

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

Семеновых Марк Андреевич

**СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА С АНОРТИТОВОЙ ФАЗОЙ НА
ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН И ТЕХНОГЕННОГО
НЕПЛАСТИЧНОГО СЫРЬЯ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (ФГБОУ ВО ТГАСУ)

Научный руководитель:

Скрипникова Нелли Карповна

доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры «Прикладная механика и материаловедение»

Официальные оппоненты:

Жуков Илья Александрович

доктор технических наук
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии

Бессмертный Василий Степанович

доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», профессор кафедры стандартизации и управления качеством

Защита состоится 27 декабря 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 117.



С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, у. Белинского, 55, и на сайте: <http://dis.tpu.ru>

Автореферат разослан

«__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Митина Наталия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В строительной индустрии керамический кирпич занимает одно из лидирующих мест в области использования стеновых конструкционных материалов. Керамический кирпич и другие виды строительной керамики были и остаются долговечными и надежными строительными материалами. Повышение качества кирпича и других видов керамики путем использования природных глин и техногенного сырья является в настоящее время актуальной задачей. Одним из перспективных направлений модифицирования состава керамической шихты для получения керамического кирпича является использование техногенных металлургических отходов, позволяющих улучшить прочностные характеристики, износостойкость и долговечность строительного кирпича. Исследования по совершенствованию составов и технологии керамических материалов с использованием непластичных техногенных отходов являются актуальными.

Работа выполнена в рамках проекта грантовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований № 20-79-10102 и при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования FEMN-2023-0003.

Степень разработанности темы диссертационного исследования. В решение вопросов получения керамических материалов с использованием техногенных отходов внесли свой вклад многие ученые: В.М. Погребенков, В.В. Верещагин, Т.В. Вакалова, А.Ю. Столбоушкин, С.В. Федосов, Л.А. Орлова, В.В. Дубинецкий, В.А. Гурьева, А.Е. Бурученко, С.А. Шахов, А.Д. Шильцина, В.Д. Котляр, Н.Д. Яценко, Н.А. Бабак, Л.Л. Масленникова, Liu Han-Qiao, B. Angjushева, Pei Dejian, V.G. Karayannis, R. Sokolar и др. Проведенные исследования показывают высокую эффективность применения техногенных отходов в качестве сырья при производстве керамических строительных материалов. Они обеспечивают повышение эксплуатационных качеств керамических материалов в сравнении с изделиями, получаемыми с использованием традиционных сырьевых материалов. Однако, исследования, касающиеся применения кальцийсодержащих металлургических отходов для получения строительной анортитовой керамики, практически не встречаются в научной литературе.

Комплексные исследования кальцийсодержащего сырья в виде техногенных отходов для получения анортитсодержащей строительной керамики с улучшенными физико-механическими показателями в свете последних программ индустриально-инновационного развития страны являются востребованными.

Целью работы является разработка составов и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой на основе легкоплавких глин и кальцийсодержащего техногенного сырья.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- исследование технологических свойств сырьевых материалов и возможности их применения в составе шихты для получения строительной керамики с анортитовой фазой;

- исследование физико-химических процессов и структурных превращений при обжиге сырьевых материалов;
- разработка составов и исследование физико-химических процессов при обжиге многокомпонентных смесей, состоящих из глины и кальцийсодержащих металлургических отходов;
- разработка технологии получения строительной анортитсодержащей керамики, исследование физико-механических характеристик лабораторных образцов и практическая реализация научных результатов.

Научная новизна.

• Установлено, что количество синтезируемого анортита при обжиге керамического материала на основе глины и непластичного сырья при соотношении оксидов в компонентной шихте $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:6$ с содержанием оксида кальция (CaO) в смеси 7 масс.% составляет 18 % масс. При соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:1,5$ количество оксида кальция увеличивается до 17 масс.%, а количество анортита составляет 24 масс. %.

• Установлено, что наличие железосодержащих оксидов в виде FeO , Fe_2O_3 в количестве 12 % масс. в композициях глины и непластичного сырья снижает температуру спекания на 82 °С по сравнению с глиной и интенсифицирует синтез анортита за счет образования легкоплавких эвтектик.

• Кристаллы анортита размерами 5–20 мкм агломерируются с кристаллами кварца, волластонита и формируют конгломераты в виде кристаллического каркаса, обволакиваемого стеклофазой с образованием керамического изделия прочностью при сжатии 40–44 МПа.

Теоретическая значимость диссертационной работы. Получены новые данные о процессах синтеза анортита при взаимодействии глины и кальцийсодержащего сырьевого компонента в условиях температуры обжига 1050 °С. Развита представления о получении анортитовой фазы при определенном соотношении компонентов CaO , Al_2O_3 и SiO_2 . Разработаны научные положения получения строительных керамических материалов с анортитовой фазой с использованием кальцийсодержащего вторичного сырья.

Практическая значимость диссертационной работы.

• Разработанный состав, содержащий CaO в количестве 6,93 масс.%, с использованием шлама газоочистки конвертерного производства в составе шихты 20 масс.% позволяет получить керамические изделия, содержание анортита в которых составляет 18 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 44 МПа, плотность – 2010 кг/м³, водопоглощение – 8,5 %.

• Разработанный состав, содержащий CaO в количестве 3,29 масс.%, с использованием шлама доменного в составе шихты 20 масс.% обеспечивает получение керамического образца, содержание анортита в котором составляет 13 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 29 МПа, плотность – 2050 кг/м³, водопоглощение – 12 %.

• Разработанный состав, содержащий CaO в количестве 4,49 масс.%, с использованием шлама газоочистки доменного производства в составе шихты

20 масс.% позволяет получить керамический образец, содержание анортита в котором составляет 15 %, со следующими свойствами: прочность при сжатии – 35 МПа, плотность – 1990 кг/м³, водопоглощение – 9,6 %.

- Разработаны технологические основы получения строительного керамического кирпича на основе глины и непластичного сырья в виде кальцийсодержащих отходов металлургической отрасли.

- Получен патент на изобретение № 2797169 «Керамический кирпич и способ его получения».

Методология диссертационного исследования. Методология работы основана на рабочей гипотезе, заключающейся в том, что в состав строительной керамики в качестве сырьевого компонента шихты вводится кальцийсодержащее вторичное сырье, обеспечивающее синтез анортита при обжиге.

Исходя из рабочей гипотезы, для обеспечения условий синтеза анортита в фазовом составе керамических материалов были выполнены следующие этапы:

- исследование технологических свойств сырьевых материалов и возможности их использования при производстве строительной керамики с анортитовой фазой;
- исследование физико-химических процессов, протекающих при обжиге глины и кальцийсодержащих металлургических отходов;
- разработка компонентных составов шихты и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой;
- исследование процессов, протекающих при обжиге композиций различных составов и свойств полученных керамических материалов.

Методы диссертационного исследования. Для исследования свойств сырьевых компонентов и изготовленных керамических материалов, а также процессов, протекающих при их спекании, использовались следующие методы анализа с применением аппаратуры: рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 6000 в $\text{CuK } \alpha$ -излучении), дифференциально-термический анализ (синхронный ТГА/ДТА/ДСК анализатор SDT Q600), растровая электронная микроскопия (система с электронным и фокусированным ионными пучками Quanta 200 3D). Физико-механические свойства строительной керамики определялись согласно требованиям нормативных документов (ГОСТ 530–2012).

Положения, выносимые на защиту.

- Анортит с размерами кристаллов 5–20 мкм обеспечивает формирование структуры с зёрнами кварца, и кристаллами волластонита с образованием конгломератов в виде кристаллического каркаса, обволакиваемого стеклофазой.

- Синтез анортита в составе строительной керамики в количестве от 12 до 24 % на основе глины и кальцийсодержащего сырья при соотношении оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, варьирующемся от 1:2:6 до 1:2:1,5, обеспечивает прочность при сжатии кирпича до 44 МПа.

