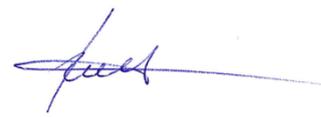


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



ВАРФОЛОМЕЕВА СОФЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ
МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ
ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Специальность 2.6.14. Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов**

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Бессмертный Василий Степанович**

Белгород, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 АНАЛИЗ ОСНОВ ЦВЕТНОСТИ, ХРОМОФОРНЫХ СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ОБЪЕМНОГО ОКРАШИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	13
1.1 Основы цветности и колориметрии пигментов для стеновой керамики.....	13
1.1.1 Общие сведения о пигментах и керамических красках	13
1.1.2 Физические основы цветности	14
1.1.3 Спектральные кривые поглощения	16
1.1.4 Факторы, влияющие на окраску минеральных веществ	19
1.1.5 Оптические свойства минералов	20
1.1.6 Количественное определение цветовых характеристик	22
1.2 Хромофорные свойства и спектральные характеристики оксидов марганца, железа и ванадия.....	25
1.2.1 Хромофорные свойства красящих оксидов.....	25
1.2.2 Спектральные характеристики пигментов на основе оксидов марганца железа и ванадия.....	28
1.3 Образование центров окраски в стеклах и стеклофазе	30
1.3.1 Механизмы образования центров окраски в стеклах	30
1.3.2 Кинетика образования центров окраски в стеклах.....	32
1.3.3 Измерение цвета окрашенных стекол	33
1.4 Объемное окрашивание стеновой керамики	35
1.4.1 Пигменты черного и коричневого цветов	35
1.4.2 Пигменты на основе техногенных отходов промышленности.....	38
1.4.3 Использование техногенных отходов промышленности для объемного окрашивания стеновой керамики	40

1.4.4 Опыт использования пигментов черного цвета для окрашивания стеновой керамики.....	42
1.4.5 Образование якобсита при термической обработке силикатных материалов	45
1.4.6 Особенности строения и свойства мусковитовых глин	48
1.5 Плазмохимическое модифицирование силикатных материалов	50
1.6 Выводы	52
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	55
2.1 Объекты исследований	55
2.2 Методы исследований	60
2.3 Выводы	72
3 МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ ТЕТРАОКСИДОМ МАРГАНЦА	73
3.1 Методология исследований.....	73
3.2 Разработка рабочей гипотезы образования хромофорных кластеров в стеновой керамике на основе соединений марганца	76
3.3 Свойства и показатели качества гжельской глины.....	81
3.3.1 Номенклатура исследуемых дообжиговых и послеобжиговых свойств гжельской глины.....	81
3.3.2 Исследование химического и минералогического состава гжельской глины.....	82
3.3.3 Исследование влияния скорости нагрева на процессы дегидратации гжельской глины.....	83
3.4 Влияние тетраоксида марганца на фазовый состав и макро– и микроструктуру стеновой керамики	87
3.4.1 Исследование фазового состава стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца.....	87

3.4.2	Исследование макро и микроструктуры стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца.....	88
3.5	Спектральные характеристики стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца.....	106
3.5.1	Выбор независимых факторов и функций отклика для определения спектральных характеристик объемно окрашенной стеновой керамики.....	106
3.5.2	Математическое планирование и обработка результатов двухфакторного эксперимента над образцами стеновой керамики модифицированной тетраоксидом марганца.....	109
3.6	Исследование влияния тетраоксида марганца на физико-механические и эксплуатационные свойства стеновой керамики	113
3.7	Выводы	115
4	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА	116
4.1	Исследование химического и фазового состава отхода ванадиевого производства	116
4.2	Исследование воздействия термической обработки на фазовый состав отхода ванадиевого производства.....	118
4.2.1	Исследование влияния скорости нагрева на закономерности фазовых превращений	118
4.2.2	Идентификация фаз отхода ванадиевого производства.....	121
4.3	Идентификация состава отхода ванадиевого производства с использованием ИК-Фурье спектров	124
4.4	Идентификация и изменение минерального состава отхода по UV-VIS- NIR спектрам	129
4.5	Выводы	133

5 ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИГМЕНТА ЧЕРНОГО ЦВЕТА НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО ОТХОДА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	134
5.1 Математическое планирование и обработка результатов двухфакторного эксперимента.....	134
5.2 Механизм формирования кластеров в стеновой керамике, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства.....	141
5.3 Исследование влияния пигмента на основе отхода ванадиевого производства на физико-химические и эксплуатационные характеристики стеновой керамики.....	152
5.4 Разработка технологии вспенивающейся краски черного цвета для декорирования изделий из стекла.....	156
5.5 Синтез марблита с использованием высококонцентрированного источника энергии.....	160
5.6 Плазменный синтез керамического пигмента черного цвета на основе отхода ванадиевого производства.....	166
5.7 Выводы.....	175
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	179
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	197
Приложение А Калькуляция единицы продукции с использованием разработанного пигмента	198
Приложение Б Отчет о цветовом различии образца стеновой керамики, модифицированной 5% и 10% пигмента на основе отхода ванадиевого производства	199
Приложение В Расчет минералогического состава глины Гжельского месторождения	200

Приложение Г Акт испытаний пигмента на основе отхода ванадиевого производства	205
Приложение Д Акт опытно-промышленных испытаний керамических красок на основе отходов ванадиевого производства	207
Приложение Ж Технологический регламент на керамическую краску на основе отхода ванадиевого производства	208
Приложение И Изделия с применением керамических красок на основе отхода ванадиевого производства	209
Приложение К Карты ЭДС стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе термообработанного отхода ванадиевого производства	210
Приложение Л Технологическая схема производства стеновой керамики, окрашенной пигментом на основе отхода ванадиевого производства	212
Приложение М Технологический регламент на технологию декорирования вспенивающимися красками	213
Приложение Н Акт о внедрении материалов диссертационной работы	214
Приложение О Акт о внедрении материалов диссертационной работы	215
Приложение П Технологический регламент на технологию марблита с использованием пигмента на основе отхода ванадиевого производства	216
Приложение Р Акт внедрения материалов диссертационной работы в учебный процесс	217

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В последнее десятилетие в архитектурную моду прочно вошел черный цвет, который подчеркивает архитектурно-художественные достоинства зданий и сооружений. В досанкционный период для окрашивания стеновой керамики использовали зарубежные пигменты производства Франция и Голландия. На предприятиях керамической промышленности наблюдается острый дефицит марганецсодержащих пигментов для окрашивания керамики в черный цвет.

Хромофорными свойствами, обеспечивающими черный цвет, характеризуются соединения марганца. Однако, использование тетраоксида марганца в керамических массах существенно удорожает себестоимость конечного продукта. Замена тетраоксида марганца на продукты термической переработки марганецсодержащих отходов промышленности являются актуальными направлениями исследований.

В связи с вышесказанным разработка технологии модифицирования стеновой керамики соединениями марганца, в том числе в составе отходов горнорудной промышленности является актуальной научной задачей.

Работа выполнялась в рамках развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова по ряду тем, в том числе «Разработка технологических основ (бережливого) модифицирования строительных композиционных стеклокристаллических материалов на основе местных источников сырья и техногенных отходов промышленности высококонцентрированными источниками энергии» №А-9/20 от 15.01.20.

Степень разработанности темы. Несмотря на значительный объем работ, посвященных использованию техногенных отходов в промышленности строительных материалов, в частности в технологии стеновой керамики, вопрос предварительной их термической обработки с целью получения модифицирующих

и окрашивающих стеновую керамику соединений марганца, не в полной мере реализован как у нас в стране, так и за рубежом.

В настоящее время недостаточно сведений по закономерностям формирования хромофорных кластеров на основе марганца в стеновой керамике и их фазового состава, а также модифицирования стеновой керамики продуктами термообработки марганецсодержащих отходов.

Решением, не применяемым ранее, является разработка технологии модифицирования стеновой керамики продуктами термической переработки марганецсодержащих отходов.

Цели и задачи работы. Разработка научно–технологических принципов модифицирования керамических масс марганецсодержащими отходами.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- исследование фазового состава, макро– и микроструктуры стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца;
- исследование влияния термической обработки на фазовый состав и спектральные характеристики соединений марганца в отходе ванадиевого производства;
- модифицирование стеновой керамики пигментом на основе продуктов термической переработки марганецсодержащих отходов ванадиевого производства.
- исследование цветовых и спектральных характеристик керамики, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства.

Научная новизна. Установлены закономерности формирования фазового состава, макро- и микроструктуры модифицированной тетраоксидом марганца стеновой керамики, заключающиеся в образовании хромофорных кластеров якобсита нестехиометрического состава $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$ первого типа размером 50–70 мкм и якобсита второго типа размером 20–30 мкм из марганецсодержащей жидкой фазы в межпоровом пространстве.

Определены фазовые превращения соединений марганца при термической обработке отходов ванадиевого производства, заключающиеся в образовании в

дополнении к биксбииту Mn_2O_3 при $200^\circ C$ гаусманита $MnMn_2O_4$ и пиролюзита MnO_2 , в интервале $500\text{--}600^\circ C$ пиролюзита, при $700^\circ C$ ванадата марганца $Mn_2V_2O_7$.

Установлены закономерности влияния термической обработки на гиперспектры диффузного отражения (UV-VIS-NIR) в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области ($350\text{--}2500$ нм) марганецсодержащего отхода ванадиевого производства, заключавшиеся в возрастании светлоты L^* с 27,6 до 38,3, снижении красноты a^* с 4,01 до 3,73, желтизны b^* до 11,03, изменении насыщенности S^* и цветового тона h^* до 11,65 и 71,3 соответственно, при термической обработке с $200^\circ C$ до $700^\circ C$.

Теоретическая и практическая значимость. Предложен механизм образования хромофорных кластеров состава якобсита при модифицировании стеновой керамики тетраоксидом марганца, заключающийся в образовании в интервале температур $900\text{--}950^\circ C$ за счет твердофазных реакций хромофорных кластеров первого типа размером $50\text{--}70$ мкм и образовании хромофорных кластеров второго типа размером $20\text{--}30$ мкм в интервале температур $950\text{--}1050^\circ C$ за счет кристаллизации якобсита из жидкой по механизму зародышеобразования.

Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования и фазообразования стеновой керамики, модифицированной оксидами марганца, в том числе в составе отходов ванадиевого производства.

Доказано, что модифицирование стеновой керамики соединениями марганца, в том числе пигментом на основе отхода ванадиевого производства, за счет образования легкоплавких эвтектик с последующей кристаллизацией новообразований из жидкой фазы, обеспечивает как высокие эстетико-потребительские свойства, так и эксплуатационные показатели: увеличение концентрации пигмента с 5% до 10% и температуры обжига стеновой керамики с 950 до 1050 обеспечивает повышение прочности на изгиб с 6,0 до 12,1 МПа, повышение плотности с 1,99 до 2,23 г/см³, а также увеличивает морозостойкость до более чем 100 циклов.

Установлено образование ванадата марганца $Mn_2V_2O_7$ в ИК-Фурье спектрах отхода после термической обработки при $700^\circ C$ в диапазоне $700\text{--}980\text{ см}^{-1}$: слабые по интенсивности широкие полосы с максимумами при 782 см^{-1} и 951 см^{-1} .

Определено, что изменение цветовых характеристик отхода после обработки при $700^\circ C$, который имеет черный цвет, связано с образованием ванадата марганца $Mn_2V_2O_7$ и приводит к повышенной до $60\text{--}90\%$) способности отражения в ближней инфракрасной области спектра.

Разработана и запатентована технология модифицирования стеновой керамики пигментом на основе отхода ванадиевого производства.

Методология и методы исследования. Методология работы основывается на сведениях о цвете и способах его определения; хромофорных свойствах марганца, ванадия и железа; сведения о спектральных кривых поглощения и механизмах образования хромофорных кластеров в керамике. Идея базируется на результатах анализа фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области синтеза пигментов, теории цветности, методов оценки качества.

Спектры диффузионного отражения в диапазоне $380\text{--}750\text{ нм}$ марганецсодержащих отходов ванадиевого производства исследовали методами ИК-Фурье-спектрометрии. Гиперспектры диффузионного отражения отходов проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области (UV-VIS-NIR) в диапазоне $250\text{--}2500\text{ нм}$.

Фазовый состав, макро- и микроструктуру стеновой керамики с хромофорными кластерами исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА). Химический состав отходов определяли рентгенофлуоресцентным методом. Прочность, микротвердость, усадку, водопоглощение определяли по действующим ГОСТам.

Положения, выносимые на защиту:

– образование хромофорных кластеров якобсита первого и второго типа при модифицировании стеновой керамики тетраоксидом марганца;

- закономерности формирования фазового состава стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца;
- характер влияния термической обработки на фазовые превращения марганецсодержащего отхода ванадиевого производства
- закономерности изменения спектров диффузного отражения марганецсодержащих отходов в интервале температур 200–700°С;
- влияние пигмента на основе отхода ванадиевого производства на такие спектральные характеристики стеновой керамики, как светлота, желтизна, краснота, насыщенность и цветовой тон.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов исследования подтверждена использованием современного комплекса высокотехнологического оборудования на базе ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова. Установленные закономерности образования хромофорных кластеров в стеновой керамике не противоречат традиционным научным представлениям, общепринятым фактам и работам авторских коллективов научных школ Масленниковой Г. Н., Платова Ю. Т., Столбоушкина А. Ю., и Котляра В. Д.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на конференциях различного уровня: XVII Всероссийская научно-практическая конференция (Старый Оскол, 2020 г.), Международная научно-практическая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук (Белгород, 2022 г.); XVI Международной молодежный форум (Белгород, 2024 г.), Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство (Старый Оскол, 2024 г.), Международная научная школа «Zero Waste» для молодых ученых, аспирантов и студентов (Новочеркасск, 2024 г.); IV Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России». (Новокузнецк, 2025 г.); Международная научная конференция, посвященная памяти академика РАН Шевченко Владимира Ярославовича «Новые тенденции в керамике и стекле». (Новочеркасск, 2025 г.).

Внедрение результатов исследований. Результаты исследований внедрены в учебный процесс при подготовке студентов по направлению бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология, магистратуры 18.04.01 – Химическая технология. Апробация результатов исследования осуществлялась на ПК «Артель «Старооскольский гончарный промысел» (г. Старый Оскол), ООО «Плазмика» (г. Белгород) и АО «ОЭЗ» ВЛАДМИВА» (г. Белгород). Для внедрения результатов исследования разработаны технологические регламенты по применению пигмента на основе отхода ванадиевого производства.

Публикации по теме диссертации. Основные положения работы изложены в 17 научных публикациях, в том числе: 3 – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 4 – в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ; 1 – в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 1 – в иных рецензируемых научных изданиях. Получено 4 патента РФ на изобретение, 1 патент РФ на полезную модель.

Личный вклад автора. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность модифицирования стеновой керамики термически обработанным марганец содержащим отходом ванадиевого производства. Разработаны и запатентованы технологические решения и составы пигмента на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства. Принято участие в апробации и внедрении результатов работы.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов исследования, списка литературы и приложений. Диссертационная работа изложена на 217 страницах, включающего 48 таблиц, 75 рисунков, список литературы из 155 источников, 14 приложений.

1 АНАЛИЗ ОСНОВ ЦВЕТНОСТИ, ХРОМОФОРНЫХ СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ОБЪЕМНОГО ОКРАШИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Основы цветности и колориметрии пигментов для стеновой керамики

1.1.1 Общие сведения о пигментах и керамических красках

В состав керамических красок входят окрашенные минеральные вещества, стойкие к воздействию высоких температур, светового излучения и агрессивных сред. Керамические краски подразделяют на два вида – надглазурные и подглазурные. Подглазурные краски, которые обжигают при температурах до 1400 °С, имеют в своем составе кроме жаростойких окрашенных пигментов флюсы, глазури и компоненты керамической массы. Надглазурные керамические краски обжигают в интервале температур 760–850 °С и представляют собой смесь жаростойких окрашенных пигментов с флюсами (легкоплавкими стеклами). В керамической промышленности используются синтетические жаростойкие пигменты, которые представляют собой окрашенные оксиды, силикаты типа шпинелей, твердые растворы типа корундов, устойчивых соединений ванадатов, вольфрамов, фосфатов и др. [1].

В настоящее время разработано несколько классификаций керамических пигментов. По цветовым характеристикам все пигменты подразделяют на хроматические и ахроматические. В свою очередь хроматические делят на пигменты с цветовым тоном, характерным в длинноволновой части видимого спектра (красный, оранжевый, желтый, коричневый) и в коротковолновой части (зеленый, голубой, синий, фиолетовый) [1]. В. Эванс предложил в качестве основного классификационного признака структурные особенности пигментов. Недостатком данной классификации является, то, что в ней не учитывается все разнообразие пигментов [2]. В классификации предложенной Марцинской-Жигадло керамические пигменты предложено делить на бескислородные и оксидные [3]. В группу безоксидных включены шпинели, гранаты и виллемиты, а

в группу оксидных – соединения на основе оксидов металлов. Однако данная классификация не учитывает всех особенностей пигментов и не является совершенной.

В настоящее время наиболее совершенной может служить классификация, разработанная Тумановым С. Г. [4]. В основу классификации положены принципы кристаллографии, учитывающие особенности строения кристаллических структур минералов, которые обладают хромофорными свойствами и применяются в технологии синтеза пигментов. Использование данного классификационного принципа позволило разработать технологии направленного синтеза и значительно расширить палитру устойчивых жаропрочных керамических пигментов.

1.1.2 Физические основы цветности

Способность интенсивно преобразовывать и поглощать световую энергию (энергию электромагнитного излучения) в определенные части спектра – является основным отличительным свойством красителей [5]. В результате воздействия электромагнитного излучения на красители, последние преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую, а в спектре отраженного света появляются пробелы, которые при воздействии отраженных лучей на зрительный аппарат человека вызывают ощущение цвета [6].

Цвет можно характеризовать зрительным восприятием, что позволяет наблюдателю распознавать качественные различия излучений, которые обусловлены различием спектрального состава спектра [7]. Органолептическая оценка цвета является субъективной из-за несовершенства глазного аппарата и наличия переменных факторов, таких как освещенность и фон [1]. Использование спектрофотометров и колориметров позволяет объективно определить количественные параметры цвета и установить его зависимость от различных факторов. Световой луч – это поток фотонов (квантов) электромагнитной энергии, определяемой по уравнению Планка:

$$E = h \cdot \gamma \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка; γ – частота электромагнитных колебаний.

Длина электромагнитной волны, связанная с частотой колебаний, описывается выражением:

$$C = \gamma \cdot \lambda \quad (1.2)$$

где λ – длина волны, нм; C – скорость света в вакууме, $3 \cdot 10^8$ м/с

В химии красителей и пигментов длину волны принято выражать в нанометрах ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

Число волн, которое уместится в единице длины электромагнитной волны, описывается выражением:

$$\gamma \cdot \lambda = 1 \quad (1.3)$$

где λ – волновое число, см^{-1} .

Электромагнитный спектр весьма широк. Так, длина волн от $\lambda=10^{-4}$ м до $\lambda=10^6$ м частоты колебаний γ лежат в пределах $3 \cdot 10^{22} - 3 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, волновые числа – от 10^{12} до 10^{-8} см^{-1} и от $2 \cdot 10^{-14}$ до $2 \cdot 10^{-34}$ кДж. Зрительный аппарат человека воспринимает воздействие фотонов как ощущение света в весьма узком интервале энергий – от $2,5 \cdot 10^{-22}$ до $5 \cdot 10^{-22}$ кДж, частотой колебаний от $4 \cdot 10^{14}$ до $7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-1}$ и длиной волны от 760 нм ($7,6 \cdot 10^{-7}$ м) до 400 нм ($4 \cdot 10^{-7}$ м) [8]. При взаимодействии белого цвета с различными телами могут наблюдаться четыре типа явлений:

– если все лучи видимой части спектра полностью отражаются от непрозрачного тела, то последнее представляется белым. В случае, когда лучи полностью проходят сквозь прозрачное тело, то последнее представляется неокрашенным и бесцветным;

– если все лучи видимой части спектра практически полностью поглощаются телом, то оно представляется черным;

– оттенки цвета могут меняться от светло-серого до темно-серого если все лучи видимой части спектра отражаются от непрозрачного тела более или менее равномерно ослабленными вследствие их частичного поглощения;

– тело воспринимается окрашенным (цветным), если тело поглощает отдельные лучи видимой части спектра, а остальные отражаются или проходят сквозь тело [1].

1.1.3 Спектральные кривые поглощения

Спектральные кривые поглощения могут быть описаны в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, справедливым для разбавленных растворов, в которых отсутствует ассоциация частиц растворенного вещества:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon C d \quad (1.4)$$

где I_0 и I – интенсивность светового потока соответственно до и после прохождения раствора; ε – мольный коэффициент поглощения; C – концентрация раствора, моль/л; d – толщина слоя раствора, см.

Отношение I_0/I называется «погашением» или «экстинкцией» и выражает ослабление интенсивности света. Спектральная кривая может быть описана в координатах, где по оси абсцисс – длина волны λ или волновое число γ , а по оси ординат мольные коэффициенты поглощения ε или $\lg\varepsilon$ (или логарифмы отношения интенсивности $\lg(I_0/I)$). Максимальное значение λ_{\max} на оси абсцисс определяет цвет вещества.

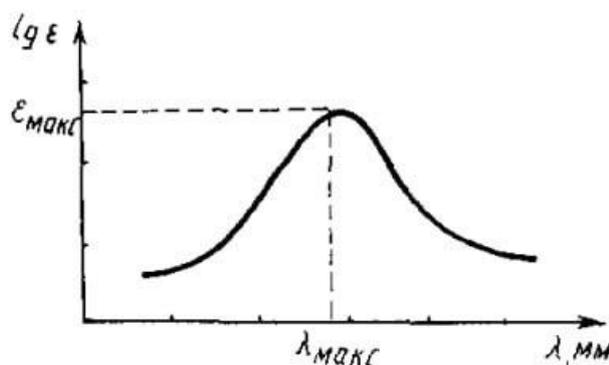


Рисунок 1.1 – Спектральная кривая поглощения [7]

Если, например λ_{\max} лежит в пределах 400–435 нм (поглощаются лучи, соответствующие фиолетовому цвету спектра), то тело приобретает зеленовато-желтый (дополнительный) цвет. Дополнительными к спектральным называются цвета, восприятие которых возникает при воздействии на зрительный аппарат всех световых лучей видимой части спектра, за исключением поглощенных. Таким образом, по мере смещения максимума λ_{\max} (рис. 1.1) в сторону более длинных волн цвет тела изменяется в порядке чередования дополнительных цветов. Повышением цвета называется изменение цвета, которое соответствует сдвигу максимума (λ_{\max}) поглощения в коротковолновую область спектра. Понижением цвета называется изменение цвета, которое соответствует сдвигу максимума (λ_{\max}) поглощения в длинноволновую часть спектра (рис 1.1).

Интенсивность поглощения характеризуется положением максимума спектральной кривой поглощения на оси ординат (ϵ_{\max}). Уменьшение интенсивности поглощения ϵ (коэффициента экстинкции или мольного коэффициента поглощения) называется гипохромным, а его увеличение – гиперхромным эффектом.

Спектральные кривые поглощения могут характеризоваться как узкой, так и широкой полосой

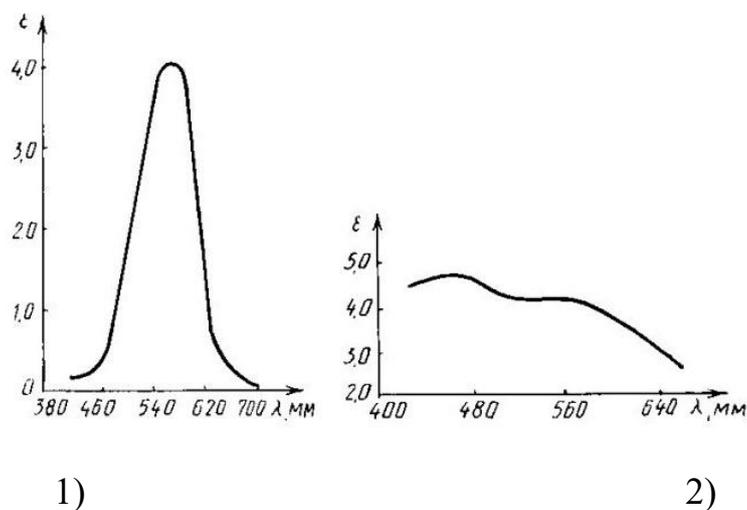


Рисунок 1.2 – Кривая поглощения

1 – узкая полоса; 2 – широкая полоса

Узкая полоса поглощения характерна для красителей, отличающихся чистым оттенком, например ярко-фиолетовым (рис 1.2). Чем шире полоса поглощения, тем менее чистым и ярким будет оттенок красителя. Для черных, серых, коричневых и оливковых красителей характерно отсутствие четкого максимума на кривой поглощения (рис 1.2). Спектральные кривые поглощения могут иметь несколько максимумов или изгибов, которые называются инфлексией. В данном случае основной цвет вещества определяется результатом суммарного проявления действия дополнительных цветов [1, 5, 6, 7].

Квантование внутренней энергии молекул является причиной избирательного поглощения световых лучей с определенной длиной волны. Любая молекула определенного вида обладает конкретным значением внутренней энергии и характеризуется конкретным уровнем. Переход с одного уровня на другой может происходить скачкообразно с выделением или поглощением строго определенного количества квантов энергии, причем все остальные фотоны не будут поглощаться определенным веществом [8].

Разность энергии молекулы в нормальном и возбужденном состоянии (ΔE) называется энергией возбуждения и соответствует энергии поглощения определенной молекулой фотона. Так, в видимой части спектра λ , равная 400 и 760 нм энергии возбуждения будут иметь значения 300 и 158 кДж/моль соответственно. Если энергия возбуждения (ΔE) меньше 158 кДж/моль, то вещество поглощает световую энергию в инфракрасной части спектра, а если энергия возбуждения превышает 300 кДж/моль, то вещество поглощает свет в ультрафиолетовой части спектра. В обоих случаях вещество, например, Na-Ca-Si стекло зрительный аппарат человека воспринимает как бесцветное [1].

Значение λ_{\max} является мерой энергии возбуждения конкретной молекулы и характеризует цвет вещества [8].

1.1.4 Факторы, влияющие на окраску минеральных веществ

В состав керамических пигментов входят оксиды следующих элементов: Mn, Fe, V, Co, Ni, Cr, Cu, Ti и др. При их синтезе образуются комплексные соединения, которые являются результатом окислительно-восстановительных реакций и электронных переходов внутри самих ионов. Комплексные соединения, обеспечивающие цветовые характеристики веществу, главным образом связаны с этими переходами.

Наличие в составе как природных, так и синтезированных пигментов d - или f -элементов периодической системы Д. И. Менделеева обуславливает их окраску. Незавершенность электронных подуровней атома таких элементов обуславливает воздействие световой энергии на электронные переходы. Интенсивность окраски ионов возрастает с увеличением степени асимметричности в строении электронных подуровней элементов [1, 8]. Таким образом, основным фактором, способствующим появлению окраски, является незавершенность электронного уровня в атоме.

К наиболее красящим относят соединения переходных элементов (Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni) побочных подгрупп периодической системы, степень окисления которых не совпадает с номером группы [8]. Вторым фактором, обуславливающим окраску, является незавершенность электронных слоев в низшей степени окисления. Например: $TiCl_2$ – черный; $TiCl_3$ – фиолетовый; $TiCl_4$ – бесцветный или VF_3 – желтый; VF_6 – бесцветный. Однако, в отдельных случаях наблюдается обратное явление, когда соединения в высшей степени окрашены, а с низшей – бесцветные. Например: $PbCl_4$ – желтый, а $PbCl_2$ – бесцветен. Третьим фактором, обуславливающим окраску, является степень поляризуемости аниона. Так, например, для галогенов поляризуемости ионов возрастает от F к I и соответственно усиливается степень окраски. В сульфатах и перхлоратах поляризуемость ионов кислорода уменьшается за счет связей с хлором и серой и соответственно они бесцветны или слабо окрашены. Например, $CuSO_4$ – бесцветный; $NiSO_4$ – желтый.

В твердых неорганических соединениях важным фактором, обуславливающим окраску, является наличие вакансий в кристаллических решетках [9]. Если у реальных кристаллов энергия перехода электрона с аниона на вакансию находится в пределах оптического диапазона, то возникает цвет.

Важным фактором, влияющим на окраску минералов, являются полиморфные превращения. Например: SbI_3 при нормальных условиях имеет красный цвет; а при нагреве выше $114\text{ }^\circ\text{C}$ приобретает желтый цвет.

По окраске все минералы академик Ферсман А. Е. классифицирует на три категории. В первую категорию входят минералы, в составе которых имеются хромофоры. Окраска минералов – монохроматическая (собственная). Во вторую категорию входят минералы, в которых окраска – аллохроматическая за счет наличия в них примесных ионов. У минералов третьей группы окраска псевдохроматическая, которая возникает в результате интерференции световых лучей в результате их отражения от внутренних плоскостей прозрачных минералов, например топаз, опал [10].

1.1.5 Оптические свойства минералов

Оптические свойства материалов, в том числе минералов, оказывают существенное влияние на формирование эстетико-потребительских свойств конечных продуктов. Такие оптические свойства, как блеск, коэффициенты диффузионного отражения, показатель преломления, светопропускание и др. рекомендуются нормативными документами.

