открытой системы газообразный гексафторосиликат аммония легко удаляется, не успевая в полной мере прореагировать с введенным глиноземом.

Таким образом, исследование процессов синтеза муллита из обогащенного каолина по фтораммонийной технологии показало, что воздействие фторидного компонента на составляющие каолина меняет традиционную схему образования муллита из структуры каолинита. Выявлено, что синтез муллита из каолинита осуществляется через промежуточный этап низкотемпературного образования фторида алюминия и топаза. В зависимости от количества вводимого фторагента возможно регулирование соотношения формирующихся кристаллических фаз (игольчатого муллита и пластинчатого корунда). Это создает предпосылки для управления процессами формирования алюмосиликатной керамики с определенным фазовым составом и предсказуемой микроструктурой.

<u>В четвертой главе (Физико-химические процессы в смесях кварцпиро-</u> филлитовой породы с фторирующим компонентом) изложены результаты исследований возможности использования кварцпирофиллитовых пород для получения алюмосиликатных керамических материалов по фторидной технологии.

Выявленное высокое содержание кварца (53 мас.%) в составе пирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау ограничивает возможности использования ее в исходном состоянии для получения высококачественной алюмосиликатной керамики и обусловливает необходимость повышения в ней доли пирофиллита. Одним из перспективных путей обогащения пирофиллитовой породы от кварцевой составляющей может быть ее обескремнивание в процессе фтораммонийной обработки.

Брутто-реакцию получения *муллита из пирофиллита* с использованием в качестве фторирующего агента гидродифторида аммония можно представить в следующем виде:

$3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 30 \text{ NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 10 \text{ NH}_{4_2} \text{ SiF}_6 + 23\text{H}_2\text{O} + 10\text{NH}_3 \quad (8)$

Для выяснения возможности и сущности взаимодействия между пирофиллитом и гидродифторидом аммония исследования физико-химических процессов проводились в смесях пирофиллитовой породы с недостатком ГДФА (составы P1 и P2), и в стехиометрическом соотношении по муллиту (состав P3) (таблица 3).

Проведенные исследования возможности фторирования кварцпирофиллитовой породы с целью ее обескремнивания для увеличения выхода муллита, показали, что с позиций удаления кремнеземистой составляющей кварцпирофиллитовой породы (с содержанием кварца 53 мас.% и пирофиллита 45,5мас.%) оптимальным соотношением породы к ГДФА является 1 : 1,6. Присутствие гидродифторида аммония в смеси с указанной породой меняет схему синтеза муллита из пирофиллита.

Шифр	Соотношение	Содержание компонентов в смеси, мас.%				
состава	пирофиллит : ГДФА	пирофиллитовая порода	ГДФА			
P0	1 : 0 – без фторида	100	0			
P1	1:1 Недостаток	50,00	50,00			
P2	1:1,3 ∫ фторида	43,48	56,52			
P3	1:1,6 - стехиометрия	38,46	61,54			

Таблица 3 – Компонентный состав смесей пирофиллита с ГДФА



Рисунок 7 – Электронные микроснимки фторорированной при 650°С смеси РЗ после прокаливания при температуре 1000 и 1300°С

Установлено, что прокаливание фторированной при температуре 650°С кварцпирофиллитовой породы обеспечивает снижение температуры полной деградации структуры пирофиллита (метапирофиллита) с 1100 до 800°С и температуры синтеза игольчатого муллита с 1200 до 900°С, вследствие чего к температуре 1300°С его содержание достигает 68,3 % (против 12,3 мас.%, образующегося в аналогичных условиях в исходной породе). Наряду с муллитом зафиксировано наличие корунда и остаточного кварца. Синтезированный муллит имеет ярко выраженную игольчатую структуру (рисунок 7) с размером иглы 20 - 30 мкм в длину и 3 – 5 мкм в поперечнике. Иглы,

переплетаясь между собой, образуют армирующий кристаллический сросток, что в перспективе будет способствовать получению высокопрочных керамических материалов.

<u>В пятой главе</u> (Получение высокоглиноземистых керамических материалов из природного алюмосиликатного сырья по фторидной технологии) рассматриваются вопросы разработки эффективной технологической схемы получения высококачественной керамики из продуктов фтораммонийной обработки обогащенного каолина Просяновского месторождения и кварцпирофиллитовой породы месторождения Куль-Юрт-Тау.

Зафиксированный факт определяющего влияния содержания фторирующего агента в смеси с природным алюмосиликатным сырьем (каолином кварцпирофиллитовой породой) И процессов на характер фазообразования при их фтораммонийной обработке позволил определиться с выбором наиболее перспективных составов смесей для получения алюмосиликатных керамических материалов.