Достоверность результатов исследования. Достоверность основных положений и выводов обеспечивается необходимым объемом статистики, применением современных методов расчета и лабораторного оборудования, обладающих высоким уровнем точности измерений. Результаты проведенных

исследований не противоречат данным, представленным в опубликованных научных работах российских и зарубежных ученых.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке цели и задач научного исследования. Лично были проведены исследования по определению физико-механических характеристик, реализована обработка результатов исследования физико-химических свойств керамических материалов и разработаны технологические основы получения анортитсодержащих керамических материалов. Были проведены расчетные и экспериментальные исследования, результаты которых проанализированы, интерпретированы и подготовлены к публикации. Анализ полученных результатов и формулирование выводов проводилось совместно с научным руководителем. При публикации результатов диссертационной работы вклад автора составлял 70 %.

Апробация диссертационного исследования. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научной школе-конференции с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (г. Томск, 2022 г.), III Международной научно-практической конференции с международным участием «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России» (г. Новокузнецк, 2022 г.), Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2022 г.), Международной конференции «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (GDP 2021) (г. Томск, 2021 г.), «Современные строительные материалы и технологии» (Калининград, 2021 г.), XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2021).

Публикации. По материалам выполненных исследований опубликовано 15 научных работ, в том числе 7 статей, рекомендованных ВАК, 4 из которых индексируются в базах Scopus.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, заключения, списка литературы из 132 наименований. Работа изложена на 144 страницах текста, содержит 43 рисунка и 35 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована их цель и основные задачи, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Состояние и перспективы развития получения керамических материалов с использованием природного и некондиционного техногенного сырья» обобщены сведения об использовании техногенных сырьевых материалов в производстве строительной керамики и описано влияние кальцийсодержащих компонентов различного происхождения на свойства получаемых керамических материалов и изделий.

Описаны работы, в которых применяются различные способы модифицирования строительных керамических материалов на основе алюмосиликатной сырьевой базы: использование золошлаковых отходов в производстве строительной керамики является перспективным в связи с улучшением теплоизолирующих свойств, а в некоторых случаях – увеличением прочностных свойств изготавливаемых на их основе материалов; использование металлургических отходов, являющихся побочным продуктом цикла производства чугуна и стали, также характеризует их как эффективную добавку в керамическую шихту, повышающую эксплуатационные качества конечного материала.

Образование анортита в фазовом составе керамических материалов и изделий путем ввода различного сырья и добавок позволяет улучшать свойства изготавливаемого материала. Анортит в составе керамики обеспечивает прочные структурные соединения за счет формы и расположения образующихся кристаллов, из чего следует, что тема исследования возможности изготовления керамики с анортитовой фазой является актуальной и перспективной.

Настоящая работа направлена на разработку составов и технологии получения строительной керамики с анортитовой фазой.

Во второй главе «Характеристика исходных материалов, методы исследований и методология работы» представлены характеристики сырьевых материалов: глины Верхового месторождения Томской области, глины Мазуровского месторождения Кемеровской области и техногенного непластичного сырья в виде шлама газоочистки конверторного производства (ШГК), шлама доменного (ШД) и шлама газоочистки доменного производства (ШГД).

Минералогический состав глины Верхового месторождения представлен следующими минералами: кварцем (48,94 %), каолинитом (21,26 %), альбитом (7,79 %); магнезитом (6,15 %), гидрослюдой (6,13 %), кальцитом (5,45 %), гематитом (3,55 %) и анатазом (0,74 %).

Был проведен химический анализ используемых сырьевых компонентов, результаты которого представлены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1 – Химический состав глинистого сырья

Происхождение глины	Химический состав, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	ппп
Верховое м-е	64,05	12,10	4,53	3,08	2,97	0,70	0,75	0,93	10,89
Верховое м-е*	71,88	13,58	5,08	3,46	3,33	0,79	0,84	1,04	–
Мазуровское м-е	62,47	14,80	6,61	2,95	3,23	2,59	0,66	0,62	6,07
Мазуровское м-е*	66,51	15,76	7,04	3,14	3,44	2,76	0,70	0,66	–

* – химический состав на прокаленное вещество

Содержание оксида алюминия и титана в количестве 12,1 и 0,75 % в глине Верхового месторождения характеризует её как кислую (Al₂O₃+TiO₂ <14 %), Мазуровского месторождения – 14,8 и 2,59 % (Al₂O₃+TiO₂ 14–28 %) соответственно,

что она является полуокислой. Содержащиеся в глинах оксиды кальция и магния находятся в качестве карбонатных соединений. Глина Верхового месторождения относится к группе с высоким содержанием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,53$, $\text{TiO}_2 = 0,75$, суммарное содержание красящих оксидов > 5 %), Мазуровская глина – с высоким содержанием оксидов (6,61 и 0,66 % соответственно).

Таблица 2 – Химический состав техногенных сырьевых материалов

Металлургический отход	Содержание оксидов, масс. %							
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	ппп
Шлам газоочистки конверторный	21,36	16,78	9,74	14,33	3,45	9,82	14,63	9,89
Шлам газоочистки конверторный*	–	24,41	14,17	20,84	21,28	14,28	21,28	–
Шлак доменный	6,32	73,86	3,84	3,49	3,45	1,32	2,76	4,96
Шлак доменный*	–	83,25	4,33	3,93	3,111	1,49	3,89	–
Шлам газоочистки доменный	30,45	34,54	14,05	6,29	2,02	5,42	1,05	6,18
Шлам газоочистки доменный*	–	54,51	22,17	9,93	1,657	8,55	3,19	–

* – химический состав на прокаленное вещество

Данные, представленные в таблице 2, свидетельствуют о разнообразном химическом составе металлургических отходов. Шлам газоочистки конвертерный обладает наибольшим массовым содержанием CaO – 14,33 % (20,84 %*), значительным количеством углерода C – 21,36 %, а также суммарным содержанием железосодержащих оксидов FeO и Fe₂O₃ – 25,45 % (35,56 %*). В шлаке доменном наибольшее массовое содержание имеет SiO₂ – 73,86 % при содержании углерода C – 6,32, а количество CaO составляет 3,49 % (3,93 %*). А для шлама газоочистки доменного производства характерно наибольшее массовое содержание углерода C – 30,45 % и Al₂O₃ 14,05 % (2,17 %*), и среднее содержание из представленных металлургических отходов SiO₂ – 34,54 % (54,51 %*) и CaO – 6,29 % (9,93% *).

На основе представленных данных был рассчитан модуль кислотности (МК) техногенных сырьевых материалов. Шлам газоочистки конвертерного производства имеет МК = 0,95; шлак доменный – 0,05; а шлам газоочистки доменный – 0,003.

Описаны стандартные физико-механические методы исследования строительной керамики. Комплексные физико-химические исследования осуществлялись с использованием оборудования: фазовый состав оценивался по снятым дифрактограммам (дифрактометр Shimadzu XRD 7000S, Япония); дифференциально-термический анализ (SDT Q600, который представляет собой совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор) проводился при нагревании исследуемого вещества с постоянной скоростью подъема температуры 20 град/мин, интервал температур составлял 50–1200 °C; микроструктуру и распределение элементов в образцах исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (Quanta 200 3D, США). Приведена методологическая схема проведения исследований.

В третьей главе «Физико-химические процессы фазообразования анортита при обжиге легкоплавкой глины, кальцийсодержащего техногенного сырья» представлены результаты исследований по определению технологических характеристик сырьевых материалов, физико-химических процессов, протекающих при обжиге сырьевых компонентов, определена оптимальная температура обжига экспериментальных образцов.

Оптимальная температура обжига определялась на основании физико-механических показателей образцов, полученных на основе композиции, содержащих 50 масс. % глины и 50 масс. % каждого из используемых металлургических отходов.