Как известно, основным элементом зрительного восприятия в результате воздействия лучистой энергии является цвет, который представляет видимую область спектра с длиной волны от 380 нм (соответствует фиолетовому цвету) до 750 нм (соответствуют красному цвету).

Невидимая ультрафиолетовая область лежит в интервале от 10 до 380 нм. Значительный интервал занимает инфракрасная область от 770 до $340 \cdot 10^3$ нм [11].

Основной характеристикой цвета является длина волны. Так, например, желтый цвет характеризуется параметрами длины волны от 590 до 560 нм, зеленый – от 560 до 500 нм, голубой от 500 до 470 нм, синий – от 470 до 430 нм.

Таким образом длина волны является основной характеристикой любого цвета. Цвет характеризуется таким показателем как светлота [12]. В зависимости от особенностей отражения света принято считать, что все тела могут иметь хроматические и ахроматические цвета.

В зависимости от степени отражения всего спектра волн тело окрашивается в ахроматические цвета от белого до черного. При максимальной степени отражения тело приобретает белый цвет, а при полном поглощении света – черный цвет.

В случае различного отражения световых лучей тело приобретает хроматические цвета. Светлота, как показатель, характеризующий степень отражения неразрывно связана с яркостью [12]. Количественно эти два показателя характеризуются качеством испускаемой или излучаемой телом энергии. Таким образом, чем светлее тело, тем оно ярче.

Для хроматических цветов спектральный состав цвета, воспринимаемого глазом, количественно характеризуется цветовым тоном. Цветовой тон связан с такими показателями, как насыщенность цвета, которая не зависит от яркости и светлоты. Насыщенность цвета определяется крутизной спектрофотометрической кривой и характеризует степень отражения или пропускания света телом. С увеличением насыщенности яснее выражен цветовой тон.

Хроматические цвета отличаются по цветовому тону. Различают три основные спектральные зоны цветовых тонов: синюю – 490–400 нм, зеленую – 570–490 нм, красную 570–700 нм. Из этих цветовых тонов могут быть составлены другие цвета и оттенки спектров.

Цвет непрозрачного тела характеризуется количеством световых волн, максимально отраженных телом. На спектральной кривой вершина характеризует области максимального отражения световых волн соответствующего светового тона.

В соответствии с основным законом цветоведения, можно получить необходимые цветовые тона за счет смещения отдельных цветов. Цвета в спектре расположены в определенной последовательности со множеством переходных оттенков от красного до фиолетового.

Принято все цвета помещать в круг, где между красным и фиолетовым расположен пурпурный цвет. Цвета в круге принято считать основными. К основным цветам принято добавлять по три оттенка каждого цвета, в результате цветовой круг включает двадцать четыре тона. Цвета в круге в зависимости от удаленности друг от друга могут образовывать малые, средние и большие хроматические интервалы.

Большие интервалы включают цвета и оттенки в пределах $\frac{1}{4}$ круга, но не более $\frac{1}{2}$ (желтый и синий; желтый и фиолетовый; красный и голубой или синий). Средние интервалы включают цвета и оттенки в пределах $\frac{1}{8}$ круга, но не более $\frac{1}{4}$ (желтый и красный; фиолетовый и голубой). Малые интервалы включают цвета и оттенки в пределах $\frac{1}{8}$ круга (желтый и оранжевый; синий и фиолетовый) [13].

1.1.6 Количественное определение цветовых характеристик

Цветовые характеристики керамических материалов объемного окрашивания и глазурных покрытий формируется в результате селективного (избирательного) отражения света частицами пигмента. Для прозрачных веществ цвет определяется селективным пропусканием света. Зрительное восприятие света определяет цвет любого предмета, а сам цвет воспринимается в зависимости от интервала длин волн спектра. Однако зрительный аппарат не может определить сложный спектральный состав.

Современные инструментальные методы позволяют количественно определить цветовые характеристики веществ. В основу количественного определения цвета положена трехмерная система Международной комиссии по освещению (МКО), принятая в 1931 году и дополненная в 1964 году.

Путем аддитивного смешения трех основных цветов в системе можно получить зрительное восприятие любого цвета. Критериями в системе являются координаты цвета, с помощью которых можно количественно охарактеризовать тот или иной цвет. Координаты цвета X , Y и Z (количество трех основных цветов – красного, зеленого и синего) позволяют воспроизвести ощущение цвета визуально. В технике цвет может характеризоваться показателями X , Y , Z , а также в результате измерений с помощью колориметра или спектрометра. Для количественного измерения цвета МКО утвердил при стандартных источниках цвета – А, В, С [14]. Источником А является газонаполненная лампа накаливания с температурой накала 2848 К. Источники В и С приближаются к белому дневному свету с температурой накаливания 488 К и 650 К соответственно. Среднюю фазу дневного (солнечного) света принято обозначать через Д. На рисунке 1.3 показаны искомые значения координаты S , и доминирующая длина волны λ . Белый цвет находится в центре треугольника с равными коэффициентами $X=Y=Z=1/3$. Яркость цвета возрастает при удалении точки от центра. Все цвета, воспринимаемые зрительным аппаратом, изображаются точками, которые находятся на замкнутой кривой внутри треугольника (рис 1.3).

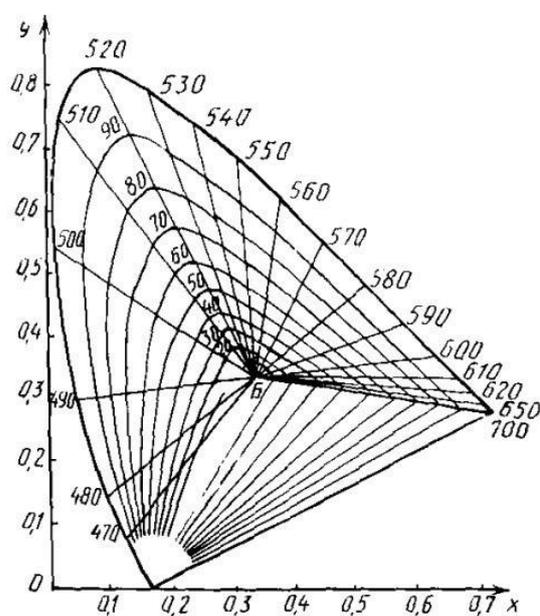


Рисунок 1.3 – Цветовой график

Цветовой тон или доминирующая длина волны монохроматического цветового стимула, определяется сложением белого и монохроматического цвета.

$$F = x'X + y'Y + z'Z \quad (1.5)$$

Где F – световой стимул, параметры x' , y' , z' – параметры определения координат цветности, X , Y , Z – точки основных цветов системы

Путем произведения энергетического распределения падающего света E_λ на спектральный коэффициент отражения β_λ определяют координаты монохроматического цвета на цветовом треугольнике:

$$X = K \int E_\lambda * \beta_\lambda * \bar{x}_\lambda * d\lambda; \quad (1.6)$$

$$Y = K \int E_\lambda * \beta_\lambda * \bar{y}_\lambda * d\lambda; \quad (1.7)$$

$$Z = K \int E_\lambda * \beta_\lambda * \bar{z}_\lambda * d\lambda; \quad (1.8)$$

Где $\bar{x}_\lambda, \bar{y}_\lambda, \bar{z}_\lambda$ – функции сложения трех основных цветов, длина волны которых λ . K – коэффициент пропорциональности.

В связи с тем, что аналитические зависимости параметров $E_\lambda, \beta_\lambda, \bar{x}_\lambda, \bar{y}_\lambda, \bar{z}_\lambda$ неизвестна, на практике используют выражения для их определения:

$$x' = \sum_{i=1}^m E_i * \beta_i * \bar{x}_i; \quad (1.9)$$

$$y' = \sum_{i=1}^m E_i * \beta_i * \bar{y}_i; \quad (1.10)$$

$$z' = \sum_{i=1}^m E_i * \beta_i * \bar{z}_i; \quad (1.11)$$

Параметры x' , y' , z' рассчитывают по кривым отражения в видимой области спектра (400–850 нм) через каждые 10 нм.

Координаты цветности принято определять по следующим выражениям:

$$x = x' / (x' + y' + z'); \quad (1.12)$$

$$y = y' / (x' + y' + z'); \quad (1.13)$$

$$z = z' / (x' + y' + z'). \quad (1.14)$$

Отличие светового стимула от ахроматического той же светлоты (или яркости) P характеризуется насыщенностью (или чистотой цвета) и рассчитывается по формуле:

$$P = \frac{x - x_d}{x_\lambda - x_d} = \frac{y - y_d}{y_\lambda - y_d} \quad (1.15)$$

где x_d, y_d – координаты источника цвета; x_λ, y_λ – координаты доминирующей длины волны; x, y – координаты стимула (цветности)

В заключение следует отметить, что спектр отражения зависит от многих факторов, основными из которых является коэффициент поглощения, размер зерен пигмента и длина волны [14].

1.2 Хромофорные свойства и спектральные характеристики оксидов марганца, железа и ванадия

1.2.1 Хромофорные свойства красящих оксидов

Хромофорные свойства марганца. Марганец характеризуется несколькими устойчивыми конфигурациями d^5, d^3, d^0 [15]. Степень окисления марганца может быть +2, +4, +5, +6 и +7. Соединения, где ионы марганца со степенью окисления +2, имеют слабо-розовую окраску, обусловленную двумя полосами поглощения с максимумами в фиолетовой и зеленой областях [16]. Наиболее яркую окраску имеют тетраэдрические комплексы, в которых комплексообразователь представлен ионом Mn^{2+} [17]. Для комплексных соединений Mn^{3+} характерна широкая полоса поглощения при длине волны 20000 см^{-1} с пурпурным цветом [18]. Образование ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} вызывает зеленый цвет марганецсодержащих соединений, а ионов Mn^{2+} оранжево-желтую окраску [17]. Комплексные ионы с более высокой степенью окисления (MnO_4) имеют две полосы поглощения при длинах волн 19000 и 32000 см^{-1} . Пурпурный цвет пигментам и стеклам придают MnO_4 и Mn_2O_3 , а также равновесие $Mn_2O_3 \rightleftharpoons MnO + \frac{1}{2} O_2$ [1]. От окружения ионами кислорода ионов Mn^{3+} зависит окрашивание материала. Так, например, тетраэдры $[SiO_4]$ и $[PO_4]$ оказывают разное воздействие на цвет иона марганца в зависимости от их поляризуемости окружающими ионами лития, натрия и калия. Цвет становится

коричневым при высокой концентрации ионов марганца. Максимум полосы поглощения лежит в пределах 470–520 нм [1].

Хромофорные свойства железа. В производстве керамических пигментов и силикатных красок железо является важнейшим хромофором. Ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} обладают различными красящими свойствами, что позволяет синтезировать железосодержащие пигменты различных цветовых оттенков. При изоморфном замещении железа магнием и алюминием палитра красок и пигментов существенно расширяется. В силикатных расплавах ионы Fe^{3+} замещают в структуре кристаллической решетки ионы кремния с образованием тетраэдрических групп.

При повышении основности силикатного расплава появление новых окрашивающих центров связывают с образованием ферритов [19]. В инфракрасной области спектра октаэдрический комплекс Fe^{2+} имеет полосы поглощения, расщепленные на два компонента. Энергетические уровни Fe^{2+} и Fe^{3+} в отличие от других элементов в основном состоянии не расщепляются. Для них характерен особый тип перехода электронов, что приводит к расщеплению энергетических уровней [1]. Соединения железа обладают разнообразием окраски, что связано как с образованием различных типов оптического поглощения комплексов, так и с dd переходами электронов и переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. С dd переходами связывают зеленую окраску Fe^{3+} , соответствующими красной, синей и фиолетовой областями спектра. Красная, коричневая и бурая окраска характерна для ионов Fe^{3+} в тетраэдрической координации. Бледно-зеленая окраска Fe^{2+} вызвана одним разрешенным переходом в кубическом, октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Спектры поглощения ионов Fe^{2+} находятся в красной и инфракрасной областях в пределах 9600–12300 см^{-1} [17]. В минералах, стеклах и керамических пигментах железо может одновременно находиться в двух степенях окисления. Находясь в двух спектрах окисления железо может окрашивать минералы как в синие, так и черные цвета. При термообработке свыше 1385 °С Fe_2O_3 переходит в Fe_3O_4 и соответственно цвет из коричневого переходит в оливково-зеленый, а затем в светло-зеленый.

Введение в состав Al_2O_3 придает пигменту яркую окраску; ZnO осветляет тон пигмента и делает еще более ярким; CaO придает пигменту серый тон. Коричневые цвета пигменту придает MnO . При этом образуется феррит-шпинель [20] кубической гранецентрированной упаковки O^{2+} , в пустотах которой расположены катионы [19]. Стабилизация кристаллической решетки феррит-шпинели происходит в результате компенсации электростатических сил отталкивания за счет катионов, находящихся в ее пустотах.

Хромофорные свойства соединений ванадия. Для ванадия характерны степени окисления от +2 до +5 и значения координационных чисел 46 [1]. Соединения VO имеет кристаллическую решетку типа NaCl с координационным числом 6 [15]. Соединение, содержащие V^{2+} могут окисляться до V^{3+} с изменением окраски от фиолетовой до зеленой. Кристаллическая решетка V_2O_3 аналогична структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Большинство октаэдрических комплексов, содержащих V^{3+} , в видимой области спектра имеют две полосы поглощения в интервале $24000\text{--}23000\text{ см}^{-1}$ и $16000\text{--}15000\text{ см}^{-1}$.

Частичный переход V^{3+} в V^{4+} происходит при термообработке в окислительных условиях с образованием VO^{2+} с характерной полосой поглощения 13000 см^{-1} . Окраска минералов и пигментов зависит от соотношения в их составе ионов V^{3+} и V^{2+} [21].

Зеленой окраской обладают аквакомплексы и кристаллогидраты, содержащие V^{4+} . Синие спектры поглощения VO_2 имеют максимумы при длине волны 13000 см^{-1} и в ультрафиолетовой области при длине волны 41700 см^{-1} .

Ионы V^{4+} менее стабильны по сравнению с ионами V^{5+} или V^{3+} и имея одинаковую степень окисления с ионами Si^{4+} и Zn^{4+} и могут замещать их в кристаллической решетке при синтезе керамических пигментов [22].

1.2.2 Спектральные характеристики пигментов на основе оксидов марганца железа и ванадия

В работе [23] рассмотрены спектральные характеристики калий-алюмоборатных стекол с нанокристаллами феррита марганца. В стеклах ионы железа находятся в двух валентных состояниях Fe(III) и Fe(II). Полосы поглощения трехвалентного железа находятся в фиолетовой (420 нм) и ультрафиолетовой (320 нм) областях спектра. Двухвалентные ионы железа имеют широкую область поглощения в ближней ИК-области спектра с максимумами поглощения 1100 нм и 1000 нм. Ионы марганца также могут находиться в стеклах в двух валентных состояниях Mn(III) и Mn(II). Ионы марганца Mn(III) имеют высокую силу осциллятора и являются сильнейшими красителями. Ионы марганца Mn(II) в видимой части спектра не имеют интенсивного поглощения.

Трехвалентные ионы марганца имеют широкую полосу поглощения с максимумом 520 нм. После термообработки калиевоалюмоборатного стекла с оксидами железа и марганца на спектрах поглощения обнаружен сдвиг коротковолновой границы поглощения в область 600–800 нм, что связано с образованием нанокристаллов $MnFe_2O_4$. С увеличением содержания оксидов марганца и железа в стеклах образуются кластеры феррита марганца [24].

В работе [25] были исследованы гиперспектры диффузного отражения в UV-VIS-NIR области (350–2500 нм) стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца (Mn_3O_4). Показано, что основная полоса с максимумом 350 нм в UV-диапазоне, широкий край которой смещается до 726 нм, принадлежит интенсивной полосе заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ [26]. Полоса 726–950 нм с максимумом при 880 нм и две слабые полосы с максимумами при 680 и 424 нм в диапазоне VIS-NIR-спектра соответствуют гематиту Fe_2O_3 [27].

В работах других авторов показано, что основная красящая примесь в составе стеновой керамики согласно данным UV-VIS-NIR-спектра поглощения соответствует желтовато-красной окраске гематита [28].

Цветовые характеристики стеновой керамики с содержанием 0,7; 1,3; 2,6; и 3,8 мас. % тетраоксида марганца (Mn_3O_4) представлены в двух колориметрических системах: CIEL*a*b* и Munshell. С увеличением содержания тетраоксида марганца в стеновой керамике уменьшается значение светлоты, однако при этом увеличивается значение красящей способности F_s . Авторами установлена прямая зависимость между координатами цветности a^* и b^* . Пропорционально содержанию Mn_3O_4 уменьшается значение a^*/b^* , однако увеличение красящей способности F_s и уменьшение светлоты L^* свидетельствует об образовании ахроматического красящего соединения [25].

В работе [29] были определены спектральные характеристики марганецсодержащего отхода ванадиевого производства. Установлено, что при термообработке при 700 °C в отходе образуется ванадат марганца вещество, обладающее сильной красящей способностью. Определены параметры красящей способности F_s и светлоты L^* .

Цветовые характеристики (цветовая палитра и коды цвета) новокузнецкого суглинка с содержанием 2, 5 и 10 мас. % отходов добычи марганцевых руд были установлены с аддитивной и шестнадцатеричной системами цветопередачи RGB. Код цвета в объемно окрашенной керамике определялся по аддитивной системе RGB в соответствии с численным значением интенсивности красного (R), зеленого (G) и синего (B) цветов. В результате сложения базовых цветовых уровней определялся результирующий HEX-код цвета [30].

Таким образом, пигменты на основе оксидов марганца, железа и ванадия имеют высокую силу окислителя и являются сильнейшими красителями для объемного окрашивания стеновой керамики.

1.3 Образование центров окраски в стеклах и стеклофазе

1.3.1 Механизмы образования центров окраски в стеклах

В стеновой керамике образование красящих центров или хромофорных кластеров может происходить в стеклофазе. Природа образования хромофорных кластеров в стеклофазе керамического черепка является идентичной образованию центров окраски в цветных стеклах.

В рамках разработанной автором [31] классификации цветных стекол, подчеркивается тот факт, что краситель, используемый в стекле, обладает возможностью либо формировать так называемые центры окраски (фазы), либо вовсе не образовывать их. В ситуации, когда такие центры окраски формируются, механизм окрашивания стекла обуславливается в первую очередь присутствием атомов, которые надежно связаны между собой посредством ковалентных или ионных типов химических связей, а также за счет процессов, связанных с образованием устойчивых групп молекул. К категории ионных красителей относят химические элементы, обладающие способностью существовать в одной или сразу нескольких степенях окисления, среди которых можно выделить такие как железо, марганец, вольфрам, молибден, церий, медь, рутений, палладий, хром, никель, кобальт, неодим, празеодим и эрбий. В свою очередь, группа молекулярных красителей представлена такими элементами, как сера, селен, и различные их соединения. Автор [31] в своих выводах акцентирует внимание на том, что конечный цветовой оттенок стекла определяется в первую очередь химическим составом субколлоидных кристаллов, задействованных в процессе, а не их физическими размерами. Тем не менее, стоит отметить, что это конкретное заключение, не находит полного подтверждения в результатах экспериментальных исследований, проведенных и опубликованных в работах [32, 33]. Переходя ко второму варианту, связанному с образованием центров окраски в стеклах, здесь речь идет о формировании как кристаллических, так и коллоидных фаз, что особенно характерно для таких примеров, как золотой рубин и медный рубин.

Природа центров окраски в стеклах связана с равновесием, существующим между ионной и молекулярной формами красителя, причем сам краситель в матрице может образовывать либо неразбавленный раствор, либо разбавленный. В зависимости от того, какой именно закон распределения красителя реализуется в объеме стекла, можно говорить о той или иной форме дисперсности частиц красителя, что подробно освещено в источнике [34].

При спектрофотометрическом анализе стекол установлено явление соответствия спектров поглощения по закону Бугера-Ламберта-Бера, что позволяет классифицировать центры окраски, как ионные или молекулярные. Интенсивность плоской монохроматической световой волны на выходе из пластины стекла, толщиной d описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \exp(-4\pi kcd/\lambda) \quad (1.16)$$

Где I_0 – интенсивность плоской монохроматической волны света на входе в окрашенное стекло; c – концентрация красителя; $4\pi k/\lambda$ – коэффициент поглощения при заданном показателе поглощения k на длине поглощения λ .

Для случая единичной пластины стекла толщиной d при числе светопоглощающих слоев $n=1$ при температуре наводки 750 °С, коэффициент диффузии частицы красителя подчиняется закону Эйнштейна-Стокса:

$$D = kT/6\pi r\eta \quad (1.17)$$

Где k – постоянная Больцмана; r – радиус диффундирующих частиц; η – вязкость.

Расчеты показали, что коэффициент диффузии и радиус частиц красителя в силикатном стекле состава (мас. %) SiO_2 – 78,0; ZnO – 8,0; B_2O_3 – 5,0; Na_2O – 8,0; SrO – 1,0 составило соответственно: $D = 0,463$ см²/с и $r = 0,252$ нм при длине волны 560 нм [34]. При замерах частиц красителя ~10 нм пропускание равно нулю, что соответствует эффекту глушения стекла [32].

1.3.2 Кинетика образования центров окраски в стеклах

Взаимодействие красителя с матрицей стекла принято рассматривать как кинетику гетерогенного взаимодействия дисперсных сред, сопровождающегося процессами стеклообразования [35]. В стеклах образуются квазикристаллические и кристаллические зародыши, окрашивающие матрицу стекла, которые можно рассматривать как образование «соединений» или «твердых растворов». Кинетику гетерогенного взаимодействия с образованием красящего центра может быть описана уравнением:

$$\alpha^m = 1 - e^{-k\tau} \quad (1.18)$$

где α – степень превращения исходных веществ в продуктах реакции;
 k – константа скорости процесса; τ – время; m – фактор гетерогенности.

Выражение (1.18) можно представить в виде:

$$\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) * n = -\frac{k}{m} \alpha^{(1-m)} \cdot (1 - \alpha^m) \quad (1.19)$$

В итоге скорость образования зародышей описывается выражением (1.20):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{k}{m} * \frac{d}{d\tau} - \alpha^{(1-m)} \cdot (1 - \alpha^m) \quad (1.20)$$

После интегрирования выражения (1.20) по a/a_0 и t/t_0 уравнение кинетики гетерогенных процессов имеет вид:

$$k\tau = -\frac{1}{\alpha^{(1-m)}} \cdot \ln\left(-\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) \quad (1.21)$$

В работе [34] при исследовании кинетики растворения красителя в расплаве были получены следующие параметры растворения MnO_2 : время 50% растворения при 1200 °С – 3,9 мин; энергия атомизации – 311 ккал/моль. Полученные результаты по кинетике окрашивания стекол близки к уравнениям топокинетических расчетов Б. Ф. Ерофеева и Н. Д. Соколовой [34]. Особенности синтеза и строения стекла представлены в работе [34].

1.3.3 Измерение цвета окрашенных стекол

Цвета в окрашенных стеклах образуются по:

- 1) субтрактивному синтезу;
- 2) аддитивному синтезу [35].

Субтрактивный синтез – это метод, при котором образование цвета происходит в результате избирательного поглощения части излучения из пучка, подающего на тело света. Данный вид синтеза наблюдается при последовательном прохождении светового потока через несколько различно окрашенных сред. Субтрактивный синтез лежит в основе современных методов трехцветной печати, цветной фотографии и кинематографии. По этому методу формируется цвет материала, окрашенных несколькими красителями. Применение триад красителей, цвет которых соответствует трем линейно независимым цветам в различных соотношениях, методом субтрактивного синтеза можно получить различные цвета. Наиболее приоритетным для синтеза пригодны вещества, соответствующие голубому, желтому и пурпурному цветам. Если эти цвета являются идеальными, то можно получить наиболее широкую гамму. Характерной особенностью спектров данных цветов является, то, что излучение каждой из трех зон спектра полностью пропускаются (светопропускание $\tau=100$) или полностью поглощаются (светопропускание $\tau=0$). Если получены спектральные характеристики составляющих цветов (кривые спектрального пропускания красителей) и известен спектральный состав падающего на тело света, то можно получить результирующий цвет. Путем перемножения значений интенсивности излучения источника излучения на коэффициенты пропускания составляющих цветов при одних и тех же значениях длин волн строят результирующую кривую и определяют спектральный состав результирующего цвета. В зависимости от длины волны монохроматические лучи вызывают ощущение различных цветов. Например, монохроматические лучи с длиной волн 620–590 нм воспринимаются как

оранжевые. Сложные хроматические цвета характеризуются различными длинами волн.

Цвет – это характеристика светового стимула, создающего определенное зрительное ощущение. Хроматический цвет с точки зрения зрительного ощущения является трехмерной величиной, который характеризуется цветовым тоном, светлой и чистотой.

Цветовой тон – это качество хроматического цвета, в отношении которого его можно приравнять к одному из спектральных цветов. Сложные хроматические цвета характеризуются «цветовым тоном» несмотря на наличие в спектре такого цвета множества монохроматических лучей, сложный по составу цвет воспринимается как определенный цветовой стимул, т. е. как фиолетовый, красный и т. д.

Цветовой тон пурпурных цветов, для которых характерны монохроматические цвета в спектре отсутствуют и выражается через длину волны дополнительных к ним цветов.

Дополнительными называются такие два цвета, смещение которых в определенной пропорции приводит к получению ахроматического цвета. Числовые значения цветового тона пурпурных цветов при числовом значении ставится дополнительный штрих или буква «д». Например, $\lambda=550'=500(\text{д})$.

Чистота – это колориметрическая величина, описывающая степень проявления цветового тона в цвете. Определение чистоты цвета вытекает из схемы синтеза цвета, согласно которой любой сложный цвет может быть получен путем смешения определенного монохроматического излучения с белым цветом. Чистота цвета определяется как отношение яркости монохроматического излучения к общей яркости цвета:

$$P = \frac{B_{\lambda}}{B_{\lambda} + B_{\omega}} \cdot 100\% \quad (1.22)$$

Где B_{λ} – яркость монохроматического цвета; B_{ω} – яркость белого цвета.

Светлота цвета – это величина, характеризующая воспринимаемую глазом яркость потока света, отраженного или пропущенного цветовым телом по отношению к падающему потоку света.

Наряду с названными выше тремя величинами, характеризующие хроматические цвета на основе международной системы измерения цвета, принятой в 1931 году, определяются тремя координатами цвета и светлотой. Международная система измерения цвета базируется на первом законе оптического смещения цветов, установленном в середине XIX в. Грассманом: любой цвет может быть выражен через три линейно независимых цвета [35].

Основные положения Международной комиссии по освещению изложены в соответствующем разделе диссертации.

1.4 Объемное окрашивание стеновой керамики

1.4.1 Пигменты черного и коричневого цветов

Рассмотрим черные пигменты, используемые в настоящее время в отечественной промышленности. В настоящее время производители керамических пигментов не раскрывают конкретные составы, и лишь в отдельных случаях указывают оксидный состав. Однако, как показывает практика для конкретного типа глины проводится подбор дозировки и температурно-временных параметров обжига. Обобщенные сведения в данной области были опубликованы в 1950–1960 годах в трудах Мартынова М. А. и Визир В. А. [36, 37].

Клинкерный кирпич темных цветов в рекламных проспектах производителей имеет следующую линейку цветов и оттенков: «черный», «металлик», «графитовый», «шоколад», «темно-коричневый» и др. В соответствии с международной системой цветов RAL установлены следующие виды черного цвета: графитово-черные цвета различных оттенков: черно-синий; черно-оливковый; черно-коричневый; черно-серый.

Следует отметить, что принципиальных изменений в составах черных пигментов не произошло, так составы отрабатывались многими десятилетиями, а сама технология окрашивания уходит корнями в глубокую древность [36, 38, 39].

В состав пигментов черного цвета могут входить оксиды марганца, железа, кобальта, хрома и меди. Оксиды кобальта и меди в связи с их высокой стоимостью для объемного окрашивания стеновой керамики не используются. Оксид хрома можно рассматривать в составе черного пигмента как составляющий компонент: магнезитохромит ($MgCr_2O_4$) и хромит ($FeCr_2O_4$). Для объемного окрашивания стеновой керамики по мнению авторов перспективными являются соединения марганца и железа [40]. По строению кристаллической решетки керамические пигменты выделяют шпинельного и гранатного типа, на основе минералов муллита, авгита, форстерита, веллимита, кордиерита, циркона, цельзиана, сфена, и др. материалов [1, 41]. На основе изучения значительного объема литературных источников и собственных исследований авторы пришли к выводу, что для объемного окрашивания в черный цвет керамики предпочтительно использовать соединения шпинельного типа [40]. На окраску кристаллических тел оказывает влияние структура кристаллической решетки, ее симметрия и типы связей [42].