Из смесей каолина с ГДФА наибольший практический интерес представляют смеси, в фазовом составе продуктов фторирования которых преобладают муллит, корунд или их комбинации. Таким требованиям отвечают смесь *состава М8* с содержанием ГДФА в стехиометрическом соотношении по муллиту (1:0,9), фазовый состав продукта фторирования которого после прокаливания при температуре 1300°С сложен корундом и муллитом; смесь *состава М5* с недостатком ГДФА (1:0,6) с муллитовой фазой после прокаливания и смесь *состава М10* с избытком ГДФА (1:1,1) с формирующейся кристаллической фазой корундового состава.

Получение керамических изделий из продуктов фторирования природного алюмосиликатного сырья проводилось по технологической схеме, включающей операции приготовления смеси из исходных компонентов, фтораммонийной обработки смеси при температуре 650°С, термообработку (прокаливание) фторированного продукта при температуре 800 или 1000°С, измельчение (менее 0,1 мм) и пластификацию фторированного продукта 1,5 %-ным раствором метилцеллюлозы, прессование образцов под давлением 5, 10 и 70 МПа и спекающий обжиг при температуре 1300-1400°С.

Введение в технологическую схему операции термообработки фторированного продукта обусловлено необходимостью повышения деформационной устойчивости образцов в процессе спекающего обжига.

В качестве объекта сравнения для оценки свойств разрабатываемых керамических материалов на основе продуктов фторирования каолина добавками ГДФА служили керамические изделия, полученные из просяновского каолина по традиционной керамической технологии (без фторирования). Установлено, что обжиг при температуре 1400°С образцов из просяновского каолина, сформованных под давлением 70 МПа, обеспечивает получение высокоплотной (с пористостью ниже 15%) высокопрочной (с прочностью до 145 МПа) алюмосиликатной керамики шамотного состава (с содержанием Al₂O₃ - 43,5 мас.%).

Анализ фазово-химического состава и физико-механических свойств образцов из продуктов фторирования смеси *состава М5* показал, что все образцы, независимо от наличия или отсутствия предварительной термообработки фторированного каолина при температуре 800° С, давления прессования (5, 10 или 70 МПа) при температуре упрочняющего обжига 1300 и 1400°С представляют собой разновидность легковесной (с кажущейся плотностью 0,8 – 1,15 г/см³) высокоглиноземистой (с содержанием Al₂O₃ - 63,37 мас.%) керамики муллитового состава (с содержанием муллита равным 85 мас.%) с механической прочностью от 5,4 МПа (при кажущейся плотности 0,77 г/см³) до 25,7 МПа (при кажущейся плотности 1,15 г/см³).

Микроструктура изделий (рисунок 8,а) представлена игольчатым сростком муллитового состава с размерами игл 5 - 7 мкм, которые, переплетаясь и срастаясь друг с другом, создают упрочняющий армирующий каркас, благодаря чему изделия обладают небольшой объемной массой, высокой пористостью и прочностью. Муллитовый состав игольчатой кристаллической фазы дополнительно подтверждается результатами рентгеноспектрального анализа (рисунок 8,б), свидетельствующими о том, что в обожженном образце из фторированной



Рисунок 8 – Микроструктура и элементный состав муллитовой керамики из фторированной смеси М5, обожженной при 1300°С

це 4.

Для получения керамики *муллитокорундового* состава использовалась смесь каолина с ГДФА стехиометрического по муллиту *состава М8* с соотношением каолина к гидродифториду аммония, равному 1 : 0,9.

Установленные химический (содержание Al₂O₃ - 86,7 мас.%) и фазовый (содержание муллита – 32 мас.% и корунда – 64 мас.%) составы керамических образцов из смеси состава М8 подтвердили выводы о том, что при прокаливании продуктов фторирования смеси с отношением ГДФА к каолину, рав-



Рисунок 9 - Микроструктура и элементный состав муллитокорундовой керамики из фторированной смеси М8, обожженной при 1300°С

смеси состава М5 соотношение между элементным содержанием алюминия и кремния близко для состава муллита (для муллита атомное соотношение Al/Si равно 3).

Характеристика свойств изделий из рекомендуемых оптимальных составов и технологические параметры их получения приведены в табли-

> ным 0,9, синтезируется материал муллитокорундового со-(таблица става 4). Микроструктура изделий представлена равномерно распределенным по всему объему образца армирующим муллитокорундовым cpoстком из игл муллита, размером 5 15 мкм и пластинок корунда (рисунок 9).