Согласно данным, представленным на рисунке 1, с повышением температуры обжига с 900 до 1050 °С увеличивается величина прочности при сжатии для всех исследуемых образцов, снижается величина водопоглощения, однако увеличивается линейная усадка. Для композиции с использованием ШГК прочность возрастает с 26 до 38 МПа, водопоглощение изменяется от 13,9 до 12,1 %, а линейная усадка – с 0,05 до 0,45 %. Повышение температуры обжига для композиции, содержащей ШД, позволяет увеличить прочность при сжатии с 18 до 22 МПа, снизить водопоглощение с 14,8 до 11,8 % и повысить линейную усадку с 0,1 до 0,8 %. У композиции, содержащей ШГД, наблюдается увеличение прочности при сжатии с 23 до 29 МПа, водопоглощение снижается с 14,5 до 13,2, а линейная усадка увеличивается с 0,1 до 0,6 %.

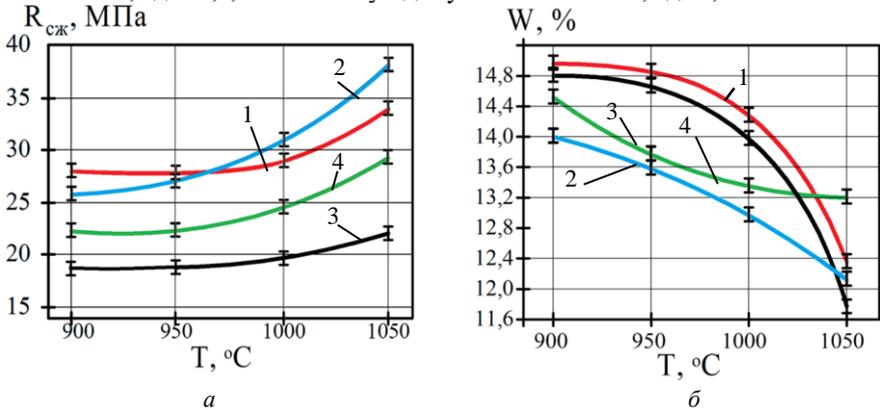


Рисунок 1 – Влияние температуры на свойства продуктов обжига шихт:

а – прочность при сжатии; *б* – водопоглощение.

1 – глина 100%, 2 – глина 50%, шлак газоочистки конвертерный 50%, 3 – глина 50%, шлак доменный 50%, 4 – глина 50%, шлак газоочистки доменный 50%

Максимальные физико-механические характеристики исследуемых композиций наблюдаются при температуре обжига 1050 °С и составляют: прочность при сжатии – 38 МПа при использовании в составе шихты отхода ШГК, что на 12 % выше показаний глиняного образца; минимальное водопоглощение наблюдается у композиции с использованием отхода ШД и составляет 11,8 %; величина усадки имеет наименьшее значение из представленных к исследованию композиций у образца с использованием отхода ШГК и составляет 0,46 %. На основании полученных данных

можно констатировать, что оптимальной температурой обжига композиций глины и кальцийсодержащих отходов является 1050 °С.

Фазовый состав исходной глины Верхового месторождения (рисунок 2, *а*) представлен фазами кварца, каолинита и слюдами (иллитом, биотитом). Карбонатные включения представлены кальцитом (CaCO₃). Продукт обжига глины, согласно рисунку 2, *б*, представлен преимущественно кварцем и анортитом. В процессе обжига происходят такие процессы, как декарбонизация, дегидратация гидрослюда и дальнейшее ее разложение.

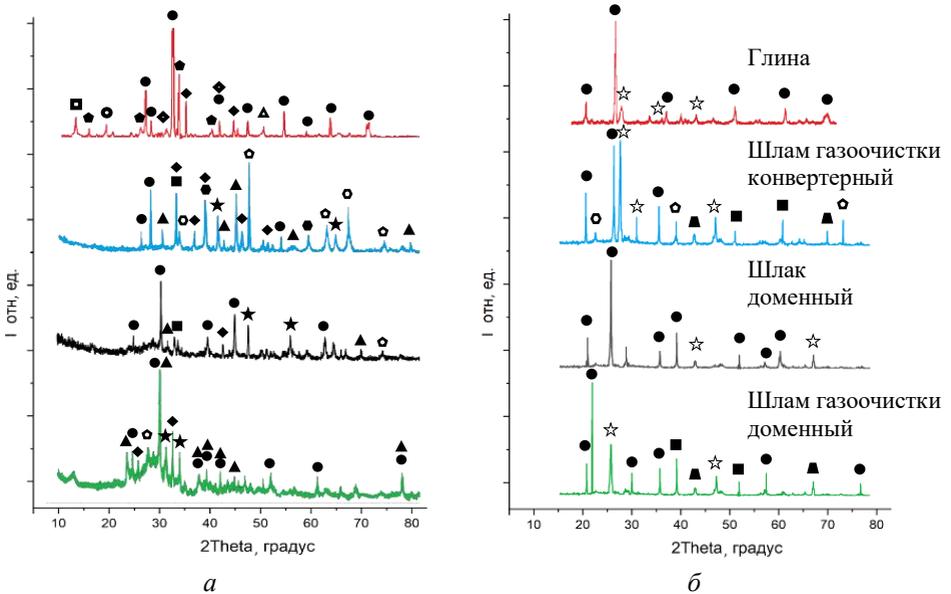


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы сырьевых материалов:

а – исходные; *б* – обожженные

- | | | | | |
|----------------|-------------|-------------------|------------|-------------|
| ● -кварц | ◆ -кальцит | ● -магнезиоферрит | ○ -виостит | ○ -герцинит |
| ▲ -углерод | ● -иллит | △ -гидрослюда | ▲ -фаялит | ☆ -анортит |
| ■ -волластонит | ○ -каолинит | ◇ -биотит | | |

Как следует из представленных данных, дифракционные максимумы анортита в продукте обжига глины Верхового месторождения имеют низкую интенсивность. Повысить вероятность синтеза анортита можно, вводя в состав компонентной шихты кальцийсодержащие отходы.

Совокупность обнаруженных фаз в продукте обжига глины обеспечивает характерную структуру керамического образца, которая представлена на рисунке 3. Структура представлена кристаллами размерами 1–5 мкм (области II) с четко выраженными границами. Кристаллы контактируют друг с другом, образуя агрегаты размерами до 30 мкм (области I).

Согласно представленным данным на рисунке 2, можно проследить влияние процесса обжига на фазовый состав металлургических отходов в виде ШГК, ШД, ШГД. Шлам газоочистки конвертерного производства, согласно рентгеновским дифрактограммам, до обжига представлен фазами кварца, углерода, геленита, волластонита, кальцита, герцинита и вюститита. В процессе обжига шлама газоочистки конвертерного производства происходит выгорание углеродистых включений; образование железистого соединения – фаялита; образование волластонита и анортита – из свободного кварца и продуктов разложения кальцита и герцинита, а также наблюдаются рефлексы, характерные для кварца и оксида железа. При обжиге ШГК количество СаО в химическом составе увеличилось с 14,33 до 20,84 масс. %.