В группу минералов общей формулой $RO \cdot R_2O_3$ входят шпинели или шпинелиды. В качестве RO могут выступать оксиды марганца, железа, магния, стронция, бария, цинка, меди и др. В качестве R_2O_3 выступают оксиды марганца, железа, алюминия, хрома. В зависимости от примесных элементов, таких как Fe, Zn, Ti, Mn, Ca классическая шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$), может быть розовых, красных, голубых, зеленых, фиолетовых и желтых цветов [40]. С позиции экономической предпочтительными окрашивающими соединениями для объемного окрашивания керамического кирпича является галаксит ($MnO \cdot Al_2O_3$); герцинит ($FeO \cdot Al_2O_3$), железомарганцевая шпинель ($MnO \cdot Fe_2O_3$) и железистая шпинель ($FeO \cdot Fe_2O_3$) [40]. Титанистый железняк ($FeO \cdot TiO_2$), он же минерал ильменит, в составе стеновой керамики существенно «усиливает» черную окраску. Однако в РФ месторождения красножгущихся глин с высоким содержанием титана встречаются редко, а введение в состав ильменита экономически не целесообразно.

Рассмотрим коричневые пигменты, используемые в отечественной промышленности. Сырьевым минералом для производства стеновой керамики являются красножгущиеся глины различного минералогического состава с высоким содержанием оксидов железа. Оксид железа, в частности гематит, в составе глин является естественным пигментом.

Для получения пигментов коричневого цвета используют оксиды железа, марганца, титана, никеля, меди и вольфрама. Путем регулирования соотношения оксидов можно регулировать цвет пигмента. Например, различные смеси оксидов хрома и меди позволяют получить пигменты как темно-зеленого цвета, так и коричневого цветов.

Для производства пигментов коричневого цвета основным сырьевым материалом служит оксид железа. Цвет пигмента определяется степенью окисления ионов железа. При термической обработке Fe_3O_4 в окислительной среде переходит в γ - Fe_2O_3 при температуре $449\text{ }^\circ\text{C}$ [43]. Модификация γ - Fe_2O_3 придает пигменту красный или коричневый цвет. Если в процессе обжига образуется Fe_3O_4 , то пигмент приобретает темно-коричневый или черный цвет [44]. Традиционно пигменты коричневого цвета синтезируют на основе системы Fe_2O_3 - ZnO - Cr_2O_3 . В состав такого пигмента входят следующие компоненты: Fe_2O_3 – 0,8–0,9 моль; ZnO – 12 моль; Cr_2O_3 – 0,8–0,9 моль [37]. Пигменты имеют шпинелевидную структуру, причем оксид хрома стабилизирует окраску пигмента. Если в состав пигмента дополнительно вводят 10% Sb_2O_3 , то в сочетании с хромитом железа пигмент приобретает желто-коричневые оттенки. Оксид свинца в сочетании с хромитом железа придает пигменту красно-коричневый оттенок [1]. Коричневую окраску пигменту придают оксиды марганца. При нагревании MnO_2 переходит в Mn_3O_4 , а затем в Mn_2O_3 и MnO . Оксиды алюминия (Al_2O_3) и олова (SnO) стабилизируют окраску марганецсодержащих пигментов. В системе SiO_2 - CaO - TiO_2 при замене диоксида титана на оксид железа в присутствии Cr_2O_3 образуется пигмент коричневого цвета. В случае замены оксида титана на диоксид марганца пигмент приобретает светло-коричневые тона. Введение в состав пигмента Cr_2O_3 приводит к образованию черно-коричневого цвета.

Следует остановиться на роли оксидов железа в составе красножгущихся глин. Окраска стеновой керамики с большим содержанием оксидов железа при ее термообработке в окислительных условиях связана прежде всего с образованием гематита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), октаэдрами (Fe^{+3}O_6) в структуре метакаолинита и анионами (Fe^{+3}O_4) в тетраэдрической форме в стеклофазе [45]. Если в состав исходной шихты вводить оксид марганца, то при обжиге в окислительных условиях происходит взаимодействие оксидов железа и марганца. В керамике в зависимости от концентрации оксида марганца возможно образование трех различных соединений. Гематит, который формируется из стеклофазы при обжиге керамики, может поглощать до 10% марганца без изменения свойств структуры. Таким образом при низком содержании в керамическом черепке оксида марганца образуется только гематит, который окрашивает стеновую керамику в красно-коричневые цвета. При увеличении в составе исходных шихт оксида марганца в процессе термообработки стеновой керамики образуется сложный оксид из группы феррошпинелей – яkobсит, который окрашивает материал в черные цвета. При повышенном содержании в исходных шихтах оксидов марганца в стеновой керамике помимо яkobсита, образуется биксбиит ($\text{Mn, Fe}_2\text{O}_3$).

Таким образом, темная окраска с керамики после термообработки в окислительных условиях с высоким содержанием оксидов марганца и железа обусловлена наличием пигмента черного цвета – яkobсита. В восстановительных условиях при обжиге глин с большим содержанием оксидов железа образуется черный пигмент – магнетит [46].

1.4.2 Пигменты на основе техногенных отходов промышленности

В настоящее время разработан ряд технологий получения железосодержащих пигментов, где в качестве исходного сырья используются смеси природного минерального сырья и отходы металлургического производства [47].

Для получения железосодержащего пигмента коричневого цвета была использована пыль мартеновского и электросталеплавильного цехов. Технология предусматривала гидротермальную обработку сырья с последующей отмывкой готовой продукции и термической обработкой [48].

Железосодержащий пигмент был получен из отходов водоочистки с содержанием железа не менее 42% [49]. Разработана технология получения железосодержащего пигмента, включающая оксиды железа, марганца, кремния, алюминия, натрия, калия, кальция и цинка [50]. Технология железосодержащего пигмента предусматривает использование в качестве сырья шлама газоочистки конверторного производства и предусматривает предварительное отделение фракции до 10 мкм, ее обезвоживание при температуре 70–110 °С до влажности не более 5% и последующего измельчения до размера частиц не более 300 мкм [51].

Для получения коричневого оттенка использовали пыль газоочистки металлургического производства следующего химического состава (мас. %): Fe_2O_3 – 75; CaO – 9,5; SiO_2 – 5,5; MnO – 5,0; C – 1,0; S – 0,02; Al_2O_3 – 0,6 [48].

При термообработке при 500 °С пигмент приобретал цвет коричневый марс, при термообработке при 700 °С – умбра натуральная, при термообработке при 900 °С – гематит холодный, а при 950 °С – умбра жженая. После измельчения в роторно-вихревой мельнице отбирали фракцию менее 45 мкм [52].

Пигмент черного цвета, содержащий ванадат марганца ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) получали путем предварительного измельчения боя санитарно-строительной керамики, последующего усреднения с отходом ванадиевого производства при соотношении 1:3 весовых частей, гранулирования с размером гранул 5-9 мм и проводили термообработку в плазменном реакторе с мощностью работы 24 кВт [53].

Отход ванадиевого производства имел в своем составе оксиды марганца и ванадия, необходимые для образования ванадата марганца (мас. %): CaO – 36,93; SO_3 – 33,02; Mn_2O_3 – 17,39; MgO – 5,03; SiO_2 – 3,22; V_2O_5 – 2,81; Al_2O_3 – 0,41; п.п.п. – 1,19 [53]. Пигмент черного цвета был получен при термообработке при 600 °С в течение 2 часов отхода ванадиевого производства с образованием основной красящей фазы $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [54].

Отходы обогащения железистых кварцитов КМА содержат в своем составе оксиды двух и трехвалентного железа и могут быть использованы для объемного окрашивания стеновой керамики [43, 44]. Пигмент черного цвета был получен путем термообработки смеси при 820 °С отходов ванадиевого производства и отходов обогащения железистых кварцитов КМА при соотношении 1:(4,3–4,4) с получением основной красящей фазы якобсита $MnFe_2O_4$ [55].

В работе [56] рассмотрена возможность использования марганецсодержащего отхода ванадиевого производства в качестве пигмента.

Отход ванадиевого производства рекомендуется использовать для объемного окрашивания стеновой керамики [57]. Особенности марганецсодержащей стеновой керамики рассмотрены в работах [58, 59, 60].

Следует заключить, что техногенные отходы промышленности являются ценным сырьевым материалов и могут использоваться в качестве пигментов для объемного окрашивания стеновой керамики.

1.4.3 Использование техногенных отходов промышленности для объемного окрашивания стеновой керамики

При строительстве зданий и сооружений новые подходы к оформлению их фасадов требует повышение эстетико-потребительских свойств стеновой керамики, в том числе и расширения цветовой гаммы [61, 62].

Технология пигментов предусматривает их высокотемпературный синтез, использование дорогостоящих и дефицитных сырьевых материалов, является энергозатратной и длительной во времени [63]. Для объемного окрашивания керамического кирпича важным является наличие в исходном сырье соединений, способных образовывать кристаллические структуры в процессе обжига [64, 65].

Одной из причин, затрудняющих внедрение техногенных отходов промышленности, является непостоянство их свойств и состава, а также

недостаточная изученность физико-химических процессов, протекающих при обжиге стеновой керамики [66, 67].

В работе [30] приведены результаты исследований объемного окрашивания новокузнецкого суглинка отходами добычи марганцевых руд, содержащих в своем составе 24,5–29,2 мас. % MnO_2 .

Содержание в керамической массе отхода марганцевых руд варьировали от 2 до 10%. Как показали исследования, увеличение в шихте отхода марганцевой руды свыше 10% нецелесообразно [67].

Перед введением в шихту отходы марганцевых руд измельчали до тонины помола 0,1–0,2 мм. При термообработке при 1000 °С керамика приобретала различные оттенки красно-коричневой области спектра. Заметное изменение окраски наблюдалось при введении в шихту 10% отходов марганцевых руд.

На равномерность цветовой окраски стеновой керамики влияет степень усреднения красящего компонента в шихте. Так, при недостаточно тщательном перемешивании пресс-порошка, содержащего 10% отхода марганцевых руд, приводит к неравномерной окраске с муаровым разводом на поверхности [68].

Технология полусухого или пластического формования не оказывает принципиального влияния на цветовые характеристики стеновой керамики объемного окрашивания отходами марганцевых руд [30]. При введении 10% отходов марганцевых руд в новокузнецкий суглинок прочность на сжатие возрастает с 33,9 МПа до 38,6 МПа, а плотность возрастает с 1895 до 1962 $кг/м^3$ [69].

В работах [70] представлена плазменная печь, позволяющая переплавлять тугоплавкие силикатные материалы. Техногенные отходы промышленности вводят в составы шихт для стеклокремнезита [71, 72].

1.4.4 Опыт использования пигментов черного цвета для окрашивания стеновой керамики

В настоящее время в РФ на предприятиях керамической промышленности большое внимание уделяется объемному окрашиванию стеновой керамики. Это прежде всего связано с реализацией концепции современного дизайна зданий и интерьеров помещений, которая предусматривает необходимость применения окрашенного лицевого кирпича [73].

Многообразие форм лицевого кирпича и его цветовой палитры вызвано повышенным спросом в строительной индустрии РФ. Современный лицевой кирпич отличается от традиционного сочетанием разнообразных оттенков и тонов, неоднородностью фактуры лицевого слоя и различными декоративными эффектами [74].

Первый опыт использования марганцевых руд для объемного окрашивания стеновой керамики был опубликован в 1975 году в работах Альперовича И. А. [75].

В работе представлены химические составы пигментов французского, голландского, грузинского и отечественного «Русский марганец». В работе отмечено, что в условиях Гжельского кирпичного завода был освоен выпуск стеновой керамики как с добавлением французского пигмента в качестве 6%, так и отечественного аналога в количестве 9%, получившего торговую марку «Русский марганец». Содержание оксида марганца в пигменте «Русский марганец» составляет 30–40%.

При использовании французского пигмента температура обжига составляла 960 °С, а отечественного аналога «Русский марганец» – 1020 °С.

В колористической системе CIEL*a*b* было определено, что при значении L свыше 80 стеновая керамика имеет соломенный цвет, а при значении L не более 60 – терракотовый [75].

При введении в состав керамической массы в количестве 6% французского пигмента, голландского пигмента, грузинского пигмента, параметр L составляет

соответственно 38,02; 39,19; 40,67; а стеновая керамика имеет соответственно насыщенный черный цвет, черный цвет с коричневым оттенком и темно-серый цвет. При введении 9% в сырьевую смесь пигмента «Русский марганец» удалось добиться темных оттенков [75].

Значительное влияние на цвет керамических материалов оказывает исходный химико-минералогический состав глин [76].

Существенно повысились требования к эксплуатационным и эстетико-потребительским свойствам лицевого кирпича, включая требования к его окраске. В этой связи важную роль играют красящие примеси в составе сырьевых материалов [46]. Цветовые характеристики стеновой керамики могут меняться от темно-красного, красно-коричневого, вплоть до серых и черных оттенков. На цветовые характеристики оказывает влияние условия обжига [45].

Количество и состав окрашивающих добавок также является важным фактором, оказывающим влияние на цветовые характеристики стеновой керамики [77].

Для объемного окрашивания керамики разработана специальная технология окрашивания [78].

В работе [79] рассмотрены вопросы освоения производства лицевого кирпича объемного окрашивания и использованием соединений марганца.

В последние годы в архитектурную моду современного жилищного строительства вошел кирпич черного цвета, который в сочетании с кирпичами различных цветовых окрасок позволяет привлекать к себе внимание и выделяться из общего облика архитектурной среды. На международном уровне лидером можно признать немецкую фирму «Klinkerwerke Muhr», которая выпускает одну из самых «черных» видов продукции. Количество пигментов для получения насыщенного черного цвета в составе керамических масс лежит в пределах 24%. Однако их высокая стоимость снижает экономическую эффективность производства и конкурентоспособность продукции [45].

В связи с высокой стоимостью керамических пигментов перспективным направлением объемного окрашивания керамических масс является синтез

пигментов в процессе обжига техногенных отходов промышленности, которые находятся в исходной сырьевой смеси [80, 81, 82, 83].

При введении в состав Гжельской глины 7,5% тетраоксида марганца (Mn_3O_4) образуются из твердой фазы хромофорные кластеры размером 50–70 мкм [83]. Черный цвет стеновой керамики также может быть обусловлен присутствием в ней ванадата марганца $Mn_2V_2O_7$, который образуется при термической обработке марганецсодержащего отхода ванадиевого производства [82].

Стеновая керамика с отходами ванадиевого производства в зависимости от количества вводимого отхода изменяла цвет от светло-коричневого до насыщенного черного [81].

В колористической системе CIEL*a*b* значение L для стеновой керамики, содержащей 10% марганецсодержащего отхода ванадиевого производства, составило 38,7. Снижение содержания отхода в составе стеновой керамики с 10% до 7,5% приводило к изменению цвета с черного до темно-коричневого, а значение L изменялось до 41.9 [81].

В работе [40] установлено, что хромофорные кластеры размером 20–40 мкм резко повышают поглощение световых лучей, а размеры между кластерами лежат в пределах 150–250 мкм. В таблице 1.1 представлен усредненный состав хромофорных кластеров на основе феррита марганца.

Таблица 1.1 – Усредненный оксидный состав хромофорных кластеров на основе феррита марганца

Массовое содержание, %							
Fe_2O_3	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O
59–61	25–27	68	23	12	12	0,2–0,4	0,5–1,0

Титанистый железняк ($FeO \cdot TiO_2$) или минерал ильменит может быть отнесен к пигментам, окрашивающим керамику в оттенки черных цветов. Для глин с

повышенным содержанием оксида титана данное направление объемного окрашивания керамики является перспективным [40].

Следует особо отметить, что для получения насыщенного черного цвета обязательным фактором является наличие стеклофазы, обеспечивающей рассредоточение оксидов и феррита марганца в стеновой керамике [40].

1.4.5 Образование яkobсита при термической обработке силикатных материалов

Устойчивый черный цвет в силикатных материалах обусловлен наличием яkobсита соединения шпинельного типа ($MnFe_2O_4$). Данный пигмент образуется в окислительных условиях керамических масс. Еще в керамике этрусков было обнаружено наличие черного пигмента, содержащего марганец и железо. С использованием рентгенофлуоресцентного анализа было установлено, что марганец и железо присутствуют почти в равных пропорциях [83]. В образцах были идентифицированы такие кристаллические фазы, как биксбиит, гематит и яkobсит. В отличие от черного пигмента, образующегося при восстановительном обжиге железа и глины, идентифицированный в керамике при окислительном обжиге состав черного пигмента значительно отличался [83].

В исходных сырьевых материалах марганец присутствует в виде пиролюзита (MnO_2), а железо – в виде гидроксидов или гематита. При обжиге керамических масс в интервале температур 950–1100 °С в окислительных условиях образуется яkobсит. Пиролюзит переходит в биксбиит при 450 °С, а затем последний соединяясь с оксидом железа образует яkobсит по механизму (рисунок 1.4).

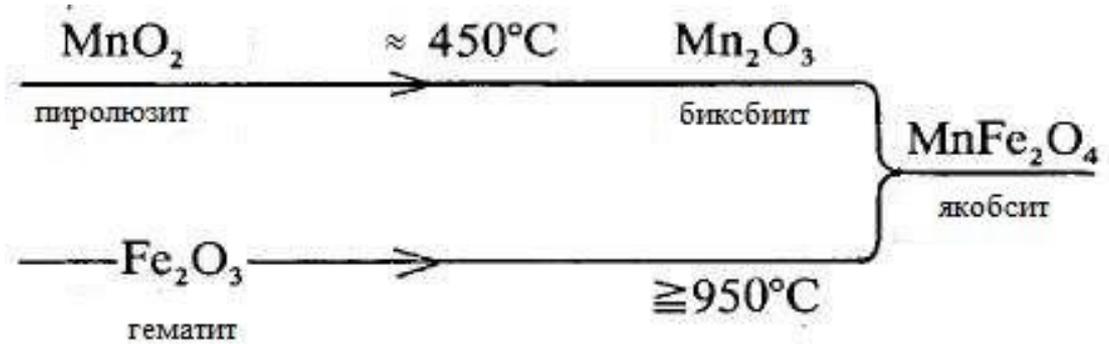


Рисунок 1.4 – Схема образования якобсита

Однако, конечный фазовый состав пигмента зависит от соотношения марганец-железо и температуры обжига (рисунок 1.5).

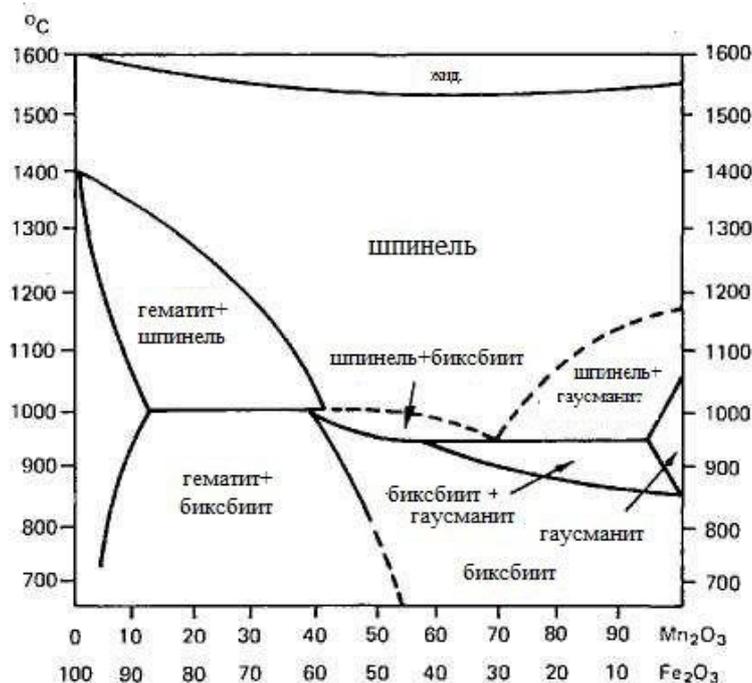


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$

Для синтеза пигмента черного цвета использовали различные смеси порошков Fe_2O_3 и Mn_2O_3 с добавлением 10% глинистого порошка. Термообработку производили при различных температурах от 700 °C до 1100 °C. При обжиге до 900 °C не было видимого изменения цвета. При достижении 1000 °C образец

приобретал черный цвет, интенсивность которого незначительно увеличивалась при нагревании до 1100 °С. До 900 °С на дифрактограммах наблюдались линии гематита и биксбиита. При 1000 °С на дифрактограммах наблюдались четкие линии якобсита и следы гематита и биксбиита.

Авторами [40] исследовалось образование фаз якобсита при варьировании весовых отношений Fe и Mn от 30% до 70%. В синтезированных образцах были идентифицированы следующие фазы: гематит, биксбиит и якобит. Также было отмечено незначительное количество кварца (SiO_2) и кальцита (CaCO_3).

При доле марганца около 10% дифрактограммы показывают только структуру гематита, поскольку гематит может поглощать до 10% марганца без изменения своей структуры. Большой ион марганца расширяет решетку гематита и вызывает на порошковой дифрактограмме более высокие значения «d» [84].

При высоком содержании Mn при термообработке на порошковых дифрактограммах помимо якобсита могут присутствовать линии биксбиита и гаусманита [84].

Таким образом можно заключить, что лимитирующей стадией синтеза якобсита при спекании керамических масс в интервале температур 950–1100 °С является диффузия марганца в структуру гематита.

Якобит может образовываться из жидкой фазы по механизму зародышеобразования. В этой связи значительный интерес представляют результаты исследований по синтезу стекол, содержащих ионы железа и марганца [85, 86]. В данных работах были изучены фазовые превращения парамагнитных включений в зависимости от изолированных ионов Fe^{+3} и Mn^{+2} до нанокристаллов MnFe_2O_4 в стеклах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.

При высоких концентрациях парамагнитных оксидов и шихте (не более 30 мас. %) стекло теряет прозрачность в видимом диапазоне [87, 88, 89].

В работе [23] были синтезированы стекла системы $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ с содержанием Fe_2O_3 и MnO_3 по 3 и 2 вес.% соответственно. Было установлено, что формирование нанокристаллической фазы феррита марганца MnFe_2O_4 происходит в процессе термообработки при 550 °С с выдержкой 2 часа. Максимальный рост

зародышей кристаллизации феррита марганца был отмечен при 490 °С. Было установлено, что средний размер нанокристаллов составил 18 нм. Полученное калий-алюмо-боратное стекло в ближнем инфракрасном диапазоне прозрачно, однако в видимом и ультрафиолетовом диапазоне имеют высокое поглощение за счет наноструктурированного феррита марганца состава $MnFe_2O_4$.

При введении в глину гжельского месторождения тетраоксида марганца в количестве от 3 до 7 мас. % керамика приобретает насыщенный черный цвет. Методом РФА установлено, что в результате термообработки фазовый состав хромофорных кластеров представлен якобитом нестехиометрического состава [25, 83].

1.4.6 Особенности строения и свойства мусковитовых глин

Идеальный мусковит может содержать 10–11% оксида калия, а его свежий скол содержит в среднем $4,2 \cdot 10^{14}$ катионов калия [90].

Термин «иллит» (гидрослюда, Glimmenton) предложен Гриммом для слюдистых минералов, содержащих около 6% K_2O [91]. В мусковитовых глинах каолинит встречается реже, чем в других типах глин. Гидрослюды выступают главным глинистым минералом большинства глин, и как минералы распространены в глинах повсеместно. Они относятся к двум типам – диоктаэдрическим и триоктаэдрическим. Особенностью гидрослюд является то, что часть ионов кремния замещена ионами алюминия, а часть ионов алюминия замещена ионами железа. Энергетический баланс выравнивают ионы калия, расположенные между пакетами. Структура гидрослюд очень близка к структуре слюд. В частности, мусковит является диоктаэдрической слюдой, в которой октаэдры организованы ионами алюминия.

Мусковитовые глины в своем составе имеют значительное количество оксидов железа. Их использование в керамике весьма значительно, в частности в

стенной керамике. Эти глины легкоплавки, с интервалом спекания 100–150 °С, средней пластичности с огнеупорностью 1100–1150 °С [90].

Для гидрослюдистых глин характерны три эндотермических эффекта: при 100–170 °С удаляется гигроскопическая влага и межпакетная вода; при 500–600 °С удаляется внутрпакетная вода; при 840–905 °С идет разрушение кристаллической решетки [92].

В мусковитовых глинах наблюдается раннее спекание за счет образования жидкой фазы за счет соединения калия, железа и магния. Уже после дегидратации при 600 °С в области 700 °С появляется жидкая фаза. Однако вплоть до 1000 °С образования новых кристаллических фаз не наблюдается. При 1100 °С образуются магнезиальная и железистая шпинели. В интервале 1150–1200 °С обнаружено образование муллита [90, 93]. Гидромусковит имеет следующий состав: $K_2O \cdot MgO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ [94, 95].

Наибольшее распространение мусковитовые глины в Российской Федерации имеют в Московской области и в ряде прилежащих к ней областей. Для производства стеновой керамики мусковитовые глины находят широкое применение.

На ОАО «Гжельский кирпичный завод» (Московская область, Раменский район, поселок Гжель) производится выпуск лицевого кирпича. В состав кирпичной массы входит гжельская мусковитовая глина с добавлением 10% кварцевого песка и сверх 100% для объемного окрашивания использовался тетраоксид марганца производства Франция в количестве 0,7; 1,3; 2,6 и 3,8%. Кирпич обжигался при 960 °С в течение 50 часов, включая стадию охлаждения [25].

Рентгенофазовый анализ гжельской глины показал, что в ее составе помимо мусковита имеются примесные глинистые минералы, такие как каолинит и нонтронит. Дифференциально-термический анализ глины гжельского месторождения, проведенный при скоростях нагрева 5 и 10 °С/мин, позволил установить закономерности процессов дегидратации глинистых минералов и получить уравнения, описывающие смещение эндотермических эффектов с

увеличением скорости нагрева в область высоких температур, что не противоречит ранее проведенным исследованиям [82, 96].

В РФ глины, содержащие Ca_2SO_4 и MgSO_4 , используются для производства стеновой керамики. Например, глины Астраханской области используются не только для производства стеновой керамики, но и гончарных изделий. Глины могут содержать, как и техногенные отходы, так и сульфаты [97].

При термической обработке при $449\text{ }^\circ\text{C}$ магнетит переходит в гематит ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$), который является хромофором и может служить для объемного окрашивания стеновой керамики [43].

Отход ванадиевого производства имеет в своем составе в качестве основного компонента полуводный гипс [102]. При термической обработке полуводный гипс в атмосфере, не насыщенной водяными парами при $170\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$, переходит в обезвоженный $\beta\text{-Ca}_2\text{SO}_4$. В атмосфере насыщенного водяного пара или в жидких средах $\alpha\text{-Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при $200\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$ переходят в обезвоженный полугидрат.

В районе $450\text{ }^\circ\text{C}$ α и β -фазы переходят в нерастворимый ангидрит. В интервале температур $750\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ существуют две фазы: Ca_2SO_4 и CaO [29, 109].

1.5 Плазмохимическое модифицирование силикатных материалов

В отличие от традиционных источников энергии низкотемпературная плазма за счет высоких температур плазменной струи позволяет разработать эффективные высокопроизводительные технологии и создавать конкурентоспособную продукцию [99]. Из природных высококремнеземистых материалов плазменным методом получен нанопорошок оксида кремния [99, 100]. Электродуговые и электроплазменные устройства весьма эффективны для переработки силикатсодержащих отходов [101]. С использованием термической плазмы были получены стеклокристаллические материалы прочностью при сжатии 530 МПа и плотностью 2700 кг/м^3 [102].

В работе [103] рассмотрены перспективы использования плазменных технологий в области переработки техногенных отходов для производства строительных материалов с высокими эксплуатационными показателями.

Синтез анортита для получения керамики на его основе был произведен при оптимальных параметрах плазмохимического синтеза: сила тока 100 А, напряжение 110 В, расход плазмообразующего газа 14 л/мин, время обработки 25 – 30 с [104]. Техногенные отходы, в частности золошлаковые отходы представляют собой серьезные экологические и экономические проблемы из-за их значительного накопления во всем мире. Это требует их переработки, утилизации и использования в различных отраслях промышленности, в частности в строительной индустрии [105, 106, 107]. Разработана эффективная энергосберегающая плазменная технология стекломикрошариков на основе отходов обогащения железистых кварцитов КМА [108]. За счет значительного количества в отходах оксидов железа стекломикрошарики имеют насыщенный черный цвет. В качестве красящего компонента для плазменного глазурования стеновой керамики были использованы отходы санитарно-строительной керамики, отходы керамзитового производства и отходы обогащения железистых кварцитов КМА [108, 109]. Перспективы использования отходов обогащения железистых кварцитов КМА и отходов ванадиевого производства рассмотрены в работах [43, 111]. Установлено, что отход ванадиевого производства содержит более 17% Mn_2O_3 и 2,8% V_2O_5 , которые при термообработке могут образовывать хромофорные кластеры и использоваться для объемного окрашивания стеновой керамики [111].

На основе техногенных отходов промышленности разработаны вспенивающиеся краски для декорирования силикатных материалов [111].

Для эффективного и высокопроизводительного плавления силикатных материалов и техногенных отходов промышленности разработаны плазменная тигельная печь и печь с гарнисажным слоем керамики [70, 113].

Техногенные отходы промышленности использовались в шихтах для получения марблита черного цвета [114, 115, 116].

Плазменные технологии используются для получения защитно-декоративных покрытий на листовых стеклах [117], блочного пеностекла [118], для утилизации стеклянных бытовых отходов [119], модифицирования композиционных облицовочных материалов [120, 121], отходы обогащения железистых кварцитов КМА применяются для плазменного синтеза облицовочных материалов [121].

Разработана плазменная технология обработки технологических отходов промышленности для получения железосодержащего пигмента для керамики [122].