Характеристика изделий из продуктов фторирования смеси *состава*

M10 (1:1,1) показала, что образцы из термообработанного при температуре 1000°С фторированного каолина, сформованные под давлением 10 МПа при температуре спекающего обжига 1400°С представляют собой разновидность легковесной (с кажущейся плотностью до 1,53 г/см³) высокоглиноземистой керамики (с содержанием Al₂O₃ – 91,27 мас.%) корундового состава (с содержани-

ем корунда – 89 мас.%) с механической прочностью до 15,8 МПа. Использование давления прессования образцов 70 МПа позволяет получить более плотную корундовую керамику (с кажущейся плотностью до 2 г/см³) с механической прочностью на сжатие до 30 МПа (таблица 4).

Таблица 4- Оптимальные технологические параметры, свойства изделий из оптимальных составов и их промышленные аналоги

Показатели	Керамика на основе фторированного каолина					Керамика на ос- нове фториро- ванной пиро- филлитовой по-		
							роды	
	муллито	вая	муллито-		корундовая		муллитокремне-	
			корундовая		1 1		земистая	
отношение ГДФА	0,6		0,9		1,1		1,6	
температура фтори- рования, °С	650		650		650		650	
температура подго- товки °С	800		800		1000		-	800
давление прессова-	5-10	70	1	0	10 70		10	10
температура обжи- га, °С	1300	1400	1300	1400	14	00	1300	1400
		свой	іства изд	елий				
общая усадка, %	0,9	2,3	0	1.1	0,6	0.2	1,5	0,6
кажущаяся плот-	0,9	1,15	0,8	0,84	1,53	2,0	0,99	1,22
механическая проч- ность, МПа	17,3	25,7	8,3	8,9	15,8	29,6	15,0	29,2
теплопроводность при 20°С, Вт/м К	0,23	0,37	0,21	0,21	0,61	0,68	0,32	0,42
Промышленный	МЛЛ-1,0	МЛЛ-1,3	МЛЛ-1,0		КЛ-1,8		ШЛ-1,0	ШЛ-1,3
аналог: плотность, г/см ³ , ≤ прочность, МПа, ≥	1,0 3,0	1,3 3,0	1,	1,0 3		1,8 3		1,3 3,5
химический состав, мас.%								
SiO ₂	34,86		8,75		5,34		47,90	
Al_2O_3	63,37		86,69		91,27		49,18	
Fe ₂ O ₃	0,97		1,47		1,58		0,85	
фазовый состав, мас.%								
игольчатый муллит	муллит 85		32		7		68	
корунд	-		64		89		5	
кварц	_		-		-		12	
стеклофаза	15		4		4		15	



Растровая электронная микроскопия и

рентгеноспектральный анализ (рисунок 10) образцов из фторированной смеси М10 свидетельствует о формировании кристаллической фазы корундового состава с пластинчатыми кри-

Рисунок 10 - Микроструктура и элементный состав корундовой керамики из фторированной смеси М10, обожженной при 1400°С

сталлами двух типов - изометрической формы с размером 2,5 – 3 мкм и удлиненно призматических с размером до 4,5 – 5 мкм в длину и 1 - 1,5 мкм в ширину.

В случае фтораммонийной обработки *кварцпирофиллитовой породы* установлено, что с позиции ее максимального обескремнивания оптимальным составом является смесь состава Р3 с содержанием породы и ГДФА, равным 1:1,6. Определено, что все образцы на основе продукта фторирования кварцпирофиллитовой породы, независимо от применения операции термоподготовки или ее отсутствия, в отличие от фторированного каолина сохраняют деформационную устойчивость в обжиге. При этом использование непрокаленного фторированного продукта обеспечивает получение высокопрочной легковесной керамики с кажущейся плотностью не более 1,0 г/см³ с прочностью до 15 МПа. Термообработка фторированной породы при температуре 800°С влечет некоторое уплотнение изделий (с 0,99 до 1,22 г/см³) и повышение прочностных характеристик практически в 2 раза (с 15,0 до 29,2 МПа).

<u>выводы</u>

1. Установлено, что низкотемпературное (от 50 до 240°С) фторирование каолина независимо от количества ГДФА и времени экспозиции после изотермического прокаливания фторированных смесей при температуре 650°С обеспечивает образование двух новых фаз - трифторида алюминия AlF₃ и топаза. Процесс протекает по схеме Яндера в диффузионной области реагирования, о чем свидетельствует значение энергии активации Е_а равное 7,56 кДж/моль.