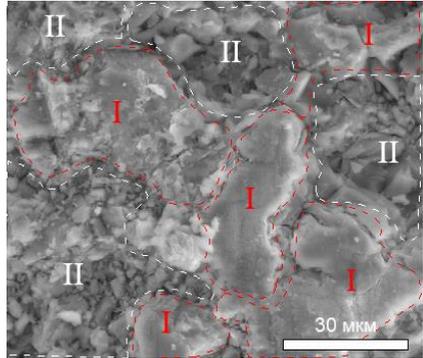


Рисунок 3 – Микрофотография структуры продукта обжига глины Верхового месторождения при 1050 °С

Следующий отход в виде шлака доменного представлен следующими соединениями: углерод, кварц, кальцит, волластонит, вюстит и магнезиоферрит. При обжиге шлака доменного производства происходят следующие процессы: выгорание углеродсодержащих компонентов, вюстит и магнезиоферрит образуют фаялит; а из геленита образуется анортит. Процесс обжига шлака доменного сопровождается увеличением содержания СаО с 3,49 до 3,93 масс. %

Фазовый состав третьего вида отхода в виде шлама газоочистки доменного представлен углеродом, кварцем, геленитом, кальцитом и оксидом железа. В процессе обжига шлама газоочистки доменного производства происходит удаление углеродистых включений и образование новых соединений типа анортита, волластонита, фаялита и кварца, содержание СаО после обжига увеличивается с 6,29 до 9,93 масс. %.

В результате проведенных исследований была установлена оптимальная температура обжига композиций глины и кальцийсодержащих отходов, составляющая 1050 °С. Согласно дифрактограммам, установлено, что количество СаО в сырьевых компонентах непосредственно влияет на интенсивность дифракционных максимумов анортита, наибольшие интенсивности идентифицируются в продукте обжига шлама газоочистки конвертерного производства.

В четвертой главе «Разработка компонентных составов и исследование процессов фазообразования при обжиге композиций глины с техногенными отходами» разработаны модельные составы и проведен их анализ. Исследованы процессы фазообразования композиций, состоящих из глины и вторичного сырья в различных соотношениях.

Для того, чтобы проанализировать теоретические процессы плавления композиции глины и кальцийсодержащих отходов, использовались диаграммы

состояния, позволяющие получить информацию о фазах, образующихся в процессе кристаллизации расплава компонентной шихты.

Синтез анортита происходит при определенном соотношении компонентов CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , поэтому исследование проводилось с рассмотрением модельных составов на диаграмме состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, представленной на рисунке 4, а.

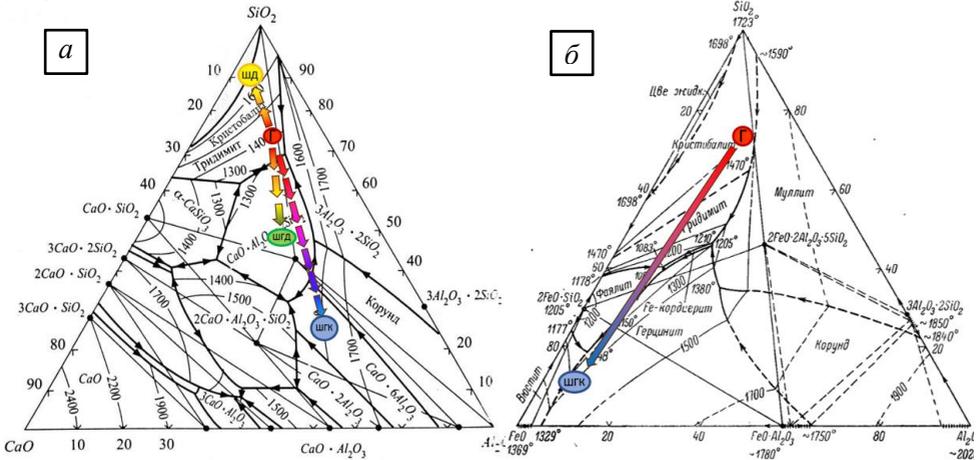


Рисунок 4 – Диаграммы состояния: а – $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; б – $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Г – глина; ШГК – шлам газоочистки конвертерный; ШД – шлак доменный;
 ШГД – шлам газоочистки доменный.

Контрольный состав (Г), состоящий из 100 % глины, находится в области кристаллизации тридимита. Точка эвтектики для него находится на границе полей кристаллизации волластонита, анортита, и тридимита. С введением шлама газоочистки конвертерного производства (ШГК) ($\text{CaO} = 20,84$ масс. %) в количестве 20 масс. % точка состава переходит в область кристаллизации анортита. При увеличении содержания ШГК в компонентном составе свыше 80 масс. % точки составов попадают в область образования гибонита (CaAl_2O_9). Построение путей кристаллизации точек, содержащих 20–80 масс. % ШГК, показывают, что при охлаждении в данных составах будет происходить процесс кристаллизации анортита. В то время как в контрольном (100 масс. % глины) и с содержанием 10 масс. % ШГК образуются кварцсодержащие фазы и алюмосиликаты типа волластонита. В то же время значительное количество оксидов железа (35,56 масс. %), исходя из химического состава (таблица 2), в шихте наблюдается уже при содержании ШГК 40 масс. %, в соответствии с чем возникает необходимость исследования компонентных составов на диаграмме состояния системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которая представлена на рисунке 4, б. Точки состава с содержанием ШГК до 60 масс. % находятся в области кристаллизации кристобалита и тридимита. В процессе кристаллизации состава помимо тридимита образуется железистый кордиерит и фаялит. Дальнейшее увеличение содержания ШГК от 60 до 100 масс. % смещает точку состава в область кристаллизации фаялита. Содержание техногенного сырья ШГК в количестве 20

– 80 масс. % в компонентной шихте может быть использовано для синтеза анортитовой фазы в строительной керамике.

Далее к исследованию представлен отход – шлак доменного производства ($\text{CaO} = 3,93$ масс. %), отличающийся преимущественным содержанием SiO_2 (73,86 масс. %). При введении в состав шихты шлака доменного производства (ШД) ≥ 40 масс. % наблюдается тенденция к смещению точек состава в область кристаллизации кристобалита. С увеличением доли замещаемой глины в компонентных составах шлаком доменным будет увеличиваться количество кварца и волластонита в фазовом составе материала.

Третий исследуемый отход – шлам газоочистки доменного производства – характеризуется наличием SiO_2 (54,51 масс. %) и CaO (9,93 масс. %). Точка эвтектики для составов, содержащих 0–20 масс. % шлама газоочистки доменного, находится на границах полей кристаллизации тридимит-анортит-волластонит с температурой 1170 °С, кристаллизация этих составов будет происходить в соответствующем порядке. Введение в шихту ШГД в количестве 20–100 масс. % обеспечивает смещение фигуративных точек компонентного состава в область кристаллизации анортита.

В результате анализа диаграмм состояния было установлено, что наиболее характерными являются композиции глины с металлургическими отходами при соответствующем содержании 20 и 80 масс. %, химические составы которых представлены в таблице 3. Из данных таблицы следует, что наибольшее количество CaO наблюдается в составах с использованием ШГК (12,08 масс. %) при соотношении оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:6$, а наименьшее – в ШД (3,162 масс. %) при соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 1:2:10$.

Таблица 3 – Химический состав композиций глины и металлургических отходов

Состав композиций, масс. %	Содержание оксидов, масс. %						
	C	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3
Глина 80	4,27	54,60	11,63	5,33	3,07	1,96	6,55
Шлам газоочистки конвертерный 20							
Глина 20	17,09	26,23	10,21	12,08	3,35	7,86	12,61
Шлам газоочистки конвертерный 80							
Глина 80	1,26	66,01	10,45	3,16	3,07	0,26	4,18
Шлак доменный 20							
Глина 20	5,06	71,90	5,49	3,41	3,35	1,06	3,11
Шлак доменный 80							
Глина 80	6,09	58,15	12,49	3,72	2,78	1,29	3,62
Шлам газоочистки доменный 20							
Глина 80	24,36	40,44	13,66	5,65	2,21	5,18	0,91
Шлам газоочистки доменный 20							

Представленные составы подвергались рентгенофазовому исследованию. Использование отхода ШГК, отличающегося содержанием оксидов CaO (20,84 масс. %) и $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (35,56 масс. %), в шихте в количестве 20 масс. % (рисунок 5, а, 1) обеспечивает образование фаз: кварца (SiO_2 : $d = 0,343; 0,320; 0,296; 0,212; 0,149; 0,137$ нм), анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $d = 0,320; 0,283; 0,265; 0,176$ нм) и волластонита (CaSiO_3 : $d = 0,388; 0,200; 0,174; 0,152$ нм). Дифрактограмма образца состава с 80 масс.