1.6 Выводы

1. При термической обработке смеси оксидов марганца и железа при 900 °С было выявлено изменение цвета керамических черепков, а на дифрактограммах наблюдалось наличие только гематита и биксбиита. При термообработке до 900 °С не было выявлено изменения цвета серо-красной смеси оксидов железа и марганца.

2. Показано, что при термообработке смеси порошков оксидов марганца и железа при достижении 1000 °С керамический черепок приобретает черный цвет, причем, при увеличении температуры выше 1100 °С интенсивность окрашивания увеличивается **незначительно**.

3. На основе экспериментальных исследований установлено, что оптимальная температура обжига керамических масс, содержащих смеси оксидов железа и марганца, для получения пигмента черного цвета состава якобсита, должна лежать в пределах 950–1100 °С.

4. Образование якобсита из смеси оксидов железа и марганца происходит по диффузионному механизму с протеканием твердофазных реакций.

5. Лимитирующей стадией образования феррита марганца состава $MnFe_2O_4$ в марганецсодержащих стеклах является процесс образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов. Процесс зарождения начинается с

490 °С, а при 550 °С образуются нанокристаллы феррита марганца размером около 18 нм. Поскольку краситель в стеклах может образовывать или не образовывать собственные фазы, а центры окраски в керамике образуются в ее стеклофазе, окрашивание последней происходит не только с образованием хромофорных кластеров размером 20–40 нм, но и атомами с несколькими степенями окисления, связанными ковалентной или ионной связью. Процесс взаимодействия красителя со стеклофазой рассматривается с позиций кинетики гетерогенного взаимодействия дисперсных сред в процессе образования и накопления стеклофазы.

6. Марганецсодержащие отходы металлургического производства не имеют постоянный химический состав, в том числе и по содержанию оксида марганца, что затрудняет их использование для объемного окрашивания стеновой керамики.

7. Показано, что введение в состав стеновой керамики марганецсодержащих отходов более 10% нецелесообразно.

8. Установлено, что введение в состав стеновой керамики марганецсодержащих отходов до 10% позволяет получить цветовую гамму от коричневых до черных цветов.

9. Исследованы цветовые характеристики стеновой керамики с добавкой 5–10% отходов марганцевых руд в соответствии с аддитивной и шестнадцатеричной системой цветопередачи RGB.

10. Не исследован фазовый состав и размеры хромофорных кластеров в стеновой керамике при введении в ее состав в качестве красящего компонента марганецсодержащего отхода металлургического комплекса.

11. При введении в состав стеновой керамики тетраоксида марганца образуются хромофорные кластеры размером 20–40 мкм, а оптимальным расстоянием между кластерами является ≈ 150 мкм. Фазовый состав кластеров представлен ферритом марганца.

12. Феррит марганца в марганецсодержащих стеклах образуется по механизму зародышеобразования с образованием частиц размером 18–20 нм.

13. Установлено, что обязательным условием образования феррита марганца в стеновой керамике является наличия в ней стеклофазы.

14. Введение в состав стеновой керамики оксида марганца в составе техногенных отходов существенно влияет не только на цветовые характеристики, но и повышает физико-механические характеристики конечного продукта.

15. В научной литературе отсутствуют сведения по закономерностям формирования хромофорных кластеров при введении в состав керамики соединений марганца и ванадия в том числе и в составе отхода ванадиевого производства.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследований

Обоснование объекта исследований базируется на следующих положениях. Во-первых, черный цвет стеновой керамики прочно вошел в архитектурную моду в гражданском и промышленном строительстве. Во-вторых, для окрашивания стеновой керамики в промышленности использовался марганецсодержащий дорогостоящий пигмент черного цвета. В-третьих, кроме производственного объединения «Русский марганец» в РФ не осуществляется выпуск в промышленных масштабах марганецсодержащих пигментов. В-четвертых, в досанкционный период предприятия закупали пигменты зарубежного производства, которые существенно удорожали себестоимость конечного продукта. В связи с вышеизложенным разработка пигмента черного цвета на основе отходов металлургического производства позволит решить одновременно несколько задач:

- насытить отечественный рынок высококачественным пигментом черного цвета;
- снизить себестоимость конечного продукта;
- повысить конкурентоспособность, как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Объектом исследования выбран марганецсодержащий отход ванадиевого производства, содержащий более 17% Mn_2O_3 и около 3% V_2O_5 . Данные оксиды являются хромофорами, способными окрашивать изделия из керамики в черные цвета. Данный отход образуется при производстве пентооксида ванадия в количестве до 60 тыс. тонн на предприятии АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула».

Результаты исследования химического и минералогического состава данного отхода ванадиевого производства представлены в соответствующем разделе диссертации.

Калькуляция единицы продукции с использованием разработанного пигмента на основе отхода ванадиевого производства приведена в приложении А.

В связи с тем, что в настоящее время не в полной мере рассмотрены особенности формирования хромофорных кластеров на основе соединений марганца, в качестве эталона выбран тетраоксид марганца Mn_3O_4 производства Франции, который до 2022 года поставлялся в РФ в качестве пигмента черного цвета и который использовался на предприятиях керамической промышленности. Черный пигмент представлял собой тонкодисперсный порошок, который производился французской компанией Kimre. Фирменное название – «Manganese oxid Mn_3O_4 » Color K/S.

Одним из основных требований, предъявляемым к экологическим показателям стеновой керамики в соответствии с требованиями ГОСТ 530–2007 является значение удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН) [124].

В связи с вышеперечисленным перед проведением исследований отход ванадиевого производства был исследован на радиационную безопасность. Результаты исследований удельной эффективной активности марганецсодержащего отхода ванадиевого производства представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты исследования удельной эффективной активности марганецсодержащего отхода ванадиевого производства

Номер навески	Измеренные значения удельной активности, Бк/кг			Измеренные значения погрешности			Масса пробы, г
	A_{iRa}	A_{iTh}	A_{iK}	Δ_{iRa}	Δ_{iTh}	Δ_{iK}	
1	8,2918	7,1216	129,4	3,0614	3,1119	36,1	1582
2	8,3814	6,2918	133,2	3,2718	3,3914	37,2	1591
3	7,1218	8,1314	131,3	2,3681	3,3992	35,4	1586

Номер навески	Измеренные значения удельной активности, Бк/кг			Измеренные значения погрешности			Масса пробы, г
	A_{iRa}	A_{iTh}	A_{iK}	Δ_{iRa}	Δ_{iTh}	Δ_{iK}	
4	9,1214	8,0218	134,1	3,3612	3,4216	36,3	1607
5	7,3264	8,2619	133,2	3,4014	3,2206	35,2	1585
Средние значения	8,0486	7,5657	132,24	3,0928	3,3089	36,04	–

Результаты измерений расчетной удельной эффективной активности ЕРН марганецсодержащего отхода ванадиевого производства представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты измерений расчетной удельной эффективной активности ЕРН марганецсодержащего отхода ванадиевого производства

Расчетная удельная эффективная активность ЕРН, Бк/кг	Расчетная абсолютная погрешности
$A_{эфф.} = A_{Ra} + 1,31 \cdot A_{Th} + 0,085 \cdot A_K$	$\Delta = \sqrt{\Delta_{Ra}^2 + 1,7 \cdot \Delta_{Th}^2 + 0,007 \cdot \Delta_K^2}$
29,2	6,1

По выражению (2.1) рассчитывали удельную эффективную активность ЕРН.

$$A_{эфф.м} = A_{эфф} + \Delta \Rightarrow 35,3 \text{ Бк/кг} \quad (2.1)$$

где, $A_{эфф.м}$ – результат определения удельной эффективной активности ЕРН в контролируемом материале;

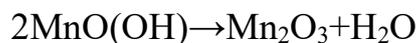
$A_{эфф.}$ – значение удельной эффективной активности ЕРН;

Δ – абсолютная погрешность.

В соответствии с требованиями ГОСТ 30108–94 по величине удельной эффективной активности все виды строительных материалов подразделяются на четыре класса. Первый, самый безопасный класс предусматривает величину удельной эффективной активности ($A_{эфф}$) не более 370 Бк/кг. Как показали исследования, марганецсодержащий отход ванадиевого производства удовлетворяет требованиям стандарта и относится к первому классу.

В составе отхода ванадиевого производства помимо основного компонента двуводного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и кальцита $CaCO_3$, соединения марганца присутствуют в виде Mn_2O_3 и $MnO(OH)$.

Метагидроксид марганца состава $O = Mn - OH$ представляет собой нерастворимые в воде кристаллы буро-черного цвета плотностью 4,2–44 г/см³ твердостью по шкале Мооса – 4. При 250 °С метагидроксид марганца разлагается по уравнению:



Для проведения исследования по определению эффективности окрашивания зарубежным пигментом черного цвета и пигментов на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства выбрана мусковитовая глина Гжельского месторождения, которая в промышленных масштабах используется для выпуска стеновой керамики.

По результатам исследований средних проб был определен химический состав глины (таблица 2.3) [125].

Таблица 2.3 – Химический состав глины Гжельского месторождения, мас. %

Содержание оксидов, %										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП
58,13–	20,28–	6,07–	5,56–	2,89–	3,01–	0,81–	0,21–	0,20–	0,04–	5,4–
58,89	20,87	6,32	5,67	3,11	3,12	0,87	0,26	0,22	0,07	6,1.

Результаты исследований гранулометрического состава глины представлены в таблице 2.4 [126].

Таблица 2.4 – Гранулометрический состав

1,0–	0,5–	0,25–	0,10–	0,05–	0,01–	0,005–	менее
0,5	0,25	0,10	0,05	0,01	0,005	0,001	0,001
мм	мм	мм	мм	мм	мм	мм	мм
1,35	3,95	8,70	11,23	22,13	11,10	14,63	27,86

Неглинистые минералы глины представлены кварцем (более 75%). К остальным минералам можно отнести доломит, кальцит, ортоклаз, соединения железа в виде оксидов и гидроксидов. Общее содержание неглинистых минералов в средней пробе составляет около 10%.

По Роговому М. И. в треугольных координатах «глина-пылевидные-песок», глина Гжельского месторождения попадает в поле, обозначенном для пластичных пылевидных глин [127].

По общему содержанию оксидов алюминия и титана (и имеющих интервалы 3,09–3,74) глина по классификации Августиновича А. И. можно отнести к полукислому глинистому сырью.

Дообжиговые свойства глины представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Дообжиговые свойства глины Гжельского месторождения

Формовочная влажность, %	Число пластичности	Воздушная линейная усадка, %	Чувствительность к сушке по Чижскому А.Ф.	Прочность сырца после сушки (105 °С)	
				Ризг, МПа	Рсжат, МПа
21,8	14,7	8,9	1,32	1,9	6,9

2.2 Методы исследований

В подразделе проведены современные оригинальные и стандартные методы исследований марганецсодержащего отхода ванадиевого производства; глинистого сырья; стеновой керамики, модифицированной зарубежным пигментом и пигментом на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства.

Оригинальные и стандартные методы исследований представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Оригинальные и стандартные методы исследований

Наименование метода исследований	Установка, марка прибора	Параметры и условия работы	Какой показатель исследован
1	2	3	4
Рентгенофазовый анализ (РФА)	Дифрактометр, ART XTRA	K_{α} – излучение;	Фазовый состав:
	Thermo FisherScientific	Напряжение при 40 кВ; Анод – Cu; Диапазон 2 θ – 4–64	марганецсодержащего отхода; стеновой керамики, модифицированной соединениями марганца и ванадия; марблита; стекла после плазменного плавления.
Дифференциально-термическая калориметрия (ДСК)	Термоанализатор SETARAMTGA 92-22	Нагрев – 1000 °С. Скорость нагрева: – 5 °С/мин; 10 °С/мин.	Дегидратация и фазовые превращения: глинистого сырья; марганецсодержащего отхода ванадиевого производства.

1	2	3	4
Рентгенофлуоресцентный анализ	Спектрометр APL 9900 Thermoscientific	K _α – излучение; Напряжение – 60 кВ; Анод – Со;	Химический (оксидный) и элементный состав: марганецсодержащего отхода ванадиевого производства; глинистого сырья; синтезированного пигмента; стекла после плазменной обработки
Сканирующая электронная микроскопия	Электронный микроскоп марки TESCANMIRA 3 LMU	–	Элементный состав и Энергодисперсионные спектры: макро- и микроструктуры стеновой керамики, модифицированной соединениями марганца и ванадия; термически обработанного отхода; распределение и размер хромофорных кластеров в керамике

1	2	3	4
Спектральный анализ	Спектрометр, Color is (X-Rite Incorporated USA)	Источник – D ₆₅ . Преобразователь с программным обеспечением Colori Q, колориметрическое наблюдение – 10°. Система преобразования в координаты колориметрической системы – CIEL*a*b*. Атрибуты цвета: яркость, насыщенность, оттенок.	Спектры диффузионного отражения: термически обработанного отхода ванадиевого производства; стеновая керамика, модифицированная тетраоксидом марганца; стеновая керамика, модифицированная пигментом на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства.
Гиперспектрокопия в UV-VIS-NIR области	Спектрометр, Terra Spec 4 Hi-Res (ASD Inc, PANalitical, USA).	Температурный интервал работы от 0 до 40 °С; Диапазон измерений – от 350 до 2500 нм; Программное обеспечение – RS ³ Апертура – 12 мм. Источник света – галогеновая лампа.	Гиперспектры диффузионного отражения: термически обработанного марганецсодержащего отхода ванадиевого производства.
ИК-Фурье спектроскопия	Спектрометр Bruker ALPHA с модулем ATR	Диапазон волновых чисел 4000–400 см ⁻¹ , шаг сканирования 2 см ⁻¹ , программное обеспечение OPUS 7.3.5.	ИК-спектры с Фурье преобразованием: термически обработанного марганецсодержащего отхода ванадиевого производства.

Плазменный синтез марблита и пигмента производили в плазменных тигельных и ваннных печах с гарнисажным слоем [70, 113].

При проведении исследований использовали стандартные методики, представленные в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Стандартные методы исследования

Наименование метода исследований (прибор), номер нормативного документа	Показатель	Размерность показателя
Экологический показатель – удельная эффективная активность естественных радионуклидов (Гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс»). ГОСТ 30108–94	Удельная эффективная активность, $A_{эфф}$	Бк/кг
ГОСТ 7025–91	Водопоглощение	%
	Плотность	Кг/м ³
	Морозостойкость	Циклы
Метод Чижского А.Ф.	Коэффициент чувствительности глины к сушке	–

Подготовка глинистого сырья. Глина Гжельского месторождения имела в своего составе около 10% примесей, характеристика которых представлена в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Примеси в глине Гжельского месторождения

Наименование примеси	Формула	Кол-во, %	Характеристика
1	2	3	4
Кварц	SiO ₂	>75	Непрозрачные зерна, анизотропны

1	2	3	4
Ортоклаз	$KAlSi_3O_3$	>10	Зерна корродированы форма – овальная, зерна непрозрачны
Оксиды и гидроксида железа	Fe_2O_3 Fe_3O_4	>6	
Кальцит	$CaCO_3$	следы	–
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	следы	–

Проводили комплексное планирование эксперимента по влиянию:

- тетраоксида марганца и температуры обжига на спектральные и цветовые характеристики стеновой керамики;
- пигмента на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на спектральные характеристики стеновой керамики;
- оксида марганца в составе отхода ванадиевого производства на физико-механические и эксплуатационные характеристики стеновой керамики.

Матрицы двухфакторного эксперимента, 3D-поверхности исследуемых зависимостей и уравнения регрессии представлены в соответствующем разделе диссертации.

Методика подготовки глинистого сырья, подготовки керамических масс и порядок ввода пигментов представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Методика подготовки

В настоящее время существует несколько колориметрических систем. Одной из наиболее применяемых для определения спектральных и цветовых характеристик керамических материалов является колориметрическая система CIE L*a*b*.

Рассмотрим особенности данной колориметрической системой. Цветовое пространство системы CIE L*a*b* в виде условного графического отображения, представлено на рисунке 2.2.

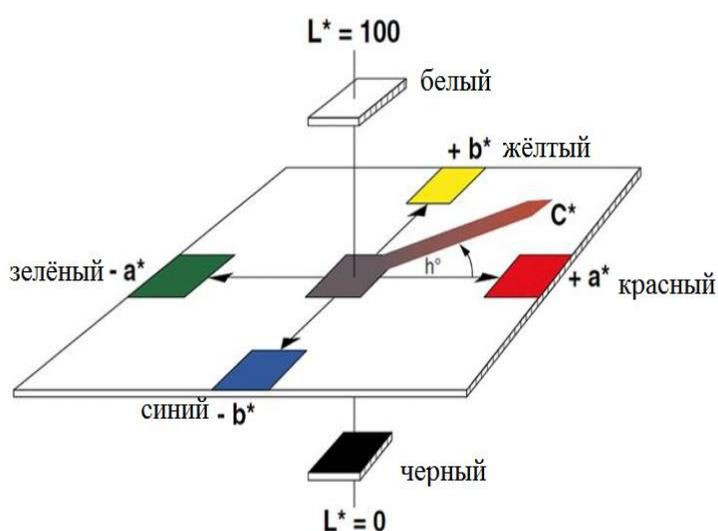


Рисунок 2.2 – Графическое отображение цветового пространства CIE L*a*b*

Как видно из рисунка 2.3, цветовое пространство включает перпендикулярные оси и координаты L^* , a^* , b^* . Данные координаты, которые охватывают все трехмерное цветовое пространство, связаны с трехцветными координатами X , Y , Z международной системы МКО. К особенностям системы CIE L*a*b* следует отнести следующий аспект, который лег в основу выбора данной системы при определении цветовых и спектральных характеристик стеновой керамики, модифицированной соединениями марганца, ванадия и железа: в системе CIE L*a*b* одинаковому количеству визуально воспринимаемых

изменений цвета приблизительно соответствует одинаковое количество числовых измерений, расположенных в цветовом пространстве.

Рассмотрим поэлементно цветовое пространство колориметрической системы CIE L*a*b* (рисунок 2.3). Цветовые координаты a* и b* лежат в одной плоскости перпендикулярно друг другу. Цветовая координата L* на диаграмме цветового пространства представляет собой вертикальную расположенную ось, которая проходит через центр плоскости координат a* и b*.

Характеристика всех показателей цветового пространства в колориметрической системе CIE L*a*b* представлена в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Характеристика всех показателей цветового пространства в колориметрической системе CIE L*a*b*

Обозначение показателя	Наименование показателя	Характеристика показателя	Значение показателей, расчет показателей
1	2	3	4
L*	Светлота (Lightness)	Показатель, характеризующий яркость	При L = 100 – абсолютно белый цвет, при L = 0 – абсолютно черный цвет
a*	Краснота	Координата определяет сдвиг оттенка цвета от красного (+a*) до зеленого (-a*).	Показатель a* отражает наличие у материала красноватых или зеленоватых нюансов, подчеркивая присутствие легкого подтона вместо чистого красного или зеленого цвета.
b*	Желтизна	Координата b* определяет сдвиг оттенка цвета от желтого (+b*) к синему (-b*).	Параметр b* указывает, что материал может иметь желтоватый или синие оттенки, а не чисто желтый или синий цвет.

1	2	3	4
C_{ab}^*	Насыщенность (Chromaticity)	Показатель C_{ab}^* располагается на плоскости, образованной координатами красноты a^* и желтизны b^* , начиная от центра цветового пространства	Значение C показателя определяются по выражению: $C_{ab}^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ Насыщенность материала C_{ab}^* тем выше, чем дальше от центра он находится.
h_{ab}^*	Цветовой тон (угол отражения)	Показатель h_{ab}^* располагается на плоскости, образованной координатами красноты a^* и желтизны b^* , угол оттенка измеряется от оси и увеличивается против часовой стрелки в геометрических градусах угла от 0 до 360.	Значение цветового тона определяется по выражению: $h_{ab}^* = \arctan(b^*/a^*)$ или углом относительно центра координат цветового пространства. Основные цвета спектра в градусах составляют: 25 ° – для красного цвета; 92 ° – для желтого; 162 ° – для зеленого; 271 ° – для синего, 337 ° – для пурпурного.
h_{ab}^*	Цветовой тон (угол отражения)	Показатель h_{ab}^* располагается на плоскости, образованной координатами красноты a^* и желтизны b^* , угол оттенка измеряется от оси и увеличивается против часовой стрелки в геометрических градусах угла от 0 до 360.	Значение цветового тона определяется по выражению: $h_{ab}^* = \arctan(b^*/a^*)$ или углом относительно центра координат цветового пространства. Основные цвета спектра в градусах составляют: 25 ° – для красного цвета; 92 ° – для желтого; 162 ° – для зеленого; 271 ° – для синего, 337 ° – для пурпурного.

Особенности измерений приведем на примере объемно окрашенной стеновой керамики (рис. 2.3):

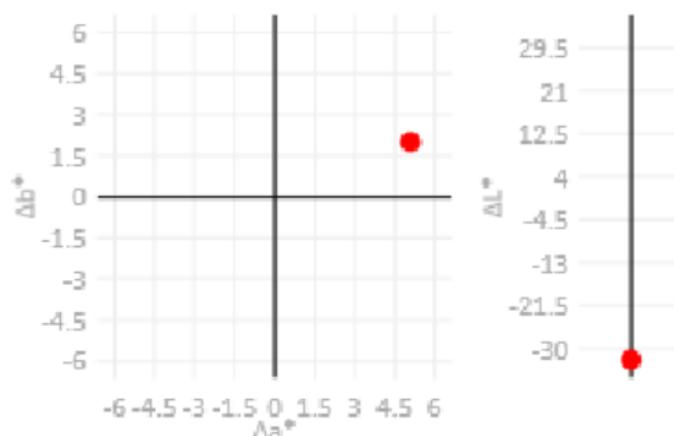


Рисунок 2.3 – Характеристика цвета на примере объемно окрашенной стеновой керамики на плоскости в координатах красноты a^* и желтизны b^*

Цветовое отличие примере объемно окрашенной стеновой керамики от эталона представлено в таблице 2.10:

Таблица 2.10 – Цветовое отличие от эталона (стандарт)

Источник света	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{ab}	$\Delta T(D65/2)$
D65/10 °	-32,23	5,10	2,01	32,70	0,00
A/2 °	-31,42	5,12	4,20	32,11	0,00
F2/2 °	-31,70	3,31	2,87	32,00	0,00

Спектральные характеристики примере объемно окрашенной стеновой керамики представлены на рисунке 2.4:

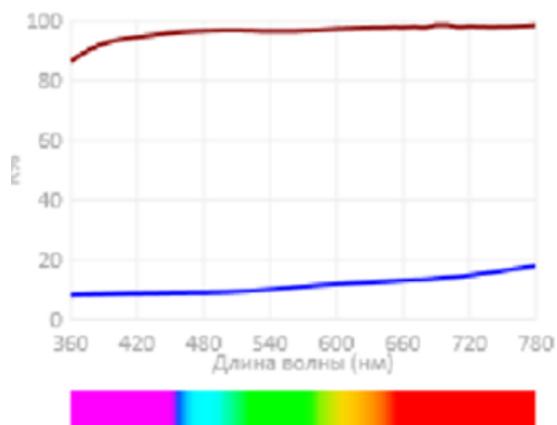


Рисунок 2.4 – Спектральные характеристики на примере объемно окрашенной стеновой керамики

Цветовое пространство объемно окрашенной стеновой керамики в координатах a^* и b^* представлено на рисунке 2.5:

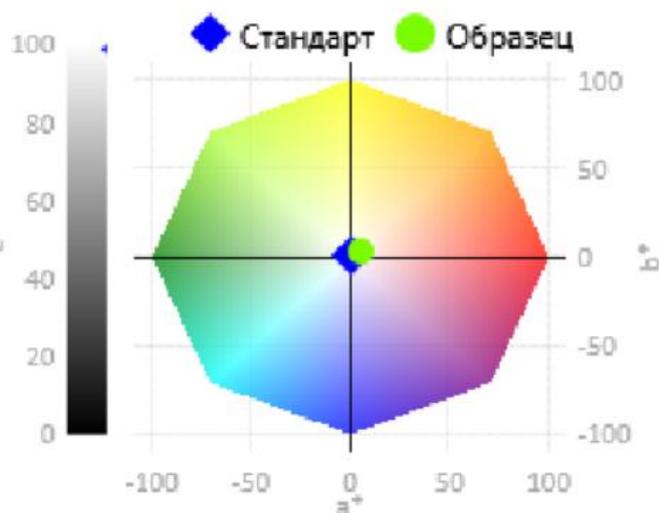


Рисунок 2.5 – Цветовое пространство в координатах a^* и b^*

Параметры цветовых характеристик примере объемно окрашенной стеновой керамики представлены в таблице 2.11, где можно видеть значения L^* , a^* , b^* стандарта и образца при разных источниках света: $D65/10^\circ$, $A/2^\circ$, $F2/2^\circ$ (рассеянный

солнечный свет, наблюдение под углом 10° ; рассеянный дневной свет, наблюдение под углом 2°).

Таблица 2.11 – Индексы цветности исследуемого образца и эталона (стандарт)

Источник света	Значение эталон/образец	L*	a*	b*	Y
D65/10 °	Стандарт	98,77	0,09	0,60	96,84
	Образец	66,53	5,18	2,61	36,02
A/2 °	Стандарт	98,82	0,44	0,55	96,99
	Образец	67,41	5,56	4,75	37,17
F2/2 °	Стандарт	98,77	0,16	0,63	96,86
	Образец	67,08	3,46	3,50	36,73

Спектры отражений измеряли в аккредитованной лаборатории опытно-экспериментального завода «ВладМиВа» с использованием спектрометра китайского производства «Syntes Lab BL Pro» (Syntes Labs).

Каждое значение L^* , a^* , b^* было получено в результате трех измерений одного образца объемно окрашенной стеновой керамики с определением параметра ΔE .

Аналогичные исследования проводились при исследовании спектральных и цветовых характеристик:

- стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца и пигментом на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства (приложение Б);

- продуктов термической обработки отхода ванадиевого производства при $200\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $700\text{ }^\circ\text{C}$;

- вспенивающейся краски на основе отхода ванадиевого производства;

- марблита, синтезированного в плазменной стекловаренной печи.

Разработанные плазменные печи и технологии синтеза пигмента, вспенивающейся краски, марблита представлены в соответствующих разделах диссертации.

2.3 Выводы

1. Для определения эффективности окрашивания зарубежным пигментом черного цвета и пигментом на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства в качестве объектов исследования выбрана мусковитовая глина Гжельского месторождения, в качестве эталона выбран тетраоксид марганца Mn_3O_4 производства Франции, и марганецсодержащий отход ванадиевого производства, содержащий более 17% Mn_2O_3 и около 3% V_2O_5 .

2. Применен широкий спектр современных физико-химических методов исследования (РФА, ДСК, ИК-Фурье спектроскопия и др.), что позволило детально изучить фазовый состав, структуру и свойства марганецсодержащего отхода ванадиевого производства, глинистого сырья и модифицированной ими стеновой керамики.

3. Для оценки декоративных свойств обосновано применение спектрального анализа, что обеспечило высокую точность в определении показателей светлоты, цветового тона и насыщенности синтезированных пигментов и марблита.

4. Оценка физико-механических и эксплуатационных характеристик (водопоглощение, плотность, морозостойкость), а также их экологической безопасности (удельная эффективная активность радионуклидов) проведена в соответствии с действующими государственными стандартами (ГОСТ).

3 МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ ТЕТРАОКСИДОМ МАРГАНЦА

3.1 Методология исследований

В данном подразделе представлена методология исследования. Методология диссертационного исследования включает пять этапов. В связи с тем, что в качестве объекта исследования была взята Гжельская глина (Московская область), которая используется керамическими комбинатами для изготовления стеновой керамики, в том числе и объемного окрашивания, на первом этапе планировалось исследование химического, минералогического и гранулометрического составов. Методология предусматривает исследования важнейших технологических дообжиговых и послеобжиговых свойств Гжельской глины, а также особенности макро- и микроструктуры керамического черепка.

На втором этапе предусматривалось проведение исследований в области модифицирования стеновой керамики тетраоксидом марганца и разработка научной гипотезы. Важнейшим фактором, формирующим физико-химическими и эстетико-потребительские свойства стеновой керамики объемного окрашивания, является фазовый состав керамического черепка. В связи с этим предусматривалось исследование фазового состава керамического черепка. Тетраоксид марганца в составе стеновой керамики будет оказывать влияние на формирование макро- и микроструктуры стеновой керамики. Поэтому на данном этапе исследований предусматривалось изучение особенностей макро- и микроструктуры. Объемное окрашивание стеновой керамики связано с образованием в ее объеме хромофорных кластеров, которые формируют красящие соединения на основе марганца. В связи с этим важным направлением исследований является исследование распределения хромофорных кластеров по объему стеновой керамики и их состава. На основе полученного экспериментального массива предполагается разработка механизма образования

хромофорных кластеров при термообработке керамических масс, а также изучение размеров и структуры хромофорных кластеров.

На третьем этапе предполагается проведение исследований фазового состава марганецсодержащего отхода ванадиевого производства после термообработки при 200 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С. После термообработки при данных температурах предусматривается изучение спектральных характеристик отхода с использованием ИК–Фурье спектроскопии и UV–VIS–NIR спектроскопии. На основе полученных результатов предусмотрена оценка цветовых характеристик термообработанного марганецсодержащего отхода в системе CIEL*a*b*. Полученные результаты позволяют предложить механизм образования ванадата марганца при его термообработке при 700 °С. На заключительном этапе предполагается установить закономерности изменения спектральных характеристик отхода при термообработке 200 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С.