В условиях высокотемпературного (при температуре 650°С) неизотермического фторирования каолина взаимодействие между каолином и ГДФА независимо от содержания ГДФА (в недостатке, в стехиометрии по муллиту и в избытке) сопровождается образованием трифторида алюминия.

2. Неизотермическое *прокаливание* всех фторированных смесей каолина с ГДФА *при температуре* 800 - 900°С обусловливает образование в качестве основной кристаллической фазы топаза с игольчато-волокнистым габитусом частиц длиной 40 – 50 мкм и шириной 2 – 5 мкм, сформировавшегося из каолинита с участием газовой фазы (прототип игольчатого муллита). Прокаливание фторированных смесей с содержанием ГДФА в стехиометрии по муллиту и с 30%-

ным избытком при температурах 800° С и более сопровождается образованием, наряду с топазом, корунда в виде хорошо окристаллизованных пластин размером 6-8 мкм.

3. По характеру процессов фазообразования в температурном интервале 800-1400°С в продуктах неизотермического фторирования при 650°С смесей каолина с ГДФА все исследуемые смеси подразделяются на два типа - с соотношением ГДФА к каолину от 0,1 до 0,6 и с соотношением ГДФА к каолину от 0,7 до 1,1.

Прокаливание всех фторированных смесей при *температуре 1000- 1400°C* обеспечивает полное разложение топаза. Причем, при прокаливании смесей первого типа (*с недостатком ГДФА*) к 1400°C формируется двухфазный материал с доминированием муллитовой фазы в присутствии некоторого количества кристобалита. Фазовый состав прокаленных при 1400°C фторированных смесей второго типа (*стехиометрического состава и с избыточным содержанием ГДФА*) сложен смесью (в различных соотношениях в зависимости от содержания ГДФА) игольчатого муллита с размером 50 – 80 мкм, образующего кристаллические сростки, и пластинчатого корунда с размером кристаллов гексагональной формы 20 – 30 мкм.

4. Установлено, что фтораммонийная обработка *кварцпирофиллитовой* породы *при 650°С* меняет традиционную схему синтеза муллита из пирофиллита через стадию образования метапирофиллита на синтез муллита из фторированного пирофиллита через стадии образования промежуточных продуктов в виде трифторида алюминия и топаза.

Выявлено, что фторирование кварцпирофиллитовой породы обеспечивает снижение температуры полной деградации структуры пирофиллита (метапирофиллита) с 1100 до 800°С и температуры синтеза игольчатого муллита с 1200 до 900°С. Оптимальным соотношением кварцпирофиллитовой породы к гидродифториду аммония является отношение 1 : 1,6, что обеспечивает при температуре 1300°С повышение выхода игольчатого муллита (с размером частиц 20-30 мкм в длину и 3-5 мкм в поперечнике) с 12 до 68 мас.% и содержание остаточного кварца не более 15-18 мас.%.

5. Содержание ГДФА в смеси с каолином или кварцпирофиллитовой породой определяет тип керамического материала, получаемого из продукта фторирования при температуре 650°С.

В частности, фторирование смеси каолина с ГДФА в соотношении 1:0,6 обеспечивает получение при температуре 1300-1400°С легковесной *муллитовой керамики* с содержанием муллита равным 85 мас.% с кажущейся плотностью 0,8 и 1,15 г/см³ и механической прочностью 17 и 25 МПа, соответственно, что в 5 – 8 раз превосходит требования к прочности промышленного аналога – легковесной муллитовой керамики МЛЛ-1,0 и МЛЛ-1,3.

Разработанная легковесная *муллитокорундовая керамика* из фторированной смеси каолина с ГДФА в соотношении 1:0,9 (с содержанием муллита 32 мас.% и корунда 64 мас.%) с кажущейся плотностью до 0,85 г/см³ и прочностью до 9 МПа в 2,5 - 3 раза превосходит требуемую прочность промышленного аналога - легковесной муллитовой керамики МЛЛ-1,0. Легковесная *корундовая керамика* из фторированной смеси каолина с ГДФА в соотношении 1:1,1 характеризуется кажущейся плотностью до 1,53 г/см³ и прочностью до 15,8 МПа, что в 5 раз превосходит требования к прочности промышленного аналога -легковесной корундовой керамики КЛ-1,8.

Использование смеси кварцпирофиллитовой породы с ГДФА в соотношении 1:1,6 позволяет получить два вида легковесной *муллитокремнеземистой* керамики: с кажущейся плотностью до 1 г/см³ и прочностью на сжатие до 15 МПа и с кажущейся плотностью до 1,22 г/см³ и с прочностью до 30 МПа.