% ШГК (рисунок 5, а, 2) свидетельствуют о наличии кварца (SiO_2 : $d = 0,425; 0,343; 0,320; 0,313; 0,296; 0,212; 0,154; 0,145; 0,149; 0,137$ нм), волластонита (CaSiO_3 : $d = 0,200; 0,174; 0,162$; нм) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $d = 0,320; 0,283; 0,265; 0,176; 0,141$ нм). На рентгенограммах имеются рефлексы, характерные для железистого анортита $\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: (рисунок 5, а, 1) ($d = 0,283$ нм); (рисунок 5, а, 2) ($d = 0,283, 0,263$ нм). Из представленных данных следует, что количество рефлексов анортита с введением ШГК в состав шихты увеличивается при соотношении оксидов $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:2:6$ (20 масс.%) и $1:2:1,5$ (80 масс.%) а также наблюдается присутствие фазы железистого анортита, что коррелирует с данными, полученными на основе диаграмм состояния.

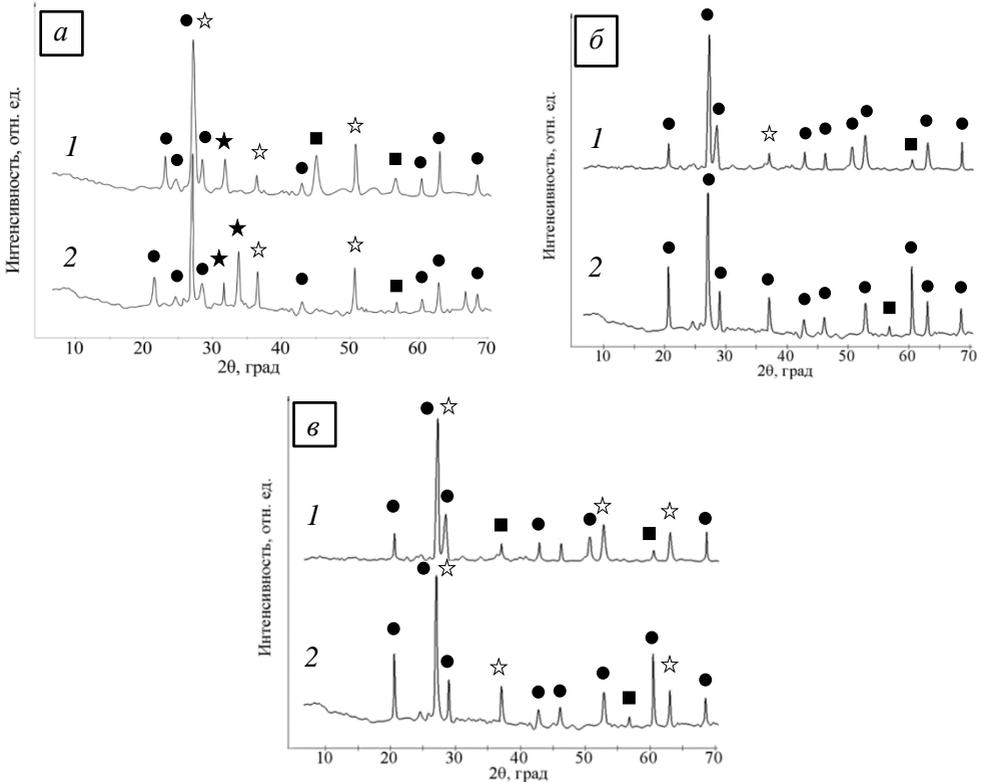


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов обжига композиций:

а – глина + шлак газоочистки конвертерный; б – глина + шлак доменный; в – глина + шлак газоочистки доменный, с содержанием отхода: 1 – 20 масс. %, 2 – 80 масс. %

● -кварц

★-железистый анортит

■-волластонит

☆-анортит

Рентгеновская дифрактограмма обожженной композиции с содержанием ШД 20 масс. %, представленная на рисунке 5, б, 1, свидетельствует о наличии фаз: кварца (SiO_2 : $d = 0,425; 0,335; 0,313; 0,202; 0,197; 0,169; 0,146; 0,137$ нм), волластонита

(CaSiO_2 : $d = 0,152$ нм) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $d = 0,251$ нм). В образце с использованием ШД 80 масс. % (рисунок 5, б, 2) обнаружены следующие фазы: кварц (SiO_2 : $d = 0,425$; 0,335; 0,313; 0,249; 0,202; 0,197; 0,182; 0,169; 0,154; 0,146; 0,137 нм) и волластонит (CaSiO_3 : $d = 0,162$ нм). Наиболее интенсивные фазы в данном случае – фазы кварца, т. к. химический состав шлака доменного представлен преимущественно SiO_2 (73,86 масс. %).

Данные рентгеновских дифрактограмм (рисунок 5, в, 1) образца с использованием в составе глины 80 масс. % и ШГД 20 масс. %, который отличается наличием оксидов SiO_2 (54,51 масс. %), Al_2O_3 (22,17 масс. %) и CaO (9,93 масс. %) при соотношении оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:2:6,5$, показывают наличие основных фаз: кварца (SiO_2 : $d = 0,425$; 0,335; 0,313; 0,202; 0,143; 0,137 нм), анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $d = 0,145$ нм) и волластонита (CaSiO_3 : $d = 0,246$; 0,197; 0,170; 0,152 нм). Увеличение содержания ШГД до 80 масс. % (рисунок 5, в, 2) при соотношении оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:2:3$ приводит к увеличению интенсивности и количества рефлексов анортита ($d = 0,251$; 0,145 нм), уменьшению количества рефлексов волластонита ($d = 0,197$; 0,174; 0,162 нм). Кроме указанных соединений происходит образование кварца ($d = 0,425$; 0,296; 0,212; 0,154; 0,137 нм).

Фазовый состав, образующийся в процессе обжига представленных композиций, влияет на процессы структурообразования керамических материалов. В соответствии с этим проведено их микроструктурное исследование (рисунки 6–8).

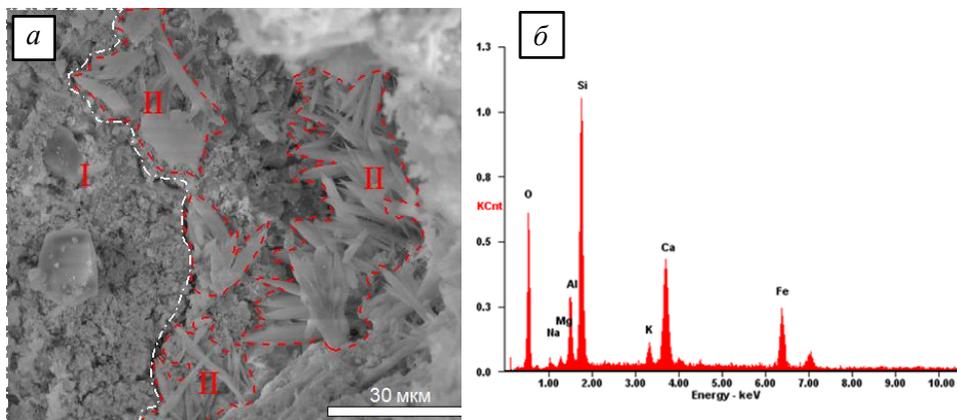


Рисунок 6 – Микрофотография (а) и элементный анализ (б) образца с содержанием глины 80 масс.% и шлама газоочистки конвертерного 20 масс. %

Как следует из представленных микрофотографий (рисунок 6, а), структура композиции, содержащей ШГК в количестве 20 масс. %, представлена агломератами, сформированными кристаллами кварца (I), находящимися в керамической матрице и внедренными в нее кристаллами анортита и волластонита (II). Области II сформированы удлиненно-призматическими кристаллами анортита размером 5–20 мкм и игольчатыми кристаллами волластонита размерами 5–25 мкм. Входящие в состав ШГК

железосодержащие компоненты облегчают процесс образования жидкой фазы, снижая температуру образования первичного расплава. Происходит обволакивание кристаллов анортита и частиц кварца расплавом, и при охлаждении кристаллы стягиваются, образуя монолитную структуру. Эти явления способствуют повышению прочностных свойств керамического материала. Область, представленная на рис 6, а, была исследована с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок 6, б), основными идентифицированными элементами являются Si, Ca, Al, Fe и O, что дополнительно подкрепляет теорию об образовании анортита в фазовом составе композиции.