На четвертом этапе исследований будут проведены исследования по модифицированию стеновой керамики пигментом на основе отхода ванадиевого производства. Предусматривается изучение фазового состава, макро– и микроструктуры стеновой керамики, модифицированной марганецсодержащим, предварительно термообработанным при 700 °С, отходом, т. е. пигментом на основе отхода ванадиевого производства. После спекания предполагается изучение спектральных характеристик объемно окрашенной керамики, распределения хромофорных кластеров по объему, изучение состава и размеров. Предлагается также исследование влияния пигмента на основе отхода ванадиевого производства на физико-химические и эксплуатационные характеристики в составе стеновой керамики.

На пятом этапе предполагается исследование влияния плазменной струи на фазовые превращения отхода ванадиевого производства. Также предусматривается использование полученного материала, который может выступать в качестве пигмента для плазменного глазурования стеновой керамики, а также для объемного окрашивания широкого круга облицовочных материалов (марблита,

стеклокремнезита), а также для синтеза вспенивающихся красок черного цвета. Схема методологии исследования представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Методология исследования

I ЭТ АП	ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МУСКОВИТОВОЙ ГЛИНЫ					
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	Исследование химического состава	Исследование минералогического состава	Исследование гранулометрического состава	Исследование дообжиговых свойств	Исследование послеобжиговых свойств	Исследование макро- и микроструктуры
РАЗРАБОТКА НАУЧНОЙ ГИПОТЕЗЫ						
II ЭТ АП	МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ ТЕТРАОКСИДОМ МАРГАНЦА					
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	Исследование фазового состава стеновой керамики	Исследование макро- и микроструктуры	Исследование распределения хромофорных кластеров по объему керамики	Исследование состава хромофорных кластеров	Исследование механизма образования хромофорных кластеров	Исследование размеров и структуры хромофорных кластеров
III ЭТ АП	ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА					
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	Исследование фазового состава после термической обработки и отхода	Исследование спектральных характеристик ИК-Фурье спектроскопии	Исследование спектральных характеристик UV-VIS-NIR спектроскопии	Исследование спектральных характеристик в системе CIEL*a*b*	Исследование механизма образования ванадата марганца в отходе	Исследование закономерностей спектральных характеристик отхода при термообработке 200 °C, 500 °C, 600 °C и 700 °C

IV ЭТАП	МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ ПИГМЕНТОМ НА ОСНОВЕ ОТХОДА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА					
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	Исследование фазового состава стеновой керамики	Исследование макро- и микроструктуры стеновой керамики	Исследование спектральных характеристик стеновой керамики	Исследование распределения хромофорных кластеров по объему стеновой керамики	Исследование состава и размеров хромофорных кластеров	Исследование физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик стеновой керамики
V ЭТАП	ДРУГИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ОТХОДА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА					
	↓	↓	↓		↓	
	Разработка технологии вспенивающейся краски черного цвета для декорирования изделий из стекла	Синтез марблита с использованием высококонцентрированного источника энергии		Плазменный синтез керамического пигмента черного цвета на основе отхода ванадиевого производства		

3.2 Разработка рабочей гипотезы образования хромофорных кластеров в стеновой керамике на основе соединений марганца

Предпосылками для разработки научной гипотезы легли теоретические сведения в области спектральных кривых поглощения, хромофорных свойств марганца, ванадия и железа, результаты исследования отечественных и зарубежных ученых в области модифицирования керамики соединения марганца, в том числе в составе техногенных отходов промышленности, фундаментальные и прикладные исследования в области твердофазного синтеза керамических пигментов и образования якобсита из жидкой фазы.

Методологический основой диссертационной работы и научной гипотезы являются сведения о цвете и способах его определения, хромофорных свойствах марганца, ванадия и железа, сведения о спектральных кривых поглощения и механизмах образования хромофорных кластеров в керамике.

Идея базируется на результатах анализа фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых (академика Ферсмана А. Е., Маслениковой Г. Н., Платова Ю. Т., Пища И. В., Туманова С. Г., Степанова Б. И., Гуревича М. М., Столбоушкина А. Ю., Котляра В. Д., Реми Г., Джадда Д., Азарова В. Ю., Торопца А. С., Быстриковой А. С., Кутолина С. А., Нейч А. И. и др.).

При термической обработке керамики, содержащей оксиды железа и марганца, образуется якобит MnFe_2O_4 , который интенсивно окрашивает керамический черепок в различные оттенки черных цветов. Механизм образования якобсита в керамике предложено рассматривать по аналогии с механизмом образования первичного и вторичного муллита в керамике. Как известно, первичный муллит образуется в твердой фазе, вторичный муллит образуется из жидкой фазы.

В исходной керамической массе оксиды марганца и железа находятся в твердой фазе и начинают взаимодействовать с образованием якобсита в интервале температур 900–950 °С.

При этом следует учитывать, что при 450 °С пиролюзит (MnO_2) переходит в биксбиит (Mn_2O_3). В красножгущихся глинах имеется значительное количество оксидов железа. При термической обработке глин при температуре 449 °С магнетит переходит в гематит: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. В дальнейшем при 656 °С происходит переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Взаимодействие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с биксбиитом приводит к образованию якобсита. В твердой фазе лимитирующей стадией является диффузия компонента А через слой соединения АВ к компоненту В по механизму Яндера или диффузия компонента В через слой соединения АВ к компоненту А по механизму анти-Яндера (рис. 3.1).

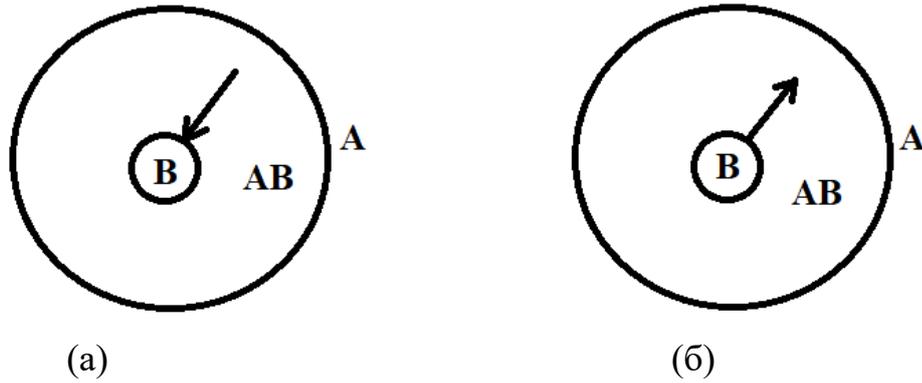


Рисунок 3.1 – Диффузионная модель по Яндеру (а) и анти-Яндеру (б)

Кинетику процесса синтеза можно описать кинетическим уравнением профессора Гропянова В. М. [128].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times F_{(\alpha)} \quad (3.1)$$

Где, $\frac{d\alpha}{dt}$ – скорость образования вещества;

t – время, с;

k_0 – предэкспоненциальный множитель или константа скорости реакции, C^{-1} ;

E – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль•град;

T – температура, К;

$F_{(\alpha)}$ – механизм процесса (формальное уравнение кинетики, диффузионная модель, модель зародышеобразования).

Механизм процесса может быть выражен формальным уравнением кинетики $(1-\alpha)^n$, диффузионной моделью или моделью зародышеобразования.

Таким образом было предложено идентифицировать яacobсит как первичный и вторичный. Первичный яacobсит образуется в результате твердофазных реакций по диффузионному механизму. В результате твердофазных реакций по объему стеновой керамики будут образовываться хромофорные кластеры состава яacobсита. Яacobсит относится к классу шпинелей и имеет кубическую сингонию.

В процессе спекания керамики при достижении температур 1000–1050 °С оксиды железа, в частности FeO, и оксиды марганца, которые не в полной мере

прореагировали с образованием якобсита, переходят в расплав с присутствием щелочноземельных оксидов. Как известно при пересыщении расплава в керамике оксидов железа образуется гематит [94].

В стеклах, содержащих оксиды железа и марганца по механизму зародышеобразования, образуются нанокристаллы феррита железа или якобсита. Образование нанокристаллов феррита железа происходит по закономерностям, выведенным Тамманом, где лимитирующими стадиями могут быть как скорость образования зародышей, так и скорость роста кристаллов. Таким образом было предложено, что на заключительном этапе термообработки стеновой керамики объемного окрашивания, из расплава образуется вторичный якобит. Поскольку вторичный якобит образуется уже в присутствии ранее образованного первичного якобсита, предполагается, что размеры хромофорных кластеров первичного якобсита будут значительно крупнее хромофорных кластеров вторичного якобсита.

Таким образом в стеновой керамике объемного окрашивания одновременно будут присутствовать крупные кристаллы первичного якобсита и более мелкие хромофорные кластеры вторичного якобсита.

В связи с вышеизложенным, научной гипотезой исследований явилось предположение, что при модифицировании стеновой керамики соединениями марганца в интервале температур 900–950 °С в результате твердофазных реакций будут образовываться хромофорные кластеры якобсита I типа, а в интервале температур 950–1050 °С в результате образования легкоплавких эвтектик за счет процессов зародышеобразования в жидкой фазе произойдет появление хромофорных кластеров II типа на основе соединений марганца, железа. Также предполагается, что при использовании в качестве пигмента термообработанного марганецсодержащего отхода ванадиевого производства при объемном окрашивании стеновой керамики будут образовываться хромофорные кластеры ванадата марганца.

Научная гипотеза базируется на исследованиях научных школ Масленниковой Г. Н., Платова Ю. Т., Столбоушкина А. Ю., Гропянова В. М.

Формирование научной гипотезы представлено в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Формирование научной гипотезы

Хромофорные свойства красящих элементов	Размеры и распределение хромофорных кластеров в стеновой керамике	Окрашивание стеновой керамики марганецсодержащими отходами; образование якобсита в стеклах	Кинетика образования центров кристаллизации
<p>Хромофорные свойства марганца, железа и ванадия. Твердофазный синтез керамических пигментов (научная школа Масленниковой Г.Н.). Спектральные характеристики объемно окрашенной стеновой керамики, окрашенной тетраоксидом марганца (научная школа проф. Платова Ю. Т.)</p>	<p>Оптимальные размеры хромофорных кластеров 20–40 мкм, расстояние между хромофорными кластерами 120–150 мкм. Соединения, окрашивающие стеновую керамику в черный цвет: $MnO \cdot Al_2O_3$ (галаксит), $MnO \cdot Fe_2O_3$ (якобсит) $FeO \cdot Al_2O_3$ (герценит) (научная школа проф. Котляра В. Д.).</p>	<p>Образование якобсита из жидкой фазы при спекании керамики, модифицированной марганецсодержащими отходами. Повышение качества марганецсодержащей керамики (научная школа проф. Столбоушкина А. Ю). Образование феррита марганца при термообработке стекол, содержащих оксиды марганца и железа.</p>	<p>$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times F_{(\alpha)}$ где, $\frac{d\alpha}{d\tau}$ – скорость образования вещества; τ – время, с; k_0 – предэкспотенциальный множитель или константа скорости реакции, C^{-1}; E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·град; T – температура, К; $F_{(\alpha)}$ – механизм процесса (формальное уравнение кинетики, диффузионная модель, модель зародышеобразования); (научная школа проф. Гропянова В. М.).</p>

3.3 Свойства и показатели качества гжельской глины

3.3.1 Номенклатура исследуемых дообжиговых и послеобжиговых свойств гжельской глины

В разделе представлены результаты исследования свойств и показателей качества мусковитовой глины Гжельского месторождения. Номенклатура исследуемых дообжиговых свойств и показателей качества Гжельской глины представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Номенклатура исследуемых дообжиговых свойств и показателей качества гжельской глины

Объект исследования	Размерность	Наименование свойств и показателей
Глинистое сырье	–	Пластичность
	%	Химический состав
	%	Минеральный состав
	Ng и Nr	Оптические характеристики
	мм	Гранулометрический состав
Глинистая масса	с	Трещиностойкость
	%	Воздушная усадка
	МПа	Прочность на сжатие
	МПа	Прочность на изгиб
	–	Коэффициент чувствительности к сушке
	%	Формовочная влажность

Номенклатура исследуемых послеобжиговых свойств керамического черепка на основе Гжельской глины представлена в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Номенклатура исследуемых послеобжиговых свойств керамического черепка на основе Гжельской глины

Показатель	Размерность
Прочность на сжатие	МПа
Прочность на изгиб	МПа
Морозостойкость	циклы
Огневая усадка	%
Водопоглощение	%
Пористость	%
Плотность	кг/м ³
Микротвердость (по Виккерсу)	HV

3.3.2 Исследование химического и минералогического состава гжельской глины

Содержание примесей в глине может лежать в широких интервалах и существенно влиять на систематическую ошибку эксперимента. С целью исключения систематической ошибки глина была отмыта и подвергнута рентгенофазовому анализу (рис. 3.2).

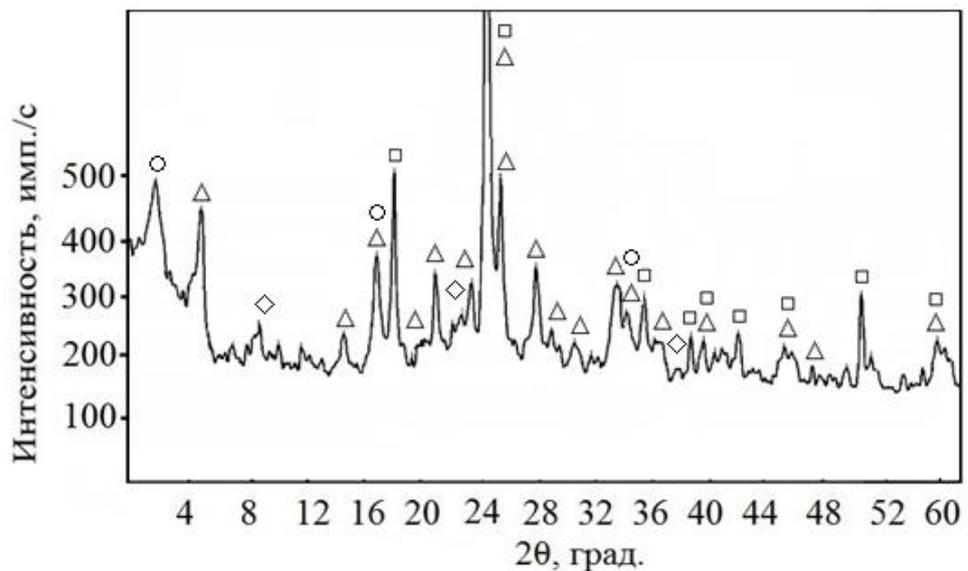


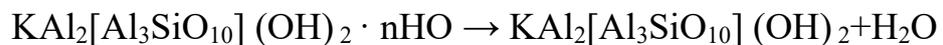
Рисунок 3.2 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма отмытой глины Гжельского месторождения: кварц – □; мусковит – Δ; нонтронит – ○; каолинит – ◇

Как видно из данных (рис. 3.2) в отмытой глине присутствует тонкодисперсный кварц. Основным глинистым минералом, судя по интенсивности пиков, является мусковит. Второстепенными минералами являются каолинит и нонтронит, который является минералом подгруппы монтмориллонита.

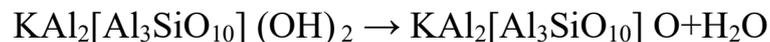
По стандартной методике был произведен расчет минералогического состава гжельской глины (приложение В). Расчеты показали, что в составе гжельской глины содержится следующее количество глинистых и примесных минералов (мас. %): мусковит – 18%; каолинит – 16%; нонтронит – 8%; кварц – 10%; ортоклаз – 48%.

При нагревании мусковита происходит его изменение, связанные как с удалением из межслоевого пространства молекулярной воды (дегидратация), так и гидроксильных ионов (дегидроксиляция) [129]. Стадии удаления различных форм воды описываются двумя процессами:

1. Стадия удаления молекулярной воды:



2. Стадия удаления конституционной воды:



Дегидроксиляция мусковита начинается при 400 °С и степень дегидратации очень растет с дальнейшим повышением температуры. Мусковит теряет конституционную воду при температурах, превышающих 850 °С с образованием кварца, корунда и лейцита.

3.3.3 Исследование влияния скорости нагрева на процессы дегидратации гжельской глины

Исследовали закономерности дегидратации глинистых минералов глины Гжельского месторождения при скоростях нагрева 5° С/мин и 10 °С/мин (рис. 3.3 и 3.4.)

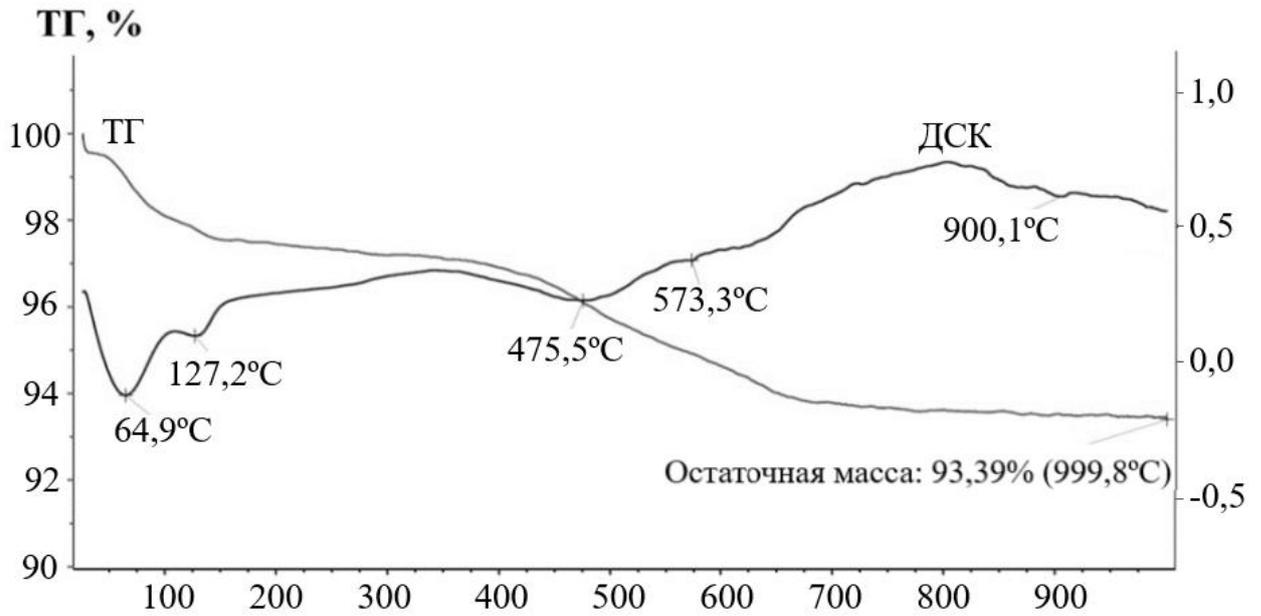


Рисунок 3.3 – ДСК глины Гжельского месторождения при скорости нагрева 5 °С/мин

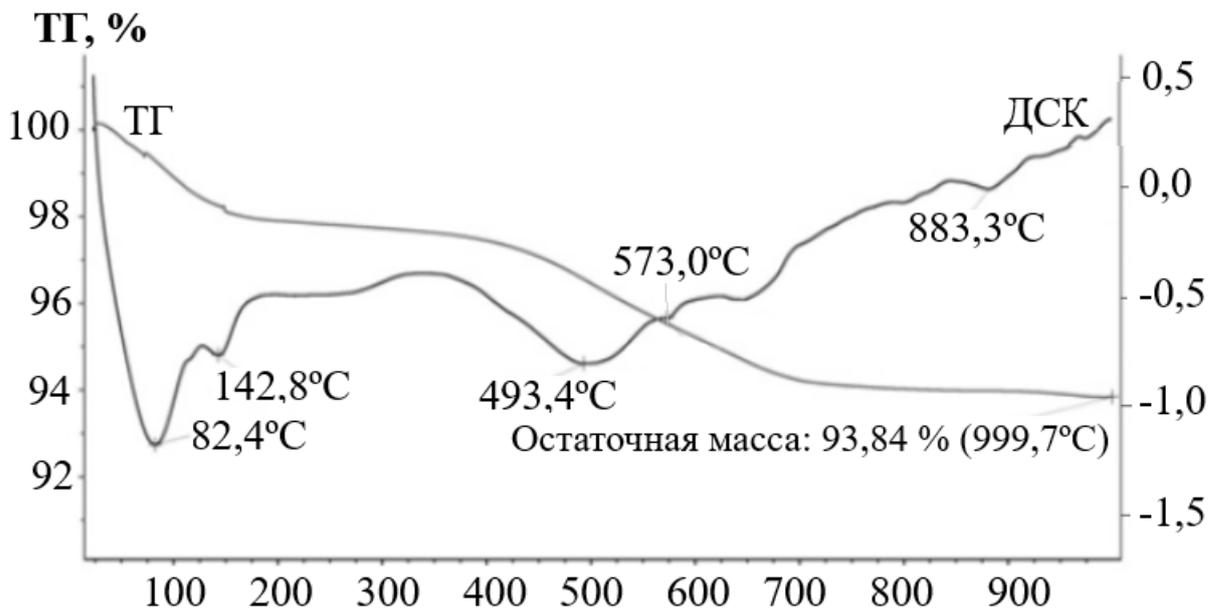


Рисунок 3.4 – ДСК глины Гжельского месторождения при скорости нагрева 10 °С/мин

Как видно из рисунков 3.3 и 3.4 с увеличением скорости нагрева с 5 °С/мин и 10 °С/мин эндотермические эффекты дегидратации глинистых минералов глины

Гжельского месторождения смещаются в как область высоких, так и низких температур.

Уравнение, связывающее температуру эффекта (Т) со скоростью нагрева, и имеет вид:

$$T = a \pm b \cdot \lg \beta \quad (3.2)$$

где Т – температура эффекта;

β – скорость нагрева, °С/мин;

а, b – постоянные коэффициенты [92].

Для первого эндотермического эффекта дегидратации глинистого минерала, в данном случае нонтронита, при скоростях нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин термические эффекты характеризовались температурами соответственно 127,2 °С и 142,8 °С. Для описания закономерности дегидратации составляли систему уравнений:

$$\begin{cases} 127,2 = a_1 + b_1 \cdot \lg 5 \\ 142,8 = a_1 + b_1 \cdot \lg 10 \end{cases} \quad (3.3)$$

Решая систему уравнений (3.3), определяли постоянные коэффициенты a_1 и b_1 . Полученное выражение первого эндотермического эффекта, связывающее температуру эффекта со скоростью нагрева, имеет вид:

$$T_1 = 91,145 + 51,655 \cdot \lg \beta \quad (3.4)$$

$$a_1 = 91,145; b_1 = 51,655$$

Второй эффект дегидратации глинистых минералов глины Гжельского месторождения при скоростях нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин характеризовался температурами 475,5 °С и 493,4 °С соответственно. Решая систему уравнений (3.5), определяли постоянные коэффициенты a_2 и b_2 :

$$\begin{cases} 475,5 = a_2 + b_2 \cdot \lg 5 \\ 493,4 = a_2 + b_2 \cdot \lg 10 \end{cases} \quad (3.5)$$

Для второго эндотермического эффекта уравнение имеет вид:

$$T_2 = 434,128 + 59,272 \cdot \lg \beta \quad (3.6)$$

$$a_2 = 434,128; b_2 = 59,272$$

Третий эндотермический эффект, характерный для мусковита, при скоростях нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин имеет температурные максимумы при 900,1 °С и 883,3 °С при скоростях нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин соответственно. При высоких температурах эндотермические эффекты могут характеризовать твердофазные реакции [92].

Решая систему уравнений (3.7), определяли постоянные коэффициенты a_3 и b_3 :

$$\begin{cases} 900,1 = a_3 - b_3 \cdot \lg 5 \\ 883,3 = a_3 - b_3 \cdot \lg 10 \end{cases} \quad (3.7)$$

Для третьего эндотермического эффекта уравнение имеет вид:

$$T_3 = 938,929 - 55,629 \cdot \lg \beta \quad (3.8)$$

$$a_3 = 938,929; b_3 = 55,629$$

По полученным выражениям (3.4), (3.6) и (3.8) рассчитывали температуру эффектов. Расчетные и экспериментальные данные представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Экспериментальные и расчетные значения эндотермических эффектов глинистых минералов глины Гжельского месторождения

Эндотермические эффекты	Скорость нагрева β , °С/мин				Значение коэффициентов	
	5		10		a	b
	эксп.	расч.	эксп.	расч.		
Первый эффект	127,2	127,2	142,8	142,8	91,145	51,655
Второй эффект	475,5	475,499	493,4	493,4	434,128	59,272
Третий эффект	900,1	900,1	883,3	883,3	938,929	55,629

Как видно из таблицы 3.5 полученные выражения с высокой точностью описывают эффекты при скоростях нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин.

3.4 Влияние тетраоксида марганца на фазовый состав и макро- и микроструктуру стеновой керамики

3.4.1 Исследование фазового состава стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца

В подразделе представлены результаты исследований влияния тетраоксида марганца на фазовый состав стеновой керамики.

На стадии сушки при введении в состав керамических масс Mn_3O_4 в количестве более 5% тетраоксид марганца является отошителем и снижает воздушную усадку на 1,5–2,0%. На стадии обжига Mn_3O_4 образует легкоплавкие эвтектики, увеличивая количество жидкой фазы в керамике и интенсифицирует жидкофазное спекание. На границе раздела фаз протекают такие физико-химические процессы, как растворение, полиморфные превращения и кристаллизация с образованием соединений марганца, которые вносят свои коррективы в создание прочного каркаса керамического черепка. После обжига глины с содержанием 2,5, 5,0 и 7,5% тетраоксида марганца был исследован фазовый состав керамики (рис. 3.5).

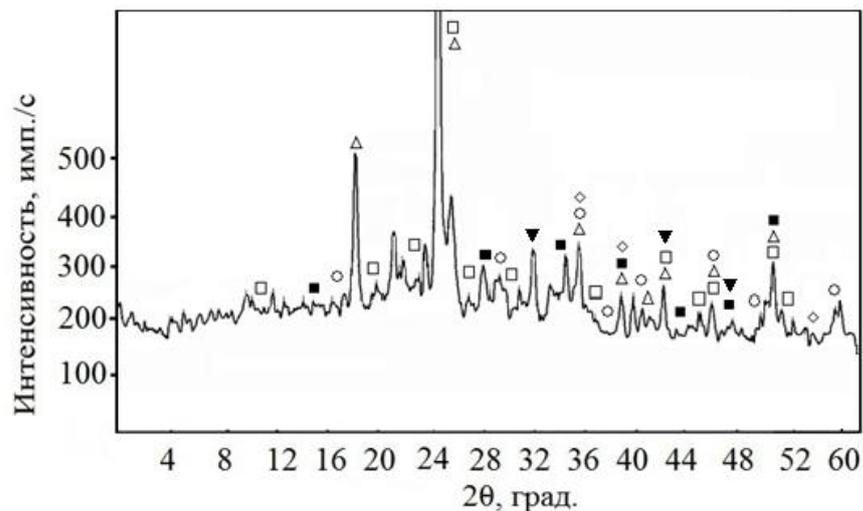


Рисунок 3.5 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма обожженной керамики с содержанием 7,5% тетраоксида марганца: SiO_2 – Δ ; Fe_2SiO_4 (фаялит) – \circ ; $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$ (якобит) – \blacksquare ; $Fe_{0,9}O_{1,1}$ (вюстит) – \diamond ; Mn_3O_4 (гаусманит) – \square ; $(Mn,Fe)_2O_3$ (биксбиит) – \blacktriangledown

В процессе термообработки гжельской глины с содержанием тетраоксида марганца 7,5% в ней образуются яacobсит нестехиометрического состава $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$ и биксбиит нестехиометрического состава $(Mn,Fe)_2O_3$. Соединения железа представлены фаялитом состава Fe_2SiO_4 и вюститом нестехиометрического состава $Fe_{0,9}O_{1,1}$.

3.4.2 Исследование макро и микроструктуры стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца

В подразделе представлены результаты исследований макро- и микроструктуры стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца.

Тетраоксид марганца вводят в состав стеновой керамики с целью ее окрашивания в черные цвета. Известно, что для объемного окрашивания стеновой керамики целесообразно использование соединений, имеющих в своем составе соединения марганца и железа: герцинит ($FeO \cdot Al_2O_3$); галаксит ($MnO \cdot Al_2O_3$); яacobсит ($Fe_2O_3 \cdot MnO$); железистая шпинель ($FeO \cdot Fe_2O_3$). Как и оксид марганца, эти соединения окрашивают керамику в различные оттенки черного цвета: черно-серые, черно-синие, черно-оливковые, черно-коричневые. При этом максимальный визуальный эффект достигается при образовании в материале хромофорных кластеров размером 20–40 мкм, которые резко повышают поглощение световых лучей и обеспечивают достижение максимального визуального эффекта.

Эксперименты показали, что при вводе в керамические массы 2,5% Mn_3O_4 черепок приобретает серую окраску. При введении в керамические массы 5% Mn_3O_4 керамика приобретает насыщенный черно-серый оттенок. Введение в состав более 7,5% Mn_3O_4 не целесообразно, как по экономическим, так и по органолептическим показателям; цветовые характеристики по сравнению с образцами с 5% Mn_3O_4 визуально практически остаются неизменными.