6. Все разработанные высокоглиноземистые керамические материалы из продуктов фторирования каолина и кварцпирофиллитовой породы перспективны в качестве высокотемпературных теплоизоляционных изделий в рабочей (незащищенной) футеровке промышленных печей, не повергающейся действию расплавов, истирающих усилий и механических ударов, или в промежуточной (защищенной) изоляции.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Погребенкова В.В., Вакалова Т.В., Горбатенко В.В., Грехова М.В. Новый перспективный способ синтеза муллита из каолина // Новые огнеупоры. - 2010. - № 4. – С. 54 - 55.

2. Погребенкова В.В., Вакалова Т.В., Горбатенко В.В., Грехова М.В. Особенности процессов фазообразования муллитокорундовых материалов в смесях каолина со фторирующим компонентом // Новые огнеупоры. – 2010. - № 6. – С. 39 - 44.

3. Вакалова Т.В., Верещагин В.И., Горбатенко В.В., **Погребенкова В.В.**, Андреев В.А. Использование топазсодержащего сырья в технологии алюмосиликатных огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 42 -47.

4. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Верещагин В.И., Решетова А.А., **Погребенкова В.В.**, Горбатенко В.В. Перспективы использования отечественного огнеупорного сырья в технологии керамических материалов для цветной металлургии и нефтегазодобывающей отрасли // Новые огнеупоры. – 2009. – № 4. – С. 10 - 11.

5. Погребенкова В.В. Возможности использования кампановского каолина для синтеза муллита и получения муллитовой керамики // Химия и химическая технология в 21 веке: Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов – Томск, 2007. – С. 71.

6. Горбатенко В.В., **Погребенкова В.В.** Получение муллита с игольчатой структурой для использования в медицине // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Материалы Всероссийской научнопрактической конференции. – Томск, 2007. – С. 24 - 27.

7. Погребенков В.М., Горбатенко В.В., **Погребенкова В.В.** Получение муллитокорундовой керамики с применением фторидной технологии // Химия – ХХІ век: Новые технологии, новые продукты: Материалы XI научно-практической конференции. - Кемерово, 2008. – С. 188-189.

8. Погребенкова В.В., Горбатенко В.В. Возможность применения фторидной технологии для обогащения сырья при синтезе муллита // Современные техника и технологии: Материалы докладов XIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2008. – С. 138 - 139.

9. Погребенкова В.В. Использование гидродифторида аммония при получении муллитокорундовой керамики // Химия и химическая технология в 21 веке: Материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск, 2008. – С. 62-63.

10. Горбатенко В.В., **Погребенкова В.В.** Исследование процессов муллитообразования в смеси каолинита и гидродифторида аммония // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2008. – С. 810 - 812.

11. Погребенкова В.В., Горбатенко В.В. Получение муллита из каолина Просяновского месторождения // Проблемы геологии и освоения недр: Труды VIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2009. - С. 861 - 863.

12. Погребенкова В.В., Горбатенко В.В. Фазообразование при обжиге продуктов фторирования каолинита // Современные техника и технологии: Материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых.-Томск, 2009. - С. 105 - 106.

13. Погребенкова В.В., Вакалова Т.В. Исследование процессов муллитообразования при синтезе муллита с применением гидродифторида аммония методом термического анализа // Химия и химическая технология в 21 веке: Материалы Х Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск, 2009. – С. 53 - 54.

14. **Погребенкова В.В.**, Горбатенко В.В., Грехова М.В. Возможность использования пирофиллита для синтеза муллита // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2010. – С. 477 - 479.

15. **Погребенкова В.В.,** Грехова М.В., Горбатенко В.В. Особенности получения муллитового и муллитокорундового теплоизоляционного материала по фторидной технологии // Современные техника и технологии: Материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых.– Томск, 2010.– Т. 2. – С.213 – 215.

16. Grekhova M.V., **Pogrebenkova V.V.**, Pogrebenkov V.M., Rozanova Ya.V. Mullite Synthesis by fluoride technology // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VII Международной конференции студентов и молодых учёных.– Томск, 2010.– С. 760 - 761.

17. Патент на изобретение № 2366636 РФ. Способ получения корундового и муллитокорундового огнеупорного теплоизоляционного материала / Т.В.Вакалова, **В.В. Погребенкова**, В.В. Горбатенко и др.// Опубл. 10.09.09. - БИ № 25.