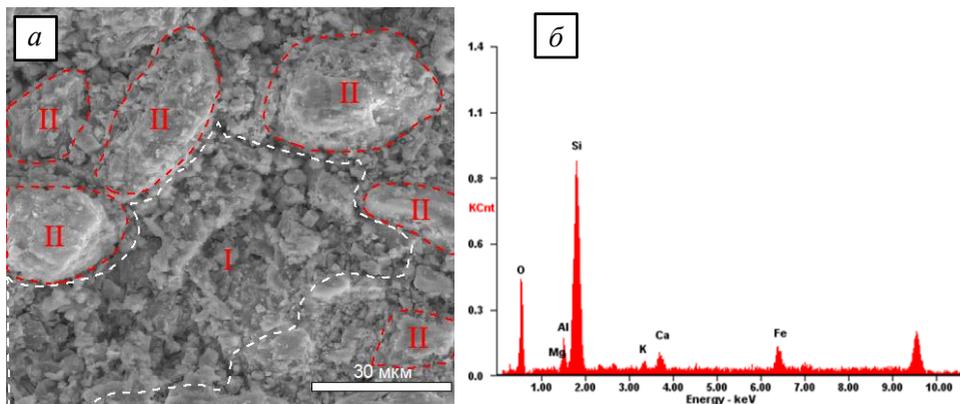


Рисунок 7 – Микрофотография (а) и элементный анализ (б) образца с содержанием глины 80 масс.% и шлака доменного 20 масс. %

Данные микроструктурного анализа обожженного материала с использованием шлака доменного в количестве 20 масс. % (рисунок 7, а) свидетельствуют о том, что его структура представлена кристаллами кварца размерами 2–10 мкм и конгломератами кварцсодержащих соединений (область II) размерами до 35 мкм. Преимущественное количество SiO_2 (83,25 масс. %) и малое CaO (4,39 масс. %) в отходе ШД не позволяет образоваться достаточному количеству анортита и волластонита, о чем свидетельствует отсутствие их кристаллов на микрофотографиях. Элементный анализ (7, б) показывает преимущественное наличие атомов кремния Si и O, что также согласуется с ранее полученными данными.

Анализ микроструктуры образца с использованием ШГД в количестве 20 масс. % (рисунок 8, а) показывает наличие игольчатой структуры в керамическом образце. Структура имеет выраженный центр кристаллизации игл (центр области I), которые разрастаются от центра во всех направлениях, контактируя с агломератами кварца (II). Такая игольчатая структура характерна для волластонита, что согласуется с данными РФА. Также на снимке можно наблюдать кристаллы анортита (III), которые вростают в кварцевые конгломераты и образуют связанный каркас в керамическом материале. Элементный анализ (рисунок 8, б) показал наличие атомов Si, Al, Ca и O, что подтверждает синтез анортита и волластонита в данном составе.

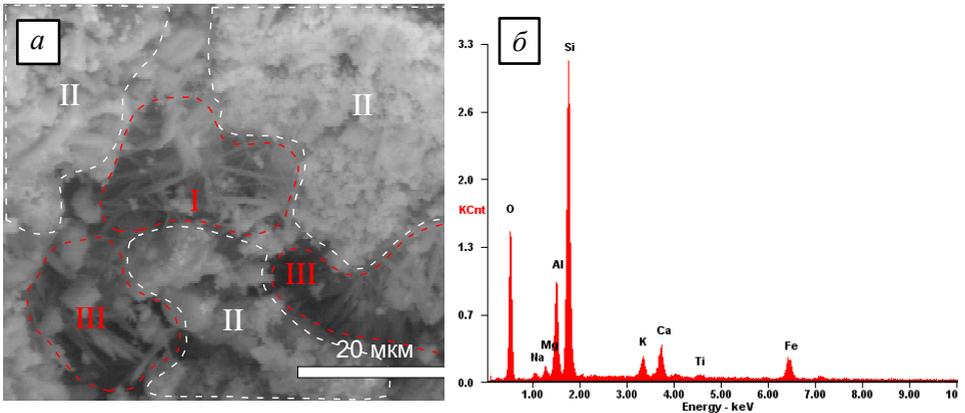


Рисунок 8 – Микрофотография (а) и элементный анализ (б) образца с содержанием глины 80 масс.% и шлама газоочистки доменного 20 масс. %

Данные сканирующей электронной микроскопии исследуемых образцов дополнены элементным анализом и согласуются с результатами рентгенофазовых исследований композиций.

В пятой главе «Технология получения строительной керамики с анортитовой фазой на основе композиций легкоплавкой глины и кальцийсодержащего непластичного сырья» описаны результаты исследования физико-механических свойств лабораторных образцов керамического кирпича с использованием в составе шихты трех видов кальцийсодержащего вторичного сырья в различных соотношениях. Разработана технология получения лабораторного керамического кирпича и представлены результаты внедрения разработанной технологии на функционирующем заводе.

При составлении композиций и их изготовлении были учтены полученные ранее данные: химический состав, рентгенофазовые и микроструктурные исследования. В результате были изготовлены лабораторные керамические образцы с использованием каждого из трех видов кальцийсодержащих отходов. Количество используемого отхода варьировалось от 10 до 100 масс. % с шагом в 10 %. Образцы изготавливались при следующих параметрах: влажность шихты – 10 %, давление прессования – 25 МПа, размеры образцов – 120×60×20 мм. После их изготовления были исследованы физико-механические характеристики: прочность при сжатии, плотность и водопоглощение. Результаты исследований представлены на рисунке 9.

Из представленных на рисунке 9, а зависимостей следует, что наибольшую прочность имеют образцы, содержащие шлак газоочистки конвертерный (ШГК) с максимальным значением 44,3 МПа при содержании 10 масс. %, что на 38 % выше, чем прочность при сжатии контрольного глиняного образца (32,1 МПа); использование шлама газоочистки доменного (ШГД) в составе шихты 10 масс. %, обеспечивает величину прочности при сжатии 38,2 МПа что на 19 % выше относительно контрольного образца; ввод в состав керамической шихты шлака

доменного (ШД) имеет максимальные показания при содержании 10 масс. % – 34,1 МПа, что на 6 % выше, чем показатели контрольного образца.