Микроструктура керамики с 7,5% Mn_3O_4 представлена на рисунке 3.6.

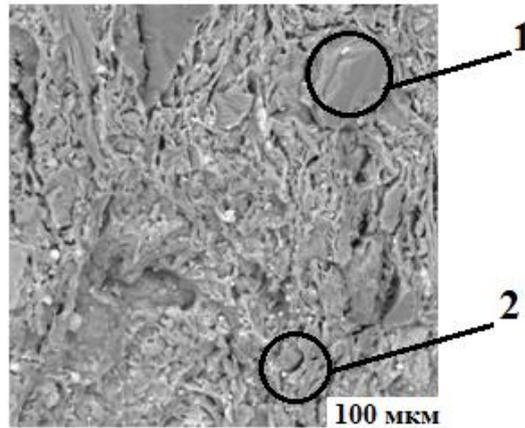


Рисунок 3.6 – Микроструктура керамики с 7,5% тетраоксида марганца:
1 – хромоформный кластер размером 50–70 мкм; 2 – хромоформный кластер
размером 20–30 мкм

Хромоформные кластеры I типа размером 50–70 мкм и II типа размером 20–30 мкм по результатам анализа энергодисперсионных спектров содержат элементы марганца и железа при соотношении, близком к 1:2.

Распределение хромоформных кластеров в керамическом черепке представлено на рисунке 3.7.

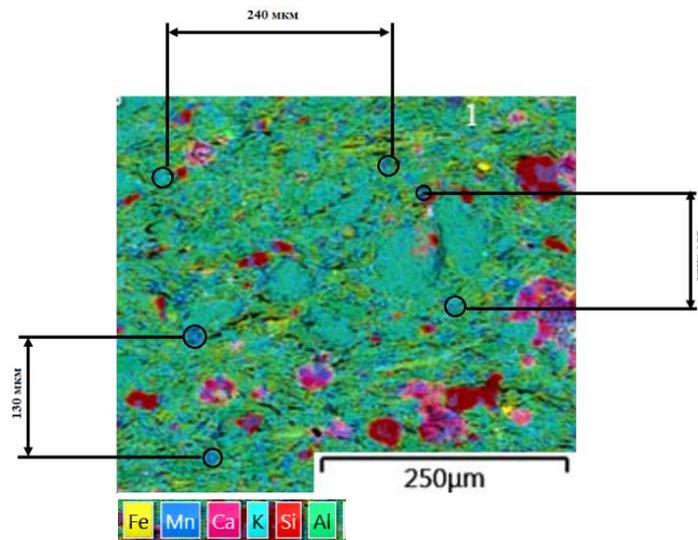


Рисунок 3.7 – Распределение хромоформных кластеров феррита марганца $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$ (якобит) в стеновой керамике, содержащей 7,5% тетраоксида марганца

Как видно из рисунка 3.7 расстояние между хромофорными кластерами лежит в пределах 110–240 мкм. Это не противоречит научным исследованиям других авторов. Научной школой Котляра В. Д. было доказано, что для получения насыщенного цвета обязательно наличие стеклофазы, которая является основой для рассредоточения оксидов железа и шпинели в виде феррита марганца. Усредненный химический состав хромофорных кластеров по работам Котляра В. Д. и исследованный на рисунке 3.7 представлен в таблице 3.6 [41].

Таблица 3.6 – Усредненный химический состав хромофорных кластеров по работам Котляра В. Д.

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
По исследованиям Котляра В. Д.	6,8	2–3	59–61	25–27	1–2	0,2–0,4	1–2	0,5–1
По собственным исследованиям	5–7	3–4	58–60	24–26	0,5–1,5	0,3–0,4	2–3	0,01–0,02

Научной школой Котляра В. Д. сделано предположение, что для достижения максимального визуального эффекта в массе материала должны быть сформированы хромофорные кластеры 20–40 мкм, в нашем случае было установлено, что хромофорные кластеры размером 20–40 мкм относятся к кластерам II типа, которые образуются из стеклофазы, содержащей оксиды марганца и железа.

Это свидетельствует в совокупности с данными рентгенофазового анализа о наличии в хромофорных кластерах якобсита нестехиометрического состава. Шпинели, к классу которых относится якобит, имеют кубическую сингонию.

На основании полученных экспериментальных данных предложен механизм образования хромофорных кластеров в стеновой керамике, модифицированной

Mn_3O_4 . При термической обработке в интервале температур 900–950 °С в результате твердофазной реакции гематита и тетраоксида марганца, где лимитирующей стадией является диффузия марганца в структуру гематита, образуются хромофорные кластеры состава якобсита нестехиометрического состава I типа (первичный якобит) размером 50–70 мкм; при дальнейшем повышении температуры до 1050 °С за счет легкоплавких эвтектик происходит образование жидкой фазы, обогащенной оксидом марганца и железа (которые являются плавнями); по механизму зародышеобразования из расплава кристаллизуется якобит с образование кластеров II типа (вторичный якобит) размером 20–30 мкм. В результате роста кристаллов и уплотнения черепка за счет интенсификации жидкофазного спекания образуется прочный каркас, обеспечивающий высокие прочностные показатели. Предложенный механизм образования хромофорных кластеров состава первичного и вторичного якобсита в стеновой керамике, модифицированной соединениями марганца, не противоречит имеющимся в научной литературе сведениями.

Как видно из рисунка 3.8, хромофорные кластеры размером 20–40 мкм имеют форму, близкую к сферической. Полученные экспериментальные данные в области фазового состава и размеров хромофорных кластеров согласуются результатами исследований других авторов [40].

Микронзондовый анализ хромофорных кластеров I и II типа (рис. 3.9) показал в них наличие элементов марганца и железа при соотношении, близким 1:2. Это может свидетельствовать в совокупности с данными рентгенофазового анализа о наличии в хромофорных кластерах якобсита нестехиометрического состава.

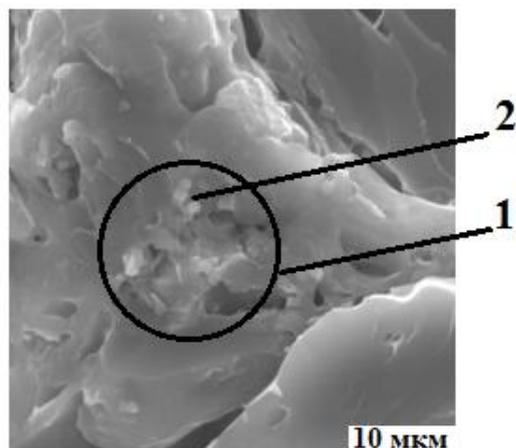


Рисунок 3.8 – Элементы хромофорного кластера размером 20–30 мкм:
1 – зона с кубическими кристаллами якобсита; 2 – кристаллы якобсита

Органолептическая оценка показала, что с увеличением содержания тетраоксида марганца с 2,5 до 7,5 мас. % цвет керамики изменялся от светло–серых тонов до насыщенного черного цвета.

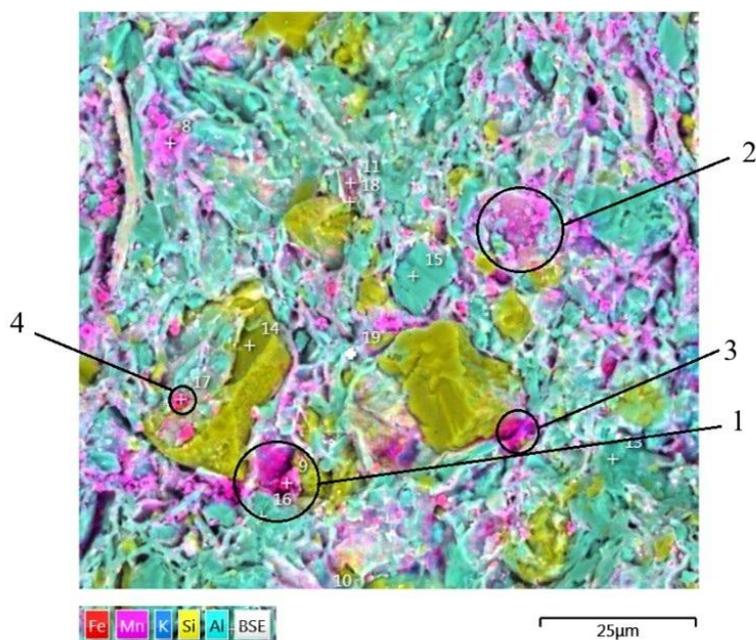


Рисунок 3.9 – Многослойная карта ЭДС стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца; 1 – хромофорные кластеры, содержащие якобит $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$; 2 – гаусманит $MnMn_2O_4$; 3 – вюстит $Fe_{0,9}O_{1,1}$; 4 – биксбиит $(Mn, Fe)_2O_3$

Установлено, что при модифицировании стеновой керамики тетраоксидом марганца образуется соединение якобит нестехиометрического состава – $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$.

Соотношение марганца к железу в данном соединении оставляет 0,52, по данным рентгенофазового анализа фазовый состав стеновой керамики представлен также марганецсодержащими соединениями гаусманита – Mn_3O_4 , соединения железа представлены вюститом – $Fe_{0,9}O_{1,1}$ и фаялитом – Fe_2SiO_4 .

На основе анализа энергодисперсионных спектров установлено соотношение марганца к железу различных произвольно выбранных точках. Выбор точек был обусловлен наличием в фазовом составе соединений марганца и железа. В таблице 3.7 указаны основные дифракционные максимумы соединений марганца и железа.

Таблица 3.7 – Основные дифракционные максимумы соединений марганца и железа

Соединение		Основные дифракционные максимумы, Å
Название	Формулы	
Вюстит	$Fe_{0,9}O_{1,1}$	2,470; 2,140; 1,510
Гаусманит	Mn_3O_4	3,070; 2,850; 2,730; 2,450; 3,330
Якобит	$Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$	3,010; 2,570; 2,130; 1,739; 1,640; 1,507
Биксбиит	$(Mn,Fe)_2O_3$	2,705; 1,836; 1,655; 1,517
Фаялит	Fe_2SiO_4	3,588; 1,831; 2,556; 2,501; 2,303; 1,778

В таблице 3.8 приведена сравнительная информация по анализу энергодисперсионных спектров по содержанию марганца и железа в объемно окрашенной керамике.

Таблица 3.8 – Анализ энергодисперсионных спектров по содержанию марганца и железа в объемно окрашенной керамике

Шифр	Рисунок	Mn (мас.%)	Fe (мас.%)	Соотношение Mn / Fe	Фазовый состав
1	2	3	4	5	6
M1	3.10	45,54	3,12	14,59	Гаусманит, биксбиит
M2	3.11	36,67	3,09	12,09	Гаусманит, биксбиит
M3	3.12	32,24	29,30	1,10	Якобсит, гаусманит
M4	3.13	34,18	6,24	4,99	Якобсит (хромофорный кластер I типа), биксбиит
M5	3.14	24,33	2,86	8,51	Гаусманит, биксбиит
M6	3.15	24,00	12,07	1,98	Якобсит (хромофорный кластер I типа), биксбиит
M7	3.16	10,02	8,95	1,12	Якобсит (хромофорный кластер I типа), биксбиит
M8	3.17	7,80	50,10	0,16	Вюстит, биксбиит
M9	3.18	6,64	5,1	1,25	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M10	3.19	5,51	3,86	1,42	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит

1	2	3	4	5	6
M11	3.20	5,50	6,08	0,9	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M12	3.21	4,16	3,90	1,07	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M14	3.23	2,29	1,73	1,32	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M15	3.24	1,21	0,84	1,44	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M16	3.25	0,95	1,10	0,86	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M17	3.26	0,66	0,59	1,12	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M18	3.27	0,58	0,69	0,84	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M19	3.28	0,51	0,43	1,19	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
M20	3.29	—	2,25	—	—

На рисунке 3.10 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 45,54% марганца и 3,12% железа. Это свидетельствует, что в данной области в основном присутствует гаусманит Mn_3O_4 и биксбиит $(Mn,Fe)_2O_3$.

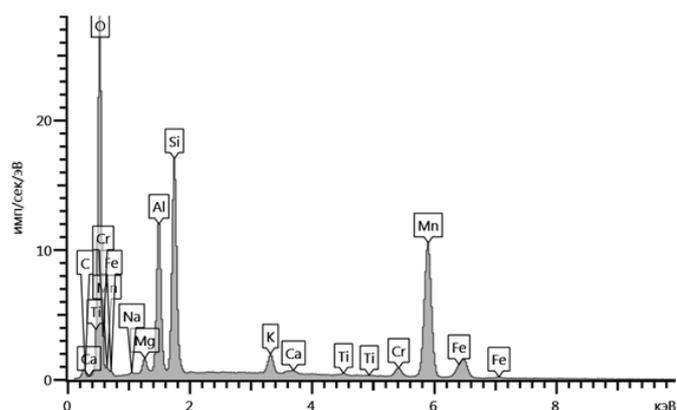


Рисунок 3.10 – Энергодисперсионный спектр M1

C – 1,89; O – 25,2; Na – 0,13; Mg – 0,91; Al – 8,64;
Si – 12,13; K – 4,31; Ca – 1,83; Ti – 0,28; Mn – 45,54; Fe – 3,12

На рисунке 3.11 представлено энергодисперсионный спектр, включающий 37,67% марганца и 3,07% железа. Можно предположить, что данная область включает гаусманит Mn_3O_4 и биксбиит $(Mn,Fe)_2O_3$.

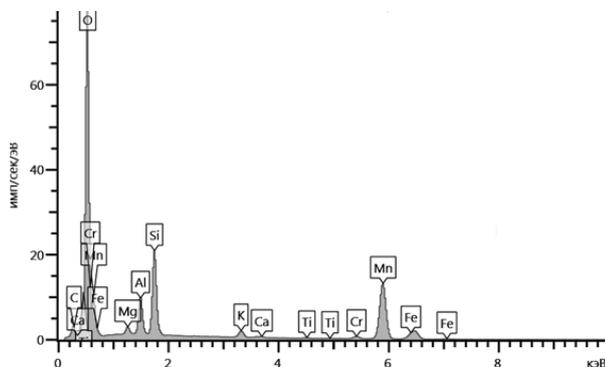


Рисунок 3.11 – Энергодисперсионный спектр M2

C – 4,45; O – 39,29; Mg – 0,87; Al – 4,06; Si – 8,97; K – 1,20;
Ca – 0,21; Ti – 0,19; Mn – 37,67; Fe – 3,09

На рисунке 3.12 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 32,24% марганца и 29,33% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,01, что может указывать на наличие в данной области якобсита нестехиометрического состава и гаусманита – Mn_3O_4 .

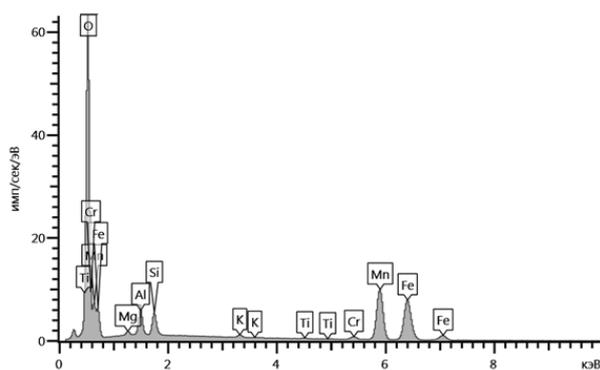


Рисунок 3.12 – Энергодисперсионный спектр М3

O – 31,98; Mg – 0,53; Al – 2,92; Si – 2,39; Ti – 0,18; Mn – 32,24; Fe – 29,33

На рисунке 3.13 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 31,18% марганца и 6,24% железа. Соотношение марганца к железу составляет 4,99, что может свидетельствовать о наличии хромофорного кластера состава якобсита I типа и гаусманит Mn_3O_4 .

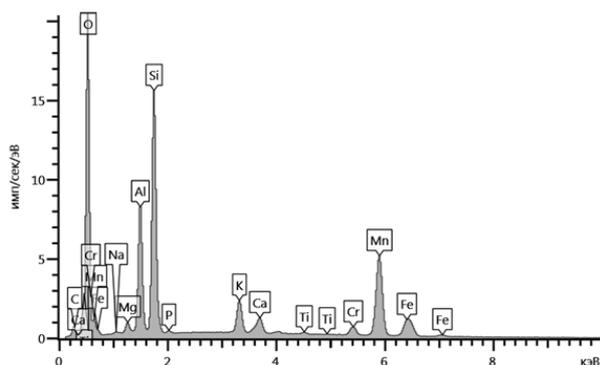


Рисунок 3.13 – Энергодисперсионный спектр М4

C – 3,18; O – 29,51; Na – 0,14; Mg – 0,67; Al – 7,93;
Si – 15,07; P – 0,21; K – 3,64; Ca – 1,88; Ti – 0,35; Mn – 31,18; Fe – 6,24

На рисунке 3.14 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 24,33% марганца и 2,86% железа. Соотношение марганца к железу составляет 2,86, что может свидетельствовать о наличии в составе гаусманита Mn_3O_4 и биксбиита $(Mn,Fe)_2O_3$.

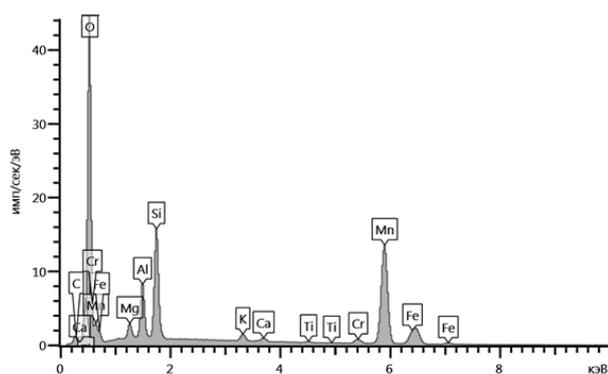


Рисунок 3.14 – Энергодисперсионный спектр М5

C – 5,43; O – 51,14; Mg – 1,59; Al – 4,76; Si – 8,72; K – 0,65; Ca – 0,37; Mn – 24,33; Fe – 2,86

На рисунке 3.15 представлено энергодисперсионный спектр, включающий 12% марганца и 24% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,98, это может свидетельствовать о наличии в якобсита (хромофорный кластер I типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

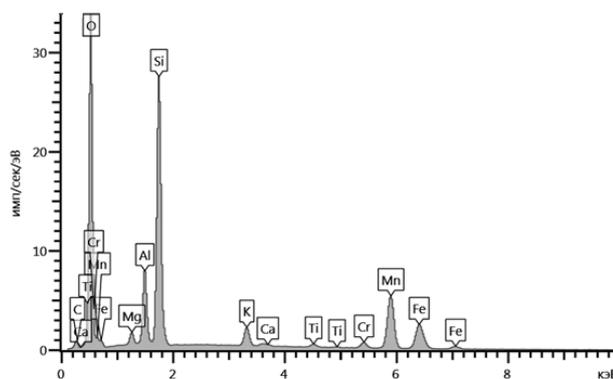


Рисунок 3.15 – Энергодисперсионный спектр М6

C – 3,0; O – 32,6; Mg – 0,95; Al – 5,25; Si – 18,86;
K – 2,36; Ca – 0,24; Ti – 0,66; Mn – 24,0; Fe – 12,07

На рисунке 3.16 представлено энергодисперсионный спектр, содержащий 10,2% марганца и 8,95% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,12, это указывает на наличие якобсита (хромофорный кластер I типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

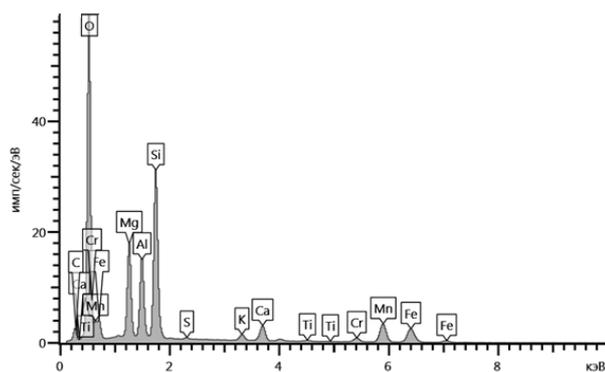


Рисунок 3.16 – Энергодисперсионный спектр M7

C – 5,61; O – 41,36; Mg – 8,01; Al – 7,01; Si – 14,73;
S – 0,17; K – 0,91; Ca – 2,79; Ti – 0,27; Mn – 10,2; Fe – 8,95

На рисунке 3.17 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 7,8% марганца и 50,01% железа. Это может свидетельствовать о наличии вюстита нестехиометрического состава – $\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{1,1}$ и биксбиита – $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

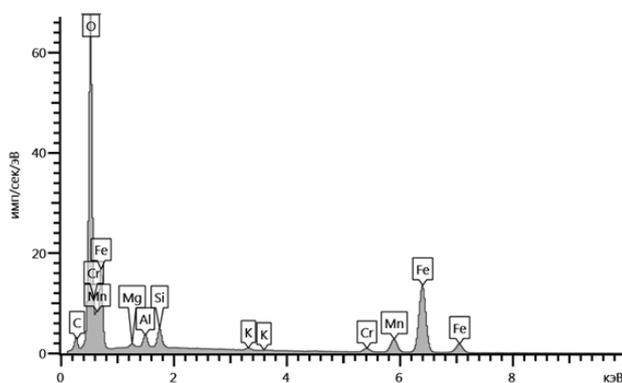


Рисунок 3.17 – Энергодисперсионный спектр M8

C – 4,06; O – 34,0; Mg – 0,40; Al – 1,39; Si – 1,91; K – 0,35; Mn – 7,80; Fe – 50,10

На рисунке 3.18 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 6,64% марганца и 5,31% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,25, это свидетельствует о наличии якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита – $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

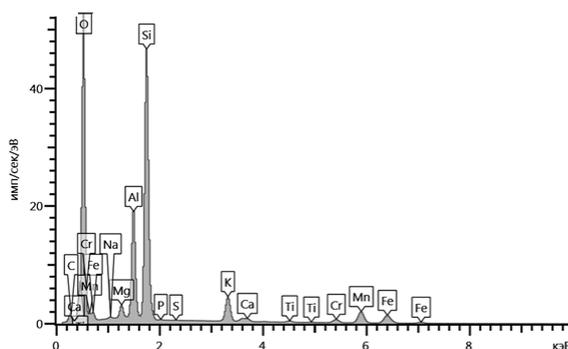


Рисунок 3.18 – Энергодисперсионный спектр М9

C – 3,99; O – 44,66; Na – 0,16; Mg – 1,11; Al – 9,07; Si – 23,75;
P – 0,07; S – 0,01; K – 4,26; Ca – 0,59; Ti – 0,39; Mn – 6,64; Fe – 5,31

На рисунке 3.19 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 5,51% марганца и 3,86% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,19, это свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

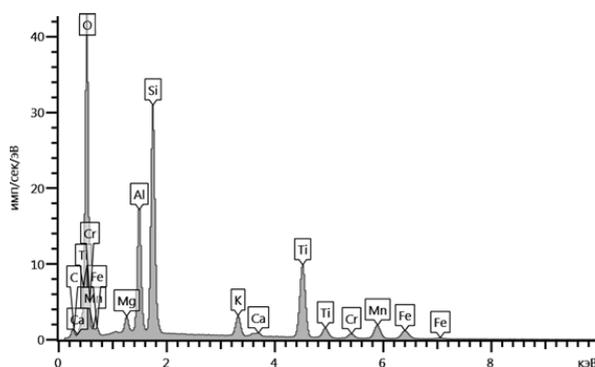


Рисунок 3.19 – Энергодисперсионный спектр М10

C – 2,25; O – 45,81; Mg – 1,04; Al – 7,80; Si – 14,55;
K – 2,39; Mn – 5,51; Ca – 2,39; Fe – 3,86

На рисунке 3.20 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 5,5% марганца и 6,08% железа. Соотношение марганца к железу составляет 0,90, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

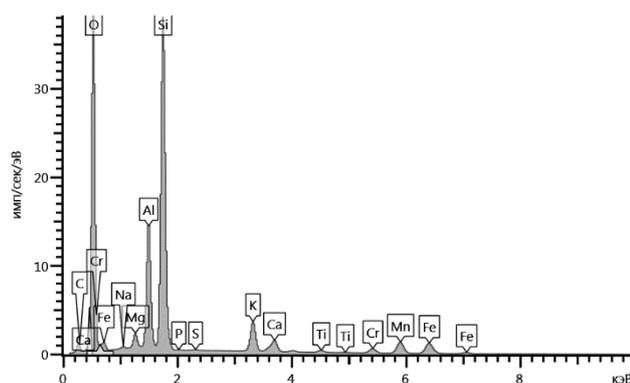


Рисунок 3.20 – Энергодисперсионный спектр M11

C – 3,73; O – 43,57; Na – 0,16; Mg – 1,04; Al – 8,68; Si – 24,40;
P – 0,07; S – 0,06; K – 4,31; Ca – 1,89; Ti – 0,50; Mn – 5,50; Fe – 6,08

На рисунке 3.21 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 4,16% марганца и 3,90% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,07, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

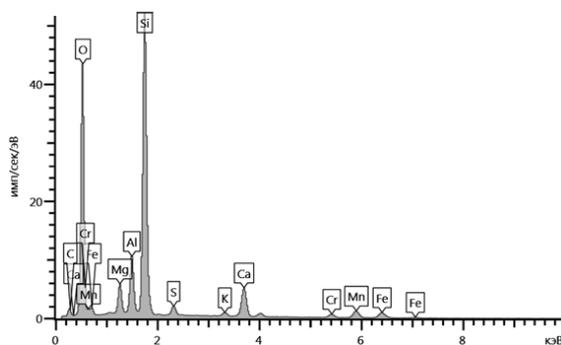


Рисунок 3.21 – Энергодисперсионный спектр M12

C – 4,44; O – 44,3; Mg – 1,04; Al – 5,07; Si – 27,46;
S – 1,18; K – 0,67; Ca – 6,10; Mn – 4,16; Fe – 3,90

На рисунке 3.22 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 4,77% марганца и 4,16% железа. Соотношение марганца к железу составляет 0,96, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

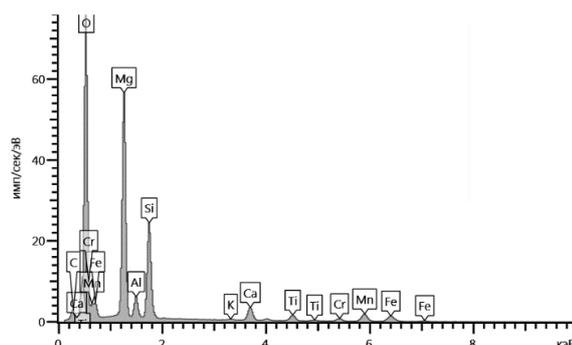


Рисунок 3.22 – Энергодисперсионный спектр (13)

C – 4,81; O – 46,55; Mg – 21,82; Al – 2,44; Si – 10,39;
K – 0,13; Ca – 2,92; Ti – 1,99; Mn – 4,77; Fe – 4,16

На рисунке 3.23 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 2,29% марганца и 1,73% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,32, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

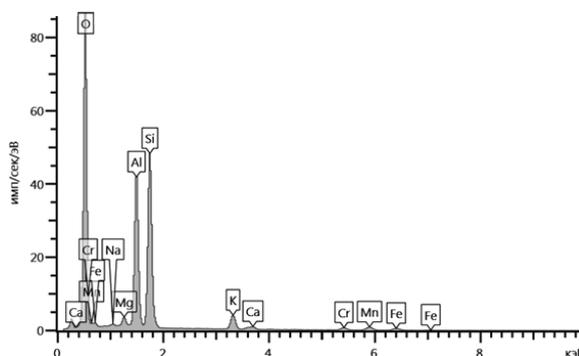


Рисунок 3.23 – Энергодисперсионный спектр M14

O – 53,92; Na – 0,22; Mg – 0,92; Al – 16,12; Si – 20,88;
K – 3,22; Ca – 0,69; Mn – 2,29; Fe – 1,73

На рисунке 3.24 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 1,21% марганца и 0,84% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,44, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

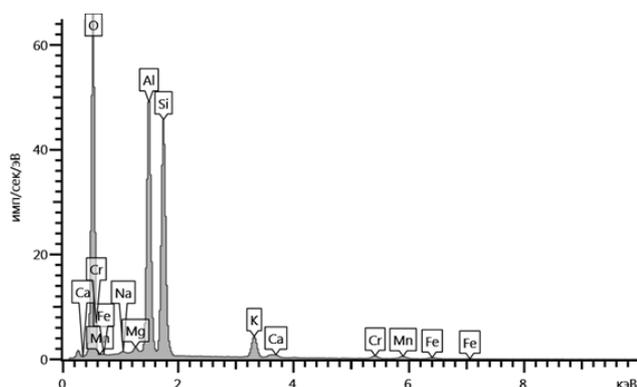


Рисунок 3.24 – Энергодисперсионный спектр M15

O – 49,88; Na – 0,18; Mg – 0,42; Al – 20,62;
Si – 22,52; K – 3,79; Ca – 0,54; Mn – 1,21; Fe – 0,84

На рисунке 3.25 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 0,96% марганца и 1,1% железа. Соотношение марганца к железу составляет 0,86, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

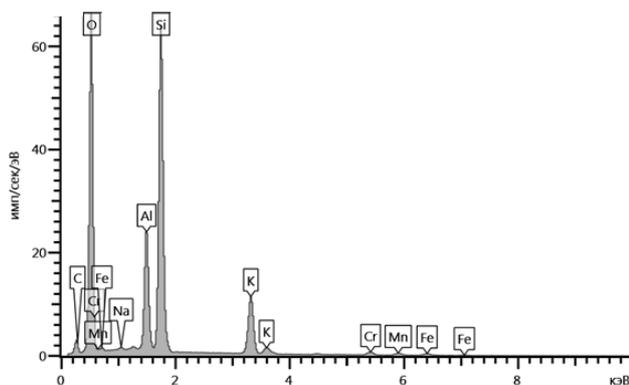


Рисунок 3.25 – Энергодисперсионный спектр M16

C – 4,44; O – 50,53; Na – 0,21; Al – 8,59; Si – 25,18; K – 8,99; Mn – 0,95; Fe – 1,1

На рисунке 3.26 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 0,66% марганца и 0,59% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,12, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

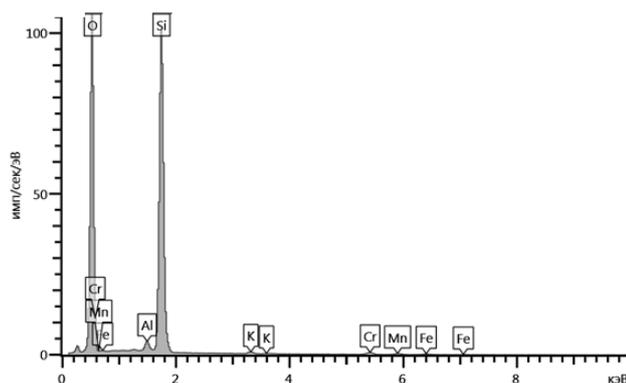


Рисунок 3.26 – Энергодисперсионный спектр M17

O – 60,25; Al – 1,04; Si – 37,04; K – 0,43; Mn – 0,66; Fe – 0,59

На рисунке 3.27 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 0,58% марганца и 0,69% железа. Соотношение марганца к железу составляет 0,85, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

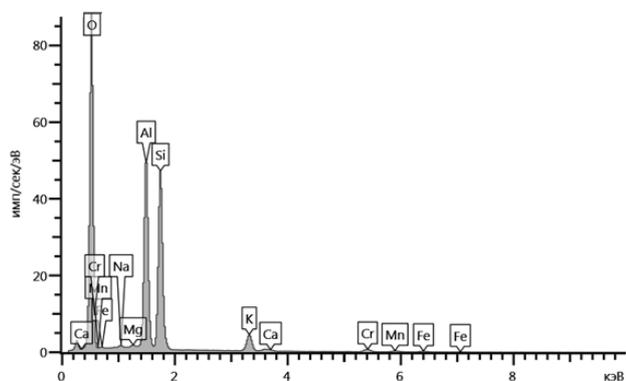


Рисунок 3.27 – Энергодисперсионный спектр M18

O – 55,31; Na – 0,21; Mg – 0,21; Al – 18,6;
Si – 20,53; K – 3,53; Ca – 0,35; Mn – 0,58; Fe – 0,69

На рисунке 3.28 представлен энергодисперсионный спектр, содержащий 0,51% марганца и 0,43% железа. Соотношение марганца к железу составляет 1,19, что свидетельствует о содержании якобсита (хромофорный кластер II типа) и биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

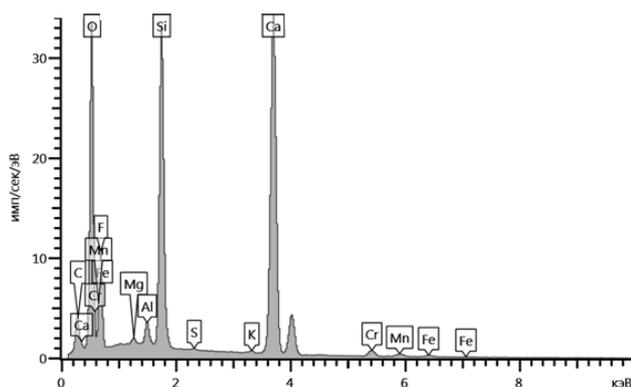


Рисунок 3.28 – Энергодисперсионный спектр M19

C – 4,52; O – 37,45; F– 14,67; Mg – 0,23; Al – 0,82;
Si – 11,92; K – 0,17; Ca – 29,22; Mn – 0,51; Fe – 0,43

Энергодисперсионный спектр на рисунке 3.29 показал отсутствие соединений марганца и содержание железа – 2,25%, что характеризует распределение железа по всей матрице образца.

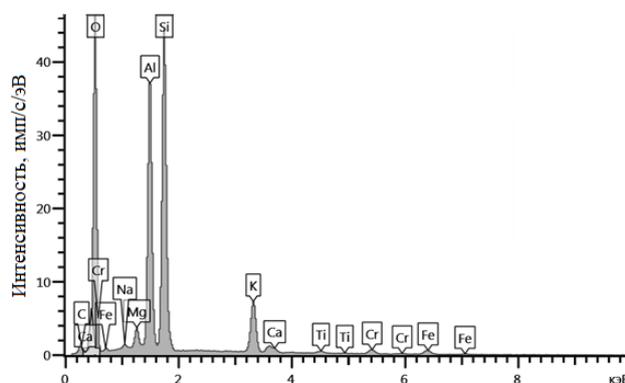


Рисунок 3.29 – Энергодисперсионный спектр M20

3,68 – C; 44,41 – O; 0,28 – Na; 1,22 – Mg; 16,93 – Al;
23,0 – Si; 0,34; 7,15 – K; 0,62 – Ca; 0,46 – Ti; 2,25 – Fe

На основе проведенных исследований можно заключить, что в объемно окрашенной стеновой керамике в областях, содержащих значительное количество соединений марганца присутствуют такие соединения как якобит (хромофорные кластеры I типа), гаусманит – Mn_3O_4 и биксбиит – $(Mn,Fe)_2O_3$. Области,

содержащие значительное количество соединений железа и незначительное количество марганца, фазовый состав которых представлен вюститом – $\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{1,1}$ и биксбиитом – $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$. В областях с содержанием оксида марганца от 0,51% до 6,64% и железа от 0,43% до 5,31% фазовый состав представлен якобитом (хромофорный кластер II типа) и биксбиитом – $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

3.5 Спектральные характеристики стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца

3.5.1 Выбор независимых факторов и функций отклика для определения спектральных характеристик объемно окрашенной стеновой керамики

Методом математического планирования эксперимента исследовано влияние тетраоксида марганца на цветовые характеристики объемно окрашенной стеновой керамики. В качестве независимых факторов выбраны концентрация отхода ванадиевого производства, мас. % – X_1 , и температура обжига стеновой керамики, °С – X_2 . Тетраоксид марганца вводили в количестве 2,5, 5,0, и 7,5 мас. %. Выбранные пределы варьирования от 2,5 до 7,5 % обоснованы результатами ранее выполненных пробных экспериментов, а также результатами исследований научных школ Столбоушкина А. Ю. и Котляра В. Д.

Температурный интервал обжига 950–1050 °С интересен с точки зрения совокупности происходящих в нем физико–химических процессов: образование якобсита и формирование хромофорных кластеров I и II типа.

Функциями отклика служили основные показатели в системе CIE $L^*a^*b^*$: L^* – светлота; a^* – краснота; b^* – желтизна; S^* – насыщенность; h^* – цветовой тон. Измерения свойств каждого состава выполнялось на пяти образцах. Относительная погрешность не превышала допустимых значений. Внешний вид образцов объемно окрашенной стеновой керамики свидетельствует о существенном различии цветовых характеристик конечного продукта.

Влияние температуры обжига и содержания тетраоксида марганца на цветовые характеристики стеновой керамики представлено в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Влияние температуры обжига и содержания тетраоксида марганца на цветовые характеристики стеновой керамики

Содержание пигмента, %	Температура обжига, °С		
	950	1000	1050
2,5			
5			
7,5			

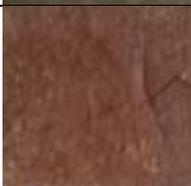
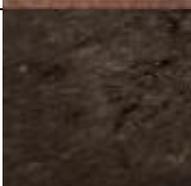
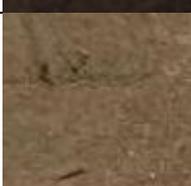
Матрица эксперимента представлена в таблице 3.10.

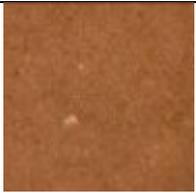
Математическую обработку результатов экспериментов проводили с использованием программы ReliaSoft DOE++. В результате обработки для каждой функции отклика с достаточно высоким коэффициентом корреляции определены параметры уравнений регрессии второго порядка общего вида:

$$Y = a + k_1 \times x_1 + k_2 \times x_2 + k_3 \times x_1 \times x_3 + k_4 \times x_1^2 + k_5 \times x_2^2 \quad (3.9)$$

Где, a – свободный член; $k_1; k_2; k_3; k_4; k_5$ – коэффициенты переменных.

Таблица 3.10 – Цветовые характеристики и параметры цветности стеновой керамики с содержанием тетраоксида марганца 2,5%, 5,0%, и 7,5 %

Значение переменных				Функции отклика					Графическое отображение цвета
Кодированное		Натуральное		L	a*	b*	c*	h*	
X ₁	X ₂	C, %	T, °C						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-1	-1	2,5	950	44,7	10,8	13,9	18,1	53,1	
1	-1	7,5	950	39,7	4,6	7,3	10,8	70,8	
-1	1	2,5	1050	42,8	6,2	9,8	12,1	58,2	
1	1	7,5	1050	38,0	3,2	5,4	9,8	71,8	
0	0	5	1000	40,3	5,8	7,2	11,2	70,2	
1	0	7,5	1000	38,8	3,0	5,6	10,2	71,2	
0	-1	5	950	42,1	6,8	10,2	11,9	57,9	
0	1	5	1050	38,2	3,9	5,9	10,1	70,9	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-1	0	2,5	1000	41,7	8,9	12,1	14,6	53.9	

3.5.2 Математическое планирование и обработка результатов двухфакторного эксперимента над образцами стеновой керамики модифицированной тетраоксидом марганца

В подразделе представлены 3D-поверхности зависимости: L^* – светлота, a^* – краснота, b^* – желтизна, c^* – насыщенность, h^* – цветовой тон.

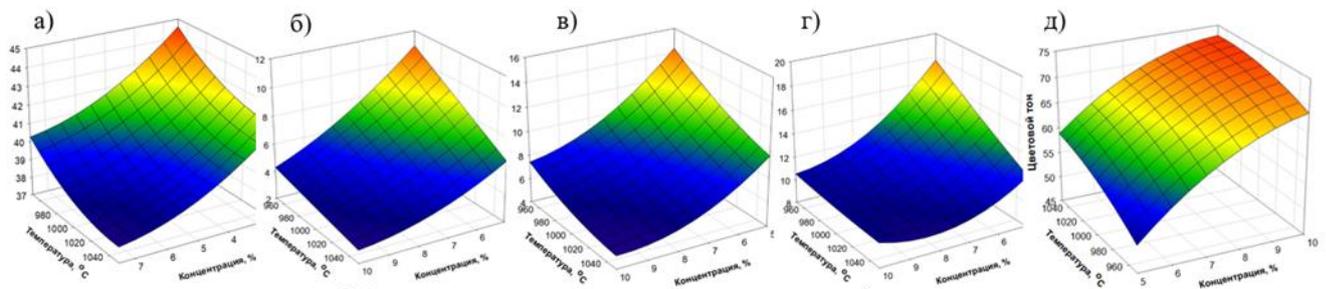


Рисунок 3.30 – 3D-поверхность зависимости от варьируемых факторов:
 а) светлоты – L^* б) красноты – a^* в) желтизны – b^* г) насыщенности – c^* д)
 цветowego тона – h^*

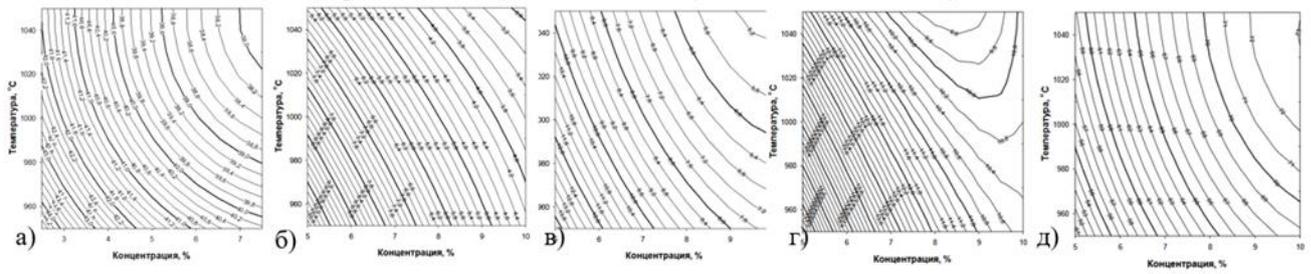


Рисунок 3.31 – Графическое решение уравнения регрессии в виде номограммы для функции отклика:

- а) светлоты – L^* б) красноты – a^* в) желтизны – b^*
 г) насыщенности – C^* д) цветового тона – h^*

Наиболее важным фактором при оценке цветовых характеристик объемной керамики является показатель светлоты. На рисунке 3.30а представлена 3D-поверхность зависимости светлоты от варьируемых факторов. Графическое решение уравнения регрессии в виде номограммы представлено на рисунке 3.31а. Значение коэффициентов уравнений регрессии представлены в таблице 3.11. Значения дисперсии адекватности составляют: $D_a=1,148$; $D_{cp}=5,21$.

Таблица 3.11 – Коэффициенты уравнений регрессии светлоты

переменные	a	b	c	d	e	f
кодированные	39,767	-2,117	-1,25	0,75	0,65	0,05
натуральные	334	0,7533	-0,945	0,12	0,000	0,0004

Как видно из рисунка 3.30а и 3.31а с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С показатель светлоты снижается 44,7 до 38,2, что свидетельствует об усилении интенсивности окраски объемно окрашенной стеновой керамики в темные цвета при содержании тетраоксида марганца 2,5 %. При содержании тетраоксида марганца 5% светлота снижается с 42,8 до 38,2% с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При содержании тетраоксида марганца

7,5 % светлота снижается с 39,7 до 28,0 % при увеличении температура обжига с 950 °С до 1050 °С.

На рисунке 3.30б представлена 3D–поверхность зависимости красноты от варьируемых факторов. Графическое решение уравнения регрессии в виде номограммы представлено на рисунке 3.31б. Значение коэффициентов уравнений регрессии представлены в таблице 3.12. Значения дисперсии адекватности составляют: $D_a=0,261$; $D_{cp}=6,914$.

Таблица 3.12 – Коэффициенты уравнений регрессии красноты

переменные	a	b	c	d	e	f
кодированные	5,4889	-2,517	-1,483	0,6167	0,02	0,8
натуральные	102,92	-3,847	-6,443	0,0987	0,000	0,0064

Как видно из рисунка 3.30б при концентрации 2,5% тетраоксида марганца краснота снижается с 10,8 до 6,2, с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При концентрации тетраоксида марганца 5% краснота снижается с 6,8 до 3,9 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При содержании тетраоксида марганца в стеновой керамике 7,5% краснота снижается с 4,6 до 3,2 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С.

На рисунке 3.30в представлена 3D–поверхность зависимости желтизны от варьируемых факторов. Графическое решение уравнения регрессии в виде номограммы представлено на рисунке 3.31в. Значение коэффициентов уравнений регрессии представлены в таблице 3.13. Значения дисперсии адекватности составляют: $D_a=0,352$; $D_{cp}=9,315$.

Таблица 3.13 – Коэффициенты уравнений регрессии желтизны

переменные	a	b	c	d	e	f
кодированные	7,4667	-2,917	-1,717	1,25	0,45	0,55
натуральные	274,8	-1,447	-4,794	0,2	0,000	0,0044

Как видно из рисунка 3.30г при концентрации 2,5% тетраоксида марганца желтизна изменяется с 13,9 до 9,8 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При концентрации тетраоксида марганца 5% желтизна снижается с 10,2 до 5,9 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При содержании тетраоксида марганца в стеновой керамике 7,5% краснота снижается с 7,3 до 5,4 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С.

На рисунке 3.30д представлена 3D–поверхность зависимости насыщенности от варьируемых факторов. Графическое решение уравнения регрессии в виде номограммы представлено на рисунке 3.31д. Значение коэффициентов уравнений регрессии представлены в таблице 3.14. Значения дисперсии адекватности составляют: $D_a=0,361$; $D_{cp}=7,275$.

Таблица 3.14 – Коэффициенты уравнений регрессии насыщенности

переменные	a	b	c	d	e	f
кодированные	11	-2,35	-1,467	1,55	0,10	1,25
натуральные	176,33	-7,42	-10,11	0,248	0,000	0,01

Как видно из рисунка 3.30д при концентрации 5% тетраоксида марганца насыщенность изменяется с 18,1 до 12,1 при увеличении температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При концентрации тетраоксида марганца 5% насыщенность снижается с 11,9 до 10,1 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При содержании тетраоксида марганца в стеновой керамике 7,5% насыщенность снижается с 10,8 до 9,8 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С.

На рисунке 3.30д представлена 3D–поверхность зависимости цветового тона от варьируемых факторов. Графическое решение уравнения регрессии в виде номограммы представлено на рисунке 3.31д. Значение коэффициентов уравнений регрессии для функции отклика цветового тона представлено в таблице 3.15. Дисперсия адекватности $D_a=18$, $D_{cp}=67,02$.

Таблица 3.15 – Коэффициенты уравнений регрессии цветового тона

переменные	a	b	c	d	e	f
кодированные	67,211	8,1	3,1833	-3,167	-1,32	-1,025
натуральные	-637,4	3,8	9,317	-0,507	-0,001	-0,008

Как видно из рисунка 3.30д при концентрации 2,5% тетраоксида марганца цветовой тон изменяется с 53,1 до 58,2 при увеличении температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При концентрации тетраоксида марганца 5% насыщенность увеличивается с 57,9 до 70,9 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С. При содержании тетраоксида марганца в стеновой керамике 7,5 % насыщенность увеличивается с 70,8 до 71,8 с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С.

3.6 Исследование влияния тетраоксида марганца на физико-механические и эксплуатационные свойства стеновой керамики

Исследована микротвердость керамики с содержанием 2,5%, 5% и 7,5% тетраоксида марганца (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Твердость образцов керамики по Виккерсу

Состав массы	Твердость, HV
М0	59,5±2,1
М2,5	66,4±2,5
М5	72,9±2,4
М7,5	82,5±2,2

Как видно из таблицы 3.16 с увеличением содержания в керамике тетраоксида марганца микротвердость увеличивается.

Результаты испытаний исследуемых составов на основе глины Гжельского месторождения представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Показатели качества керамики на основе глины Гжельского месторождения

Номер массы	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %	Усадка огневая, %	Плотность, кг/ м ³
М0	3,2	11,78	1,8	1869
М2,5	4,1	9,9	2,3	1891
М5	4,8	9,21	2,7	1904
М7,5	5,9	8,27	3,1	1966

Как видно из таблицы 3.17, с увеличением содержания тетраоксида марганца с 2,5% до 7,5% прочность на изгиб возрастает с 3,2 до 5,9 МПа, а водопоглощение снижается с 11,78 до 8,27 %.

3.7 Выводы

Представленные результаты исследований носят как теоретический, так и практический характер и могут быть рекомендованы для использования предприятиями керамической промышленности РФ.

Установлено, что в стеновой керамике, модифицированной тетраоксидом марганца, образуются хромофорные кластеры первого типа размером 50–70 мкм, и второго типа размером 20–30 мкм. Установлено, что хромофорные кластеры равномерно распределены по всему объему стеновой керамики, среднее расстояние между которыми составляет 110–240 мкм.

В колориметрической системе CIEL*a*b* были установлены закономерности изменения цветовых характеристик в зависимости от концентрации тетраоксида марганца интервалы 2,5–7,5 % и в зависимости от температуры обжига при 950 °С, 1000 °С, 1050 °С.

Установлено, что с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С светлота изменяется с 44,7 до 38,0, краснота изменяется с 10,8 до 3,0, желтизна с 13,9 до 5,4, насыщенность изменяется с 18,1 до 9,9, цветовой тон увеличивается с 53 до 71,8.

Тетраоксид марганца можно рассматривать как комплексную добавку и как корректирующий компонент, влияющий одновременно как на физико-механические, так и эстетические свойства стеновой керамики. Тетраоксид марганца позволяет повысить как прочность стеновой керамики, так и корректировать цвет обожженных изделий.

Установлено, что с увеличением содержания тетраоксида марганца с 2,5 мас. % до 7,5 мас. % твердость во Виккерсу возрастает с 59,5 до 82,5 HV, а также увеличивается прочность, плотность и усадка стеновой керамики.

Показано, что в процессе спекания в стеновой керамике образуются соединения: биксбиит $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, вюстит $\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{1,1}$ и якобит $\text{Mn}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

4.1 Исследование химического и фазового состава отхода ванадиевого производства

В подразделе представлены результаты исследований химического фазового состава отхода ванадиевого производства.

Химический состав марганецсодержащего отхода ванадиевого производства был исследован рентгенофлуоресцентным методом (РФА). Химический состав отхода представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химический состав отхода

Содержание оксидов, %								
CaO	SO ₃	Mn ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	ППП	Прочее
36,93	33,02	17,39	5,03	3,22	2,81	0,41	1,13	0,06

Из таблицы 4.1 следует, что в составе отхода присутствуют оксиды марганца и ванадия, которые выполняют роль хромофоров и могут использоваться для объемной окраски стеновой керамики. По данным РФА, базовой фазой ванадийсодержащих отхода выступает CaSO₄·2H₂O (двуводный гипс), а в качестве примесей фиксируются CaCO₃, Mn₂O₃ и MnO(OH). Эти данные приведены на рисунке 4.1.

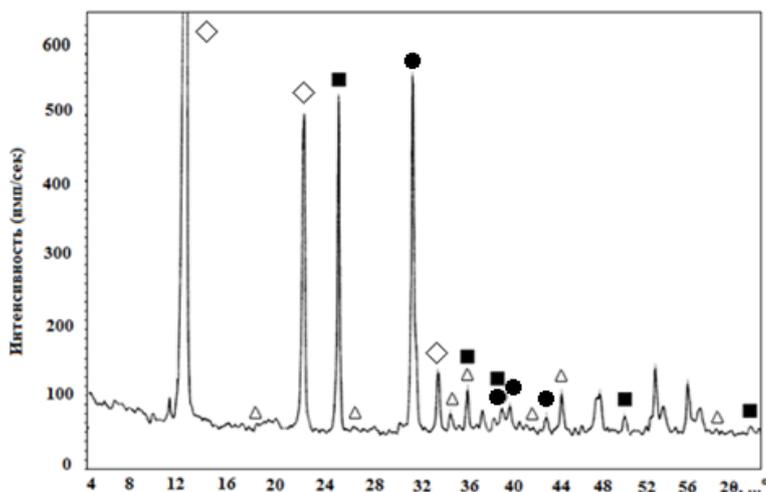
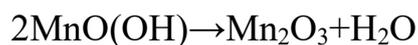


Рисунок 4.1 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма отхода ванадиевого производства: ◇ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ● – CaCO_3 ; ■ – Mn_2O_3 ; Δ – $\text{MnO}(\text{OH})$

Метагидроксид марганца состава $\text{O}=\text{Mn}-\text{OH}$ представляет собой нерастворимые в воде кристаллы буро-черного цвета плотностью $4,2\text{--}4,34 \text{ г/см}^3$ и твердостью по шкале Мооса – 4. В чистом виде метагидроксид марганца при 250°C разлагается по уравнению:



Как показано в соответствующем разделе диссертации, оксид марганца при термической обработке в составе стеновой керамике при 950°C , соединяясь с оксидом железа по диффузионному механизму, образует первичный якобит. При дальнейшем повышении температуры до 1050°C оксид марганца и оксид железа, частично переходят в расплав, а из расплава по механизму зародышеобразования образуется вторичный якобит.

4.2 Исследование воздействия термической обработки на фазовый состав отхода ванадиевого производства

4.2.1 Исследование влияния скорости нагрева на закономерности фазовых превращений

В подразделе изложены данные о влиянии термообработки на фазовый состав отхода ванадиевого производства. Диаграммы термодинамических кривых разложения отхода приведены на рисунках 4.2 и 4.3.

Первый эндотермический пик соответствует дегидратации двуводного гипса с образованием полуводного гипса. Второй пик отражает утрату воды из полуводного гипса и переход к ангидриту. Ускорение нагрева вызывает смещение эндотермических эффектов в область более высоких температур.

При скорости нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ первый эндотермический пик наблюдается при $119,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при скорости $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при $138,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Второй эндотермический пик фиксируется на $644,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и на $683,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

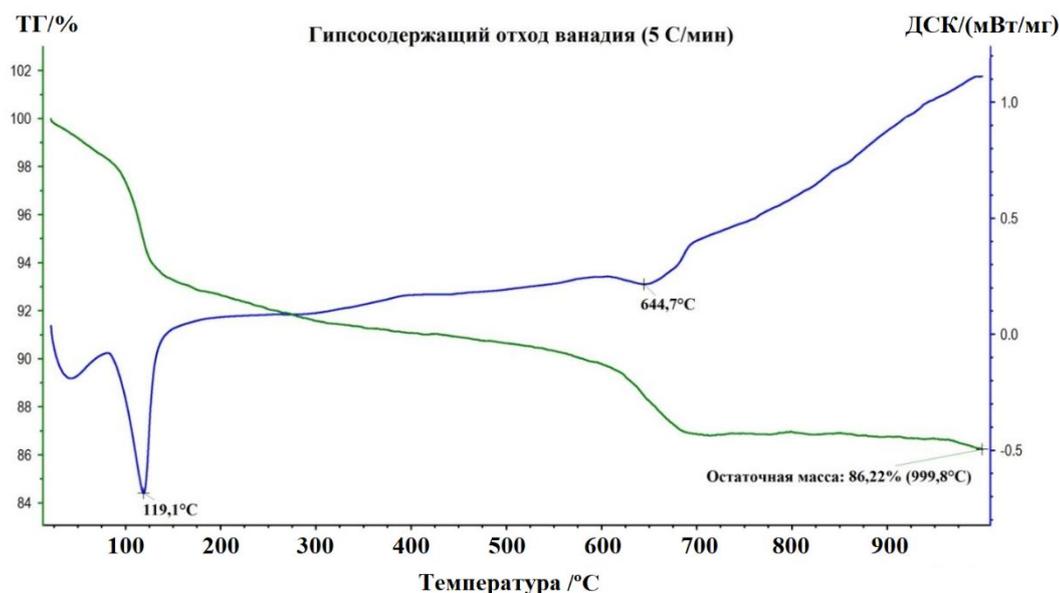


Рисунок 4.2 – ДСК отхода ванадиевого производства при скорости нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

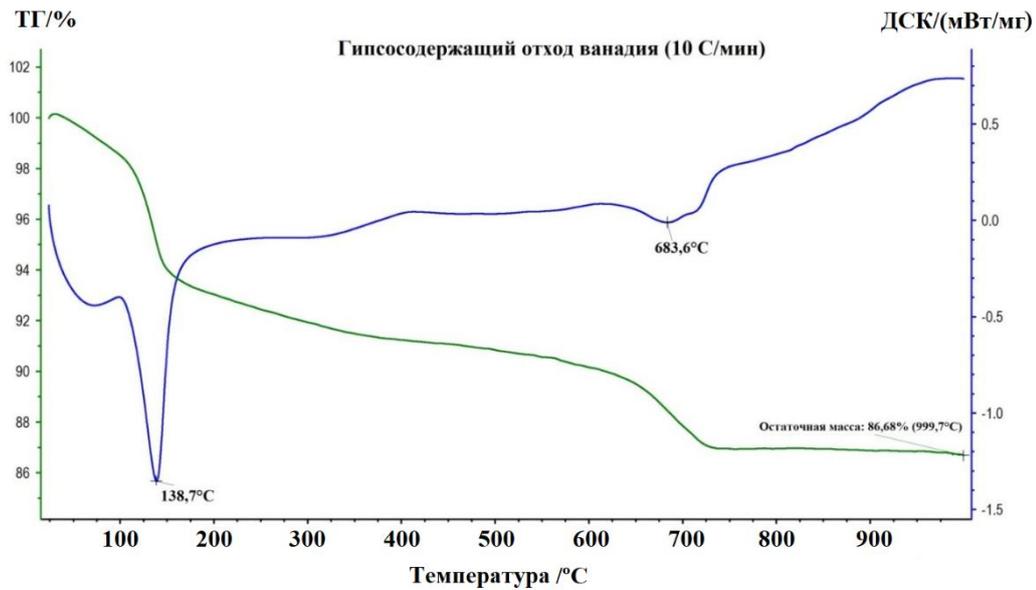


Рисунок 4.3 – ДСК отхода ванадиевого производства при скорости нагрева 10 °С / мин

Проведенные исследования позволили определить закономерности смещения первых и вторых эндотермических пиков к более высоким температурам при росте скорости нагрева с 5 °С/мин до 10 °С/мин. В монографии Рамачандрана выведено выражение, которое описывает влияние скорости нагрева на смещение признаков экзо- и эндотермических эффектов в области как низких, так и высоких температур:

$$T = a \pm b \cdot \lg \beta \quad (4.1)$$

где T – температура эффекта;

β – скорость нагрева, °С/мин;

a , b – постоянные коэффициенты [91].