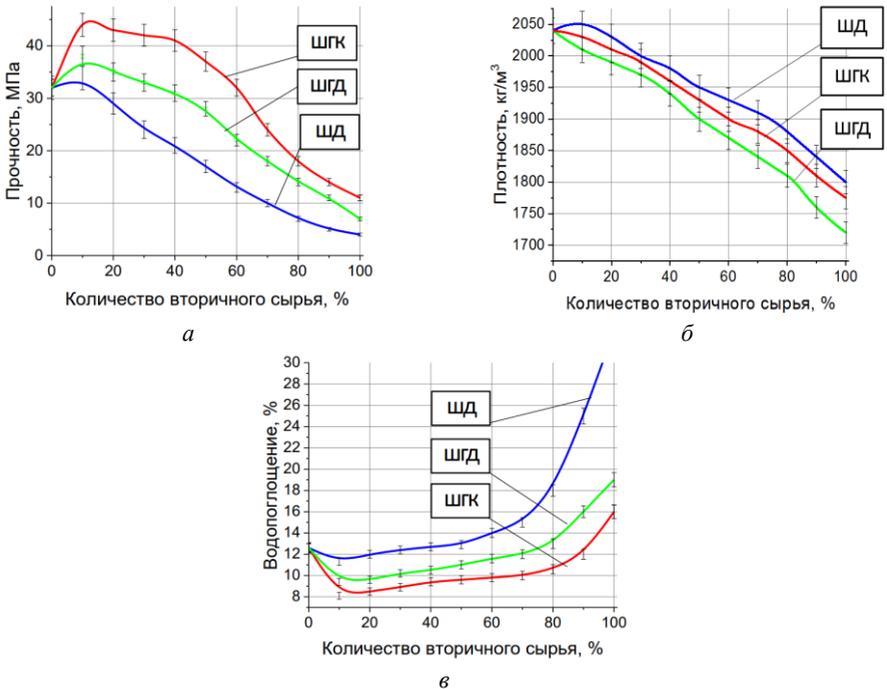


Рисунок 9 – Зависимость физико-механических свойств керамических образцов от количества вторичного сырья в компонентной шихте
 а) – прочность при сжатии; б) – плотность; в) – водопоглощение
 ШГК – шлак газоочистки конвертерный; ШД – шлак доменный;
 ШГД – шлак газоочистки доменный.

Увеличение прочности у образцов с использованием ШГК, содержание СаО в котором составляет 20,84 масс.%, объясняется фазовым составом, представленным анортитом, кварцем, волластонитом и железистым анортитом. Введение отхода ШГД, в составе которого количество СаО составляет 9,93 масс. %, в состав керамической шихты улучшает физико-механические свойства получаемых изделий за счет наличия фаз волластонита, кварца и анортита. Третий вид сырья – ШД, отличающийся наименьшим количеством СаО (3,93 масс. %), влияет на фазовый состав иначе – с вводом его в состав шихты образуются преимущественно фазы кварца.

Как следует из рисунка 9, б, плотность с повышением количества кальцийсодержащих отходов имеет тенденцию к снижению для всех видов используемого сырья. Наибольшие значения плотности из представленных наблюдаются у образцов с применением шлака доменного производства (ШД) – 2050 кг/м³, что связано с отсутствием в нем значительного количества выгорающих включений.

Керамические образцы, полученные с использованием отхода ШГК, ШД и ШГД в количестве 10 масс. %, имеют величину водопоглощения 8,1, 11,3 и 9,4 % соответственно (рисунок 9, в), что в сравнении с показаниями глиняного образца (12,6 %) ниже на 4,5, 1,3 и 3,2 %. Снижение водопоглощения, наблюдаемое при использовании отходов до 20 масс. %, связано с закрытой пористостью материала. Содержание отходов сверх 20 масс. % увеличивает величину водопоглощения за счет снижения плотности вследствие выгорания органических включений и углерода. При этом увеличивается количество образующихся пор и степень их сообщаемости.

Установлена перспективность использования кальцийсодержащих металлургических отходов. Предпочтительными из исследуемых образцов являются составы с использованием отхода ШГК, отличающегося количеством СаО, составляющим 20,84 масс. %. Использование ШГК в качестве компонента сырьевой шихты в количестве 10 и 20 масс. % позволяет получить керамический кирпич со следующими физико-механическими показателями: прочностью при сжатии 44,3 – 43,2 МПа, плотностью 2050–2030 кг/м³, водопоглощением 8,1–8,5 %. Применение ШГД и ШД в производстве керамического кирпича также является актуальным и допустимым: при аналогичном количестве используемого техногенного сырья эти отходы позволяют получать керамический кирпич прочностью 38,2 и 34,1 МПа соответственно.

На основании полученных данных была разработана технологическая схема получения керамического кирпича с вторичным сырьем – шламом газоочистки конвертерного производства, отличающаяся от традиционной тем, что добавляется узел по обработке и дозированию металлургического отхода. На основе разработанной схемы было реализовано внедрение технологии получения керамического кирпича с использованием ШГК в количестве 20 масс. %.

Апробация предложенного состава была осуществлена в технологии керамического производства на ООО «Мазуровский кирпичный завод» Кемеровской области. Внедрение осуществлялось с использованием глины местного происхождения (Мазуровское месторождение) и кальцийсодержащего металлургического отхода – шлама газоочистки конвертерного производства, как наиболее перспективного из исследуемых ранее отходов. Данные химического состава глин, представленные ранее в таблице 1, позволяют утверждать, что глины Верхового и Мазуровского месторождений имеют схожий химический состав, а следовательно, и процессы, протекающие при обжиге композиций на их основе, будут иметь аналогичный характер.

В результате внедрения был произведен выпуск опытно-промышленной партии кирпича в количестве 65 тыс. штук. Полученная партия кирпича прошла испытания согласно ГОСТ 530–2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» на предмет установления физико-механических характеристик на Мазуровском кирпичном заводе. Результаты испытаний кирпича следующего состава: глина Мазуровского месторождения – 80 масс.%, шлам газоочистки конвертерный – 20 масс.% представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства керамического кирпича

Образец	Масса, кг	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа
К*	3,674	2020	11,2	3,7	23,6
1	3,569	1978	9,7	4,5	30,3
2	3,557	1973	9,6	4,6	31,7
3	3,568	1985	9,6	4,3	31,0
4	3,522	1955	9,5	4,6	31,5
5	3,556	1972	9,6	4,7	30,8
Среднее значение		1973	9,6	4,54	30,9

* - контрольный образец, изготовленный из глины Мазуровского месторождения

Результаты испытаний свидетельствуют о физико-механических свойствах, соответствующих марке строительного кирпича М300. В сравнении с прочностными показателями контрольного кирпича наблюдается их увеличение не менее чем на 13 %.

В результате проведенных лабораторных исследований и промышленных испытаний было установлено, что введение кальцийсодержащих металлургических отходов в состав керамической шихты позволяет увеличить эксплуатационные качества изделия за счет направленного синтеза анортитовой фазы. Использование представленной технологии позволяет положительно повлиять на экологическую обстановку в регионах, занимающихся металлургической промышленностью, а также частично решает проблему истощения глинистого сырья.

В **заключении** приведены основные итоги диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Качественно, согласно дифрактограммам, количество СаО в сырьевых компонентах влияет на интенсивность дифракционных максимумов анортита. Наибольшая интенсивность рефлексов анортита идентифицирована в продукте обжига глины и шлама газоочистки конвертерного производства, содержание СаО в котором составляет 17,4 масс. %. Оптимальной температурой обжига композиций глины и кальцийсодержащих отходов является 1050 °С.

2. Составы с содержанием шлама газоочистки конвертерного в составе керамической шихты 10–100 масс. % обеспечивают содержание СаО 4,205–14,33 масс. %. Фазовый состав керамических образцов с использованием шлама газоочистки конвертерного в количестве 20 масс. % в шихте представлены: кварцем (56 %), анортитом (18 %) и волластонитом (2 %). При этом происходит образование железистого анортита $\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (4 %). Структура керамического образца с использованием шлама газоочистки конвертерного (20 масс. %) представлена частицами кварца, находящимися в массе первичного расплава и внедренными в эту массу кристаллами анортита размерами 5–20 мкм, расположенными хаотично. Использование шлама газоочистки конвертерного в композиции в количестве 80 масс. % позволяет образовываться фазам: кварца (20 %), анортита (24 %), волластонита (9 %) и железистого анортита (16 %).

3. Составы с содержанием шлака доменного производства в составе керамической шихты 10–100 масс. % обеспечивают содержание CaO 3,121–3,29 масс.%. Фазовый состав керамического образца с использованием 20 масс. % шлака доменного в шихте представлен следующими фазами: кварцем (71 %), а также небольшим количеством волластонита (1 %) и анортита (13 %). Структура поверхности обожженного образца с использованием глины и шлака доменного представлена кристаллами кварца размерами 2–9 мкм. Значительное количество SiO₂ 73,86 масс. % в отходе шлака доменного не позволяет образоваться достаточной спайности конгломератам кварцсодержащих соединений. Увеличение содержания шлака доменного в композиции до 80 масс. % позволяет увеличить количество кварца (78 %) и снизить количество волластонита (5 %) и анортита (8 %).

4. Составы с содержанием шлама газоочистки доменного производства в составе керамической шихты 10–100 масс. % обеспечивает содержание CaO 3,40–6,29 масс. %. Фазовый состав обожженного керамического кирпича с использованием в шихте шлама газоочистки доменного представлен кварцем (61 %), анортитом (15 %) и волластонитом (1%). Структура, образуемая при обжиге керамической шихты с наличием шлама газоочистки доменного, показывает наличие игольчатых образований волластонита, которые контактируют с агломератами кварца и немногочисленными кристаллами анортита. Введение в состав шихты до 80 масс. % шлама газоочистки доменного обеспечивает синтез кварца (39 %), анортита (16 %) и волластонита (4 %).

5. Получение керамического кирпича с анортитовой фазой обеспечивается введением в состав сырьевой шихты кальцийсодержащих отходов: шлама газоочистки доменного в количестве 20 масс. % – с увеличением прочности при сжатии на 35 %; шлака доменного в количестве 10 масс. % – с увеличением прочности при сжатии на 6 %; шлама газоочистки доменного в количестве 20 масс. % – с увеличением прочности при сжатии на 9 %.

6. Разработана технология изготовления керамического кирпича с анортитовой фазой при использовании кальцийсодержащих отходов в виде шлама газоочистки конвертерного производства, шлака доменного и шлама газоочистки доменного производства при следующих параметрах: влажность шихты – 10 %, давление прессования – 25 МПа, размеры образцов – 120×60×20 мм. Технология была адаптирована под производственные мощности существующего предприятия, отличающаяся от традиционной технологии дополнительным узлом подготовки и дозированием металлургических отходов.

7. Реализовано внедрение технологии получения керамического кирпича с анортитовой фазой с использованием металлургического отхода шлама газоочистки конвертерного в количестве 20 масс. % на действующем ООО «Мазуровский кирпичный завод». В рамках внедрения был произведен выпуск опытно-промышленной партии кирпича в количестве 65 тыс. штук. Кирпич, произведенный на заводе по предложенной технологии, согласно прочностным характеристикам, соответствует М300, класс средней плотности изделия – 2,0.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Семеновых, М.А. Использование кальцийсодержащего техногенного сырья для получения анортитовой керамики / М.А. Семеновых, Н.К. Скрипникова, В.В. Шеховцов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. – Т. 24. – № 2. – С. 106–113.

2. Семеновых, М.А. Стеновые керамические материалы с использованием техногенного железосодержащего сырья / В.А. Власов, Н.К. Скрипникова, М.А. Семеновых, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Строительные материалы. – 2020. – № 8. – С. 33–37.

3. Семеновых, М.А. Особенности использования некондиционных видов сырья для получения анортитовой керамики / В.А. Власов, М.А. Семеновых, Н.К. Скрипникова, В.В. Шеховцов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – № 22(5). – 122–128.

4. Semenovykh, M. A. Anorthite-based building ceramics / N. K. Skripnikova, M. A. Semenovykh, V. V. Shekhovtsov // Magazine of Civil Engineering. – 2023. – Vol. 117(1). – P. 11706.

5. Семеновых, М.А. Плазмохимический синтез анортита / Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Семеновых М.А. // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65. № 6 (775). – С. 139-144. *Thermal plasma synthesis of anorthite / N. K. Skripnikova, O. G. Volokitin, V. V. Shekhovtsov, M. A. Semenovykh // Russian Physics Journal. – 2022. – Vol. 65. – No. 6. – P. 1058-1063* (Переводная версия).

6. Семеновых, М.А. Использование техногенного металлургического сырья для получения керамических материалов с анортитовой фазой / Семеновых М.А., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. // Стекло и керамика. 2022. – Т. 95. № 3 (1131). – С. 19-25. *Technogenic Metallurgical Raw Materials for Producing Ceramic Materials with Anorthite / M. A. Semenovykh, N. K. Skripnikova, O. G. Volokitin, V. V. Shekhovtsov // Glass and Ceramics. – 2022. – Vol. 79. – P. 95–98* (Переводная версия).

7. Семеновых, М.А. Анортитсодержащая строительная керамика с использованием шламовых отходов металлургического производства / Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Семеновых М.А., Волокитин О.Г. // Стекло и керамика. – 2021. – № 6. – С. 29-35. *Anorthite-containing building ceramic using metallurgical sludge waste / V. V. Shekhovtsov, N. K. Skripnikova, M. A. Semenovykh, O. G. Volokitin // Glass and Ceramics. – 2021. Vol. 78. – P. 237-241* (Переводная версия).

Публикации в других источниках:

8. Семеновых, М.А. Морфология стеклокристаллического материала анортитовой фазы, полученного плазменным синтезом / М.А. Семеновых, Н.К. Скрипникова, В.В. Шеховцов // III Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур»: сборник трудов (г. Казань, 1–4 декабря 2022 г.) – Казань : Бук. – 2022. – С. 151–152.

9. Семеновых, М.А. Плазмохимический синтез стеклокристаллического материала с анортитовой фазой / В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, М.А. Семеновых // Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства GlasSPSchool. – 2022. – С. 137–138.

10. Семеновых, М.А. Анортитсодержащая строительная керамика с использованием техногенного сырья / М.А. Семеновых, О.А. Кунц // «Химия и химическая

технология в XXI веке» Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулѣва и Н.М. Кижнера. – Томск, 2022. – С. 458–460.

11. **Семеновых, М.А.** Получение аноритовой керамики с использованием некондиционных видов сырья / Н.К. Скрипникова, М.А. Семеновых, В.В. Шеховцов, О.А. Кунц // В сборнике: Эффективные методологии и технологии управления качеством строительных материалов. – Новосибирск, 2021. – С. 168–171.

12. **Semenovkyh, M.A.** Anorthite-reducing glass-crystalline materials synthesized in plasma / V V Shekhovtsov, N K Skripnikova, M A Semenovkyh, R Yu Bakshanskii // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2064. – P. 012111.

13. **Семеновых, М.А.** Использование металлургических отходов для получения обжиговых строительных материалов / В.А. Власов, Н.К. Скрипникова, М.А. Семеновых, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов // Современные строительные материалы и технологии: сборник научных статей / под редакцией М.А. Дмитриевой. – Вып. 3. – Калининград: Издательство БФУ им. И. Канта, 2021. – С. 87–93.

14. **Семеновых, М.А.** Изучение физико-механических свойств керамической матрицы при модифицировании отходом конверторного производства / М.А. Семеновых // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 2021. – С. 80–82.

15. **Семеновых, М.А.** Использование металлургических отходов в качестве сырья для получения бетонов различного назначения / М.А. Семеновых, Н.К. Скрипникова, Д.К. Григорьевская // В сборнике трудов II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России», Новокузнецк, 2019. – С. 86–88.

Подписано в печать 26.10.2023 Формат 60x84/16.

Бумага офсет. Гарнитура Таймс. Уч. изд. л. 1

Тираж 100 экз. Заказ № 71

Изд-во ТГАСУ, 643003, г. Томск, пл. Соляная, 2
Отпечатано с оригинал-макета автора в ООП ТГАСУ.
634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.