Для первого эндотермического эффекта была решена система уравнений:

$$\begin{cases} 119 = a_1 + b_1 \cdot \lg 5 \\ 139 = a_1 + b_1 \cdot \lg 10 \end{cases} \quad (4.2)$$

Полученная на основе экспериментальных данных зависимость имеет вид:

$$T = 72,55 + 66,45 \cdot \lg \beta \quad (4.3)$$

Полученную зависимость проверяли на адекватность при 10°С/мин:

$$T_1 = 72,55 + 66,45 = 139 \quad (4.4)$$

При 5°C/мин:

$$T_2 = 72,55 + 66,45 \cdot 0,699 = 118,99 \quad (4.5)$$

Для второго эндотермического эффекта была решена система уравнений:

$$\begin{cases} 645 = a_2 + b_2 \cdot \lg 5 \\ 684 = a_2 + b_2 \cdot \lg 10 \end{cases} \quad (4.6)$$

Полученная на основе экспериментальных данных зависимость имеет вид:

$$T = 554,43 + 129,57 \cdot \lg \beta \quad (4.7)$$

Полученная зависимость проверялась на адекватность:

При 10°C/мин:

$$T_3 = 554,43 + 129,57 = 684$$

При 5°C/мин:

$$T_4 = 554,43 + 129,57 \cdot 0,699 = 645$$

Полученные данные сведены в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Влияние скорости нагрева на температуры дегидратации двухводного и полуводного гипса

Скорость нагрева β , °C/мин	Температура дегидратации двухводного гипса, °C		Температура дегидратации полуводного гипса, °C		Уравнения, связывающие температуру эффекта и скорость нагрева
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	
10	139	139	684	684	$T = 72,55 + 66,45 \cdot \lg \beta$
5	119	118,99	645	645	$T = 554,43 + 129,57 \cdot \lg \beta$

Полученные зависимости позволяют удовлетворительно описывать процесс дегидратации двухводного и полуводного гипса.

4.2.2 Идентификация фаз отхода ванадиевого производства

В подразделе представлены результаты исследований идентификации фаз отхода ванадиевого производства.

Схема фазовых превращений двуводного гипса представлена на рисунке 4.4.

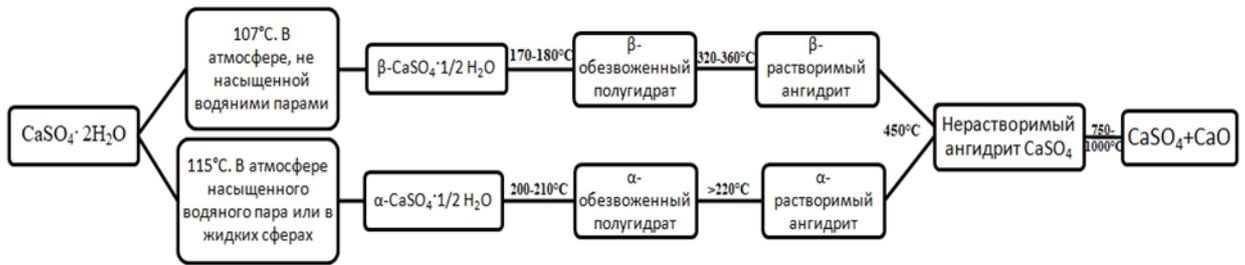


Рисунок 4.4 – Схема фазовых превращений двуводного гипса

С целью исследования фазовых превращений последовательно обрабатывали отход ванадиевого производства при 200 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре APL XTTRA (Thermo Fisher Scientific). Исследование выполняли в диапазоне 4–64 ° 2θ двойных углов, используя медный анод и радиацию К α при напряжении 40 кВ. Для идентификации фаз по дифрактограммам применяли картотеку ASTM в связке с программой Match (Phase Identification from Powder Diffraction).

Порошковые рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунке 4.5.

Эндотермические процессы дегидратации глинистых минералов наблюдаются в диапазоне температур 105–600 °С. Поэтому в термообработке керамических масс на основе красножгущихся глин с добавлением монтмориллонита целесообразно выбирать интервалы 200 °С, 500–600 °С и 700 °С. В технологиях стеновой керамики при термообработке таких составов происходят реакции дегидратации глинистых минералов, причем значительная часть дегидратации фиксируется в области 105–600 °С, что обуславливает необходимость применения указанных температурных режимов [92].

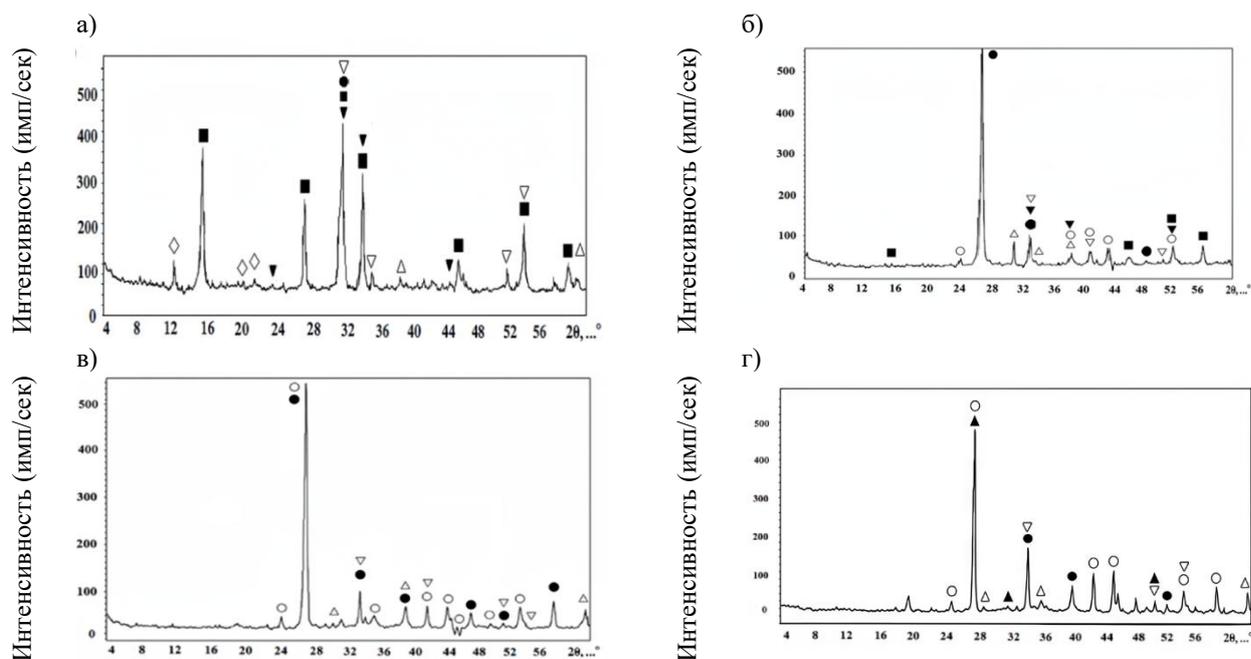


Рисунок 4.5 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма термообработанного отхода ванадиевого производства:

а) 200°C; б) 500°C; в) 600°C; г) 700°C:

◇ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■ – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; ● – CaCO_3 ; ○ – CaSO_4 ;

△ – MnO_2 ; ▽ – Mn_2O_3 ; ▼ – MnMn_2O_4 ; ▲ – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

При дегидратации каолина наблюдаются два эндотермических эффекта с малой интенсивностью в интервале температур 105–115 °С и высокой интенсивности при 550–600 °С. Дегидратация иллита характеризуется тремя эндотермическими эффектами с малой интенсивностью в интервале температур 110–125 °С и 540–580 °С и умеренной интенсивностью при 896–910 °С. При дегидратации нонтронита, минерала подгруппы монтмориллонита наблюдаются два эндотермических эффекта при 140–150 °С и 480–580 °С [92]. Значительный интерес представляют результаты фазовых превращений соединений марганца в отходе ванадиевого производства. Идентифицированные фазы соединений марганца представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Идентификационные фазы образцов отхода до и после их термической обработки

Температура обработки, °С	Идентифицированные фазы	Основные дифракционные максимумы, Å
25	Гроутит – $MnO(OH)$ Биксбиит – Mn_2O_3	4,17; 2,79; 2,67; 2,36; 2,30; 1,69 2,70; 1,83; 1,65
200	Биксбиит – Mn_2O_3 Пиролюзит – MnO_2 Гаусманит – $MnMn_2O_4$	2,70; 1,83; 1,65; 3,11; 2,40; 3,84; 2,73; 2,45
500	Биксбиит – Mn_2O_3 Пиролюзит – MnO_2	2,70; 1,83; 1,65; 3,11; 2,40;
600	Биксбиит – Mn_2O_3 Пиролюзит – MnO_2	2,70; 1,83; 1,65; 3,11; 2,40;
700	Биксбиит – Mn_2O_3 Пиролюзит – MnO_2 Ванадат марганца – $Mn_2V_2O_7$	2,70; 1,83; 1,65; 3,11; 2,40; 3,43; 2,85; 1,74

После термообработки отходов при 200 °С регистрируются очень слабые дифракционные пики, ассоциируемые с гаусманитом $MnMn_2O_4$ (пики на примерно 3,84 Å, 2,73 Å и 2,45 Å) и биксбиитом, у которого выражены основные пики на около 2,70 Å, 1,83 Å и 1,65 Å. Кроме того, наблюдаются дифракционные пики около 3,11 Å и 2,40 Å, которые можно отнести к пиролюзиту MnO_2 . При термообработке в диапазоне 500–700 °С основная фаза трансформируется в ангидрит $CaSO_4$, который становится ведущей фазой в системе. Пики при 3,43; 2,85; 1,74 Å ванадата марганца $Mn_2V_2O_7$ обнаружены после термообработки при 700 °С, что совпадает с результатами ряда других исследований [29].

4.3 Идентификация состава отхода ванадиевого производства с использованием ИК-Фурье спектров

До термической обработки в ИК-Фурье спектре отхода ванадиевого производства фиксировались полосы поглощения в диапазоне волновых чисел 400–1250 см^{-1} , а также слабые полосы в диапазонах 1250–1700 см^{-1} и 3000–3650 см^{-1} (рис. 4.6).

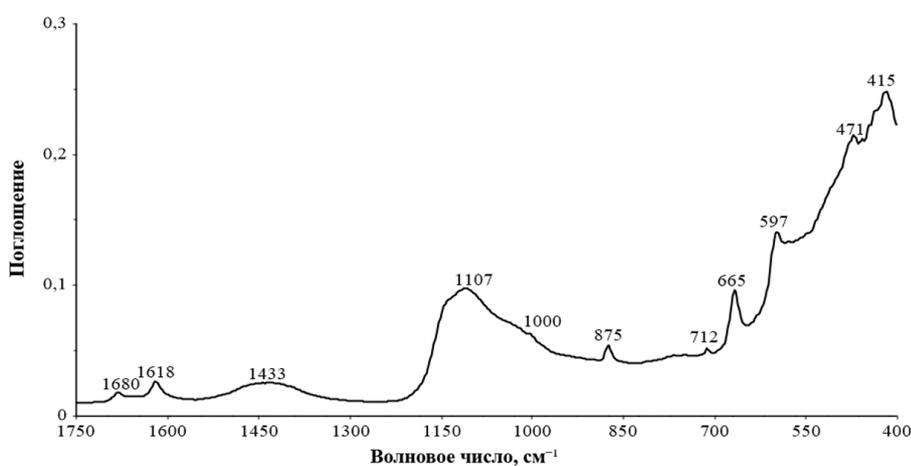


Рисунок 4.6 – ИК-Фурье спектр в диапазоне 400–1750 см^{-1} отходов ванадиевого производства до термической обработки

В работе [130] зафиксированы ярко выраженные полосы с разной амплитудой в ИК-Фурье спектре для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (двугидрат), $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полугидрат), $\beta\text{-CaSO}_4$ (нерастворимый ангидрит) и $\alpha\text{-CaSO}_4$ (высокотемпературный ангидрит). Позиции полос поглощения на 597, 665, 1107, 1618 и 1680 см^{-1} безошибочно свидетельствуют о присутствии $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образцах (рис. 4.6). Полученные результаты не противоречат имеющимся в научной литературе сведениям [131].

После термической обработки отхода ванадиевого производства при 200 °С сохраняются полосы поглощения при 1682 и 1618 см^{-1} , которые приписывают колебаниям воды Н-О-Н в структуре гипса (рис. 4.7), но не проявляются в ИК-

спектре после термической обработки отхода при 500 °С, 600 °С и 700 °С (рис. 4.8, 4.9, 4.10).

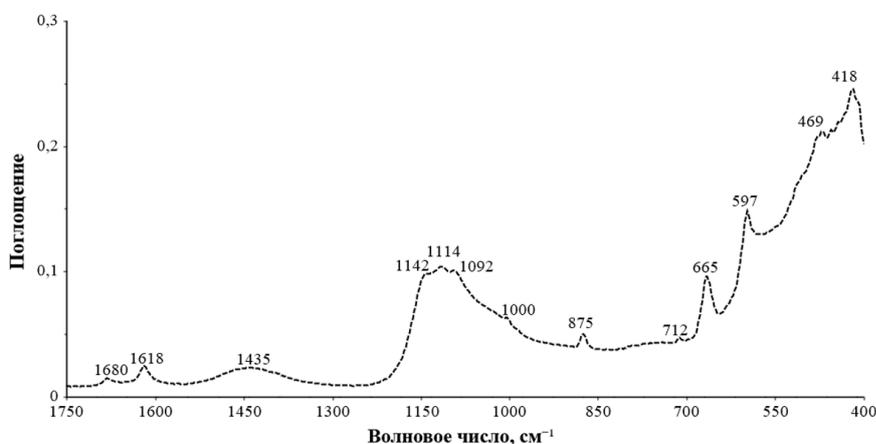


Рисунок 4.7 – ИК-Фурье спектр в диапазоне 400–1750 см⁻¹ отхода ванадиевого производства после термической обработки при 200 °С

После термической обработки до 200 °С профиль ИК-Фурье существенно не меняется, за исключением области 900–1200 см⁻¹. В широкой асимметричной полосе этой области выявляются несколько слабых пиков в диапазоне 1000, 1092, 1114 и 1142 см⁻¹, что указывает на образование полугидрата CaSO₄·0,5H₂O при доминировании CaSO₄·2H₂O в системе. Идентифицированные фазы ИК-Фурье спектров представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Полосы поглощения ИК-Фурье спектров в отходах ванадиевого производства

Полосы поглощения, см ⁻¹	Фаза
1	2
597;667;1107;1618;1680;3393;3490	CaSO ₄ ·2H ₂ O
712;875;1435	CaCO ₃
425–530; 3100–3500 – широкие полосы	α-MnO(OH)
510;580;616;995;1022 – максимумы полос	α-MnO(OH)

1	2
Плато в диапазоне 445–503;485	M_2O_3
782;951	$Mn_2V_2O_7$
1000, 1092, 114, 1142	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$
593, 611, 671, 1092, 1151	$CaSO_4$

При термической обработке в диапазоне температур 500–700 °С исчезают полосы поглощения, связанные с водой, и возникают новые полосы в 593, 611, 671, 1092 и 1151 cm^{-1} , которые приписываются анионам $[SO_4]^{2-}$ сульфату кальция (см. рис. 4.8).

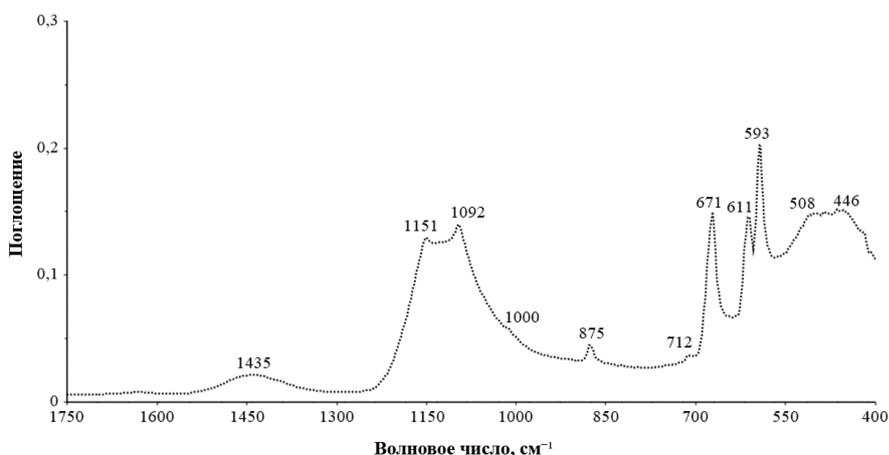


Рисунок 4.8 – ИК-Фурье спектр в диапазоне 400–1750 cm^{-1} отхода ванадиевого производства после термической обработки при 500 °С

Интенсивности пиков при 593, 611, 671, 1092 и 1151 cm^{-1} демонстрируют возрастание с повышением температуры термообработки (500, 600, 700 °С). Пик в районе 1092 cm^{-1} оказывается более выраженным, чем пик около 1151 cm^{-1} . Такое соотношение амплитуд полос поглощения свидетельствует о формировании нерастворимого низкотемпературного ангидрида β - $CaSO_4$.

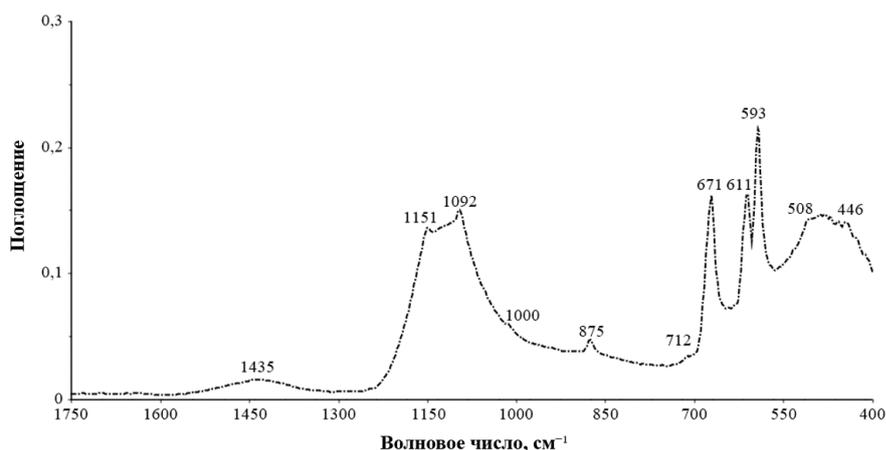


Рисунок 4.9 – ИК-Фурье спектр в диапазоне 400–1750 см^{-1} отхода ванадиевого производства после термической обработки при 600 °С

Полученные данные согласуются с результатами исследований других авторов [132, 133]. Наличие слабых неструктурированных полос с максимумами при 712, 875 и 1435 см^{-1} свидетельствует о колебаниях связи карбонат-иона $[\text{CO}_3]^{2-}$.

В отходах процессного цикла ванадия присутствует Mn^{3+} в роли сильного красителя, тогда как Mn^{2+} в видимой области спектра не образует выраженных полос поглощения. В отходах, связанных с производством марганца, соединения марганца встречаются в виде гидроксида – минерала гроутита $\alpha\text{-MnO}(\text{OH})$, а также в виде биксбиита M_2O_3 . Спектр гроутита меняется в зависимости от степени кристалличности: в виде ряда четких линий или широкой неструктурированной полосы поглощения в диапазоне 425–530 см^{-1} обусловлены Mn-O связями в октаэдре $[\text{MnO}_6]$, а в диапазоне 3100–3500 см^{-1} приписывают валентным колебаниям OH -групп [134, 135].

В спектре гроутита заметна широкая полоса с нечеткими максимумами при 510, 580 и 616 см^{-1} , соответствующая Mn-O и слабым полосам поглощения при 995 и 1022 см^{-1} , характерным для Mn-O-N центра в кристаллической структуре гроутита [136].

Фиксация указанных полос в ИК-Фурье спектре затруднена из-за частичного совпадения полос поглощения сульфатов и гроутита при доминирующих

сульфатных компонентах отходов. В диапазоне высоких частот присутствует узкая слабая полоса около 670 см^{-1} , приписываемая биксбииту Mn_2O_3 ; положение этой полосы совпадает с полосой сульфата (SO_4) [133]. Широкая неструктурированная полоса поглощения в виде плато в диапазоне $445\text{--}503\text{ см}^{-1}$ с нечетким максимумом около 485 см^{-1} идентифицируется за счет колебаний Mn-O в структуре биксбиита (рис. 4.10).

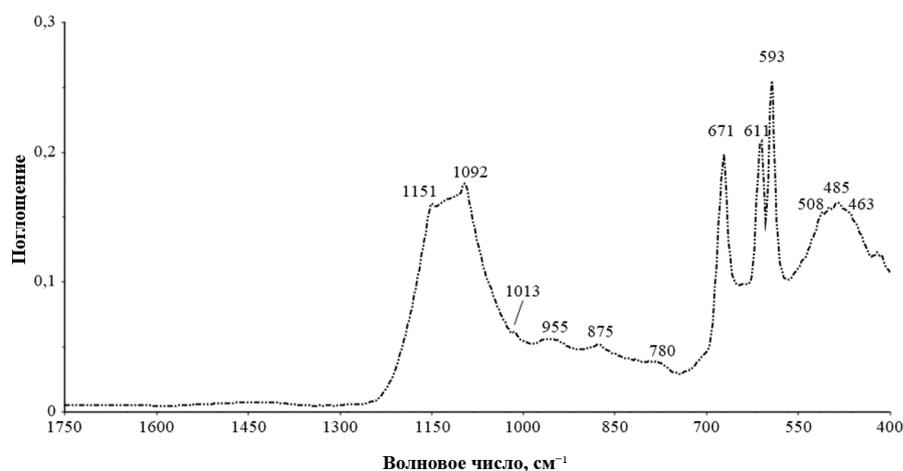


Рисунок 4.10 – ИК-Фурье спектр в диапазоне $400\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ отхода ванадиевого производства после термической обработки при 700 °C

Данные факты не противоречат информации, изложенной в работе [136]. Согласно работе [136], совместный обжиг ванадиевого шлака и пиролюзита в ходе окислительно-восстановительной реакции приводит к образованию ванадата марганца $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ при достижении температуры 670 °C . После термообработки при 700 °C в диапазоне $700\text{--}980\text{ см}^{-1}$ обнаружены две слабые и широкие полосы с максимумами 782 и 951 см^{-1} , которые приписывают соответствующим функциональным группам V=O и V-O-V ванадата марганца. Эти экспериментальные данные согласуются с выводами других авторов [137].

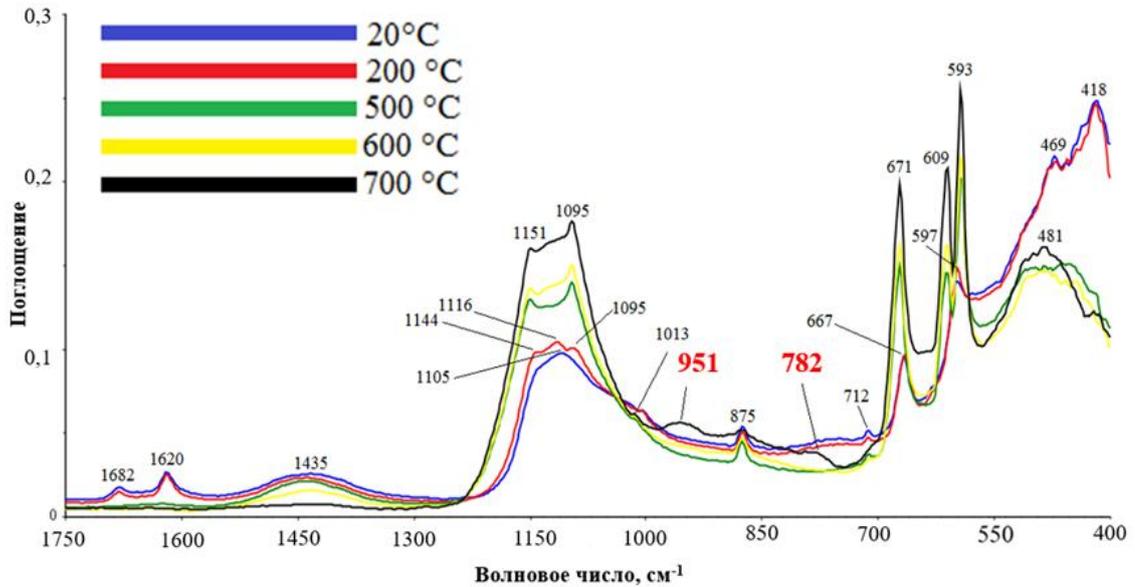


Рисунок 4.11 – ИК-Фурье спектры в диапазоне 400–1750 см^{-1} исходного образца и после их термической обработки при 200, 500, 600 и 700 $^{\circ}\text{C}$

Как видно из рисунка 4.11, ванадат марганца характеризуются двумя плато при 700 $^{\circ}\text{C}$: 782 см^{-1} и 951 см^{-1} .

4.4 Идентификация и изменение минерального состава отхода по UV-VIS- NIR спектрам

Спектры диффузного отражения в UV-VIS-NIR-диапазон исходного образца и продукты его обработки при 200 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$ и 700 $^{\circ}\text{C}$ изображены на рисунке 4.12.

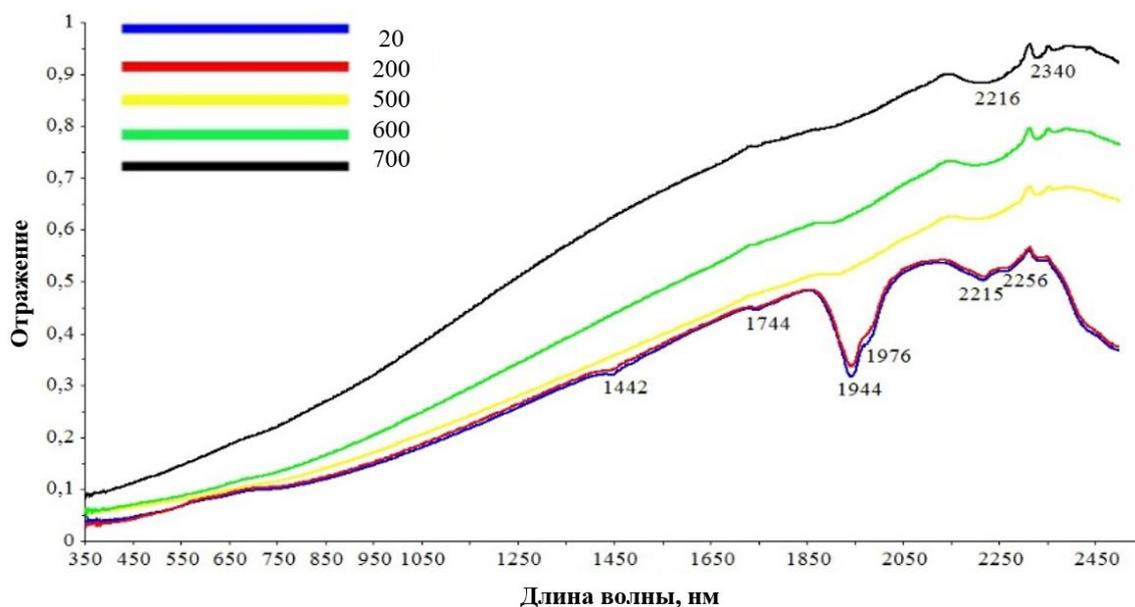


Рисунок 4.12 – UV-VIS-NIR спектры диффузного отражения исходного образца и после их термической обработки при 200 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С

Серая окраска с коричневатыми оттенками, согласно цветовым характеристикам, приведенным в таблице 4.4, объясняется сильным поглощением в UV-диапазоне. Исходные образцы помимо соединения марганца содержат незначительное количество ванадия, которое характеризуется интенсивной полосой поглощения в UV-диапазоне с максимумами около 312 нм и 239 нм соответственно; широкий край их спектра захватывает весь видимый диапазон (380–780 нм) и частично ближний инфракрасный диапазон (примерно до 1800 нм).

В NIR-диапазоне спектров образцов до и после обработки при 200 °С обнаружено несколько полос поглощения, связанных с водой в структуре гидросульфата кальция (гипс). Среди них выраженная асимметричная полоса Н–О–Н центра с двумя минимумами около 1944 нм и 1976 нм, а также две очень слабые полосы ОН центра при примерно 1442 нм и 1744 нм. Полосы Н–О–Н и ОН воды связывают со структурой гипса.

Интенсивность полос поглощения Н–О–Н и H_2O , относимых к гипсу, после термообработки при 200 °С снижается, а после обработки при 500 °С исчезает в NIR-спектре. Для идентификации карбонатных минералов и их отличия от прочих

минералов применяют полосы поглощения в диапазонах около 2150 и 2500 нм, приписываемые CO₃ центру. В NIR-спектре образцов до и после термообработки обнаруживаются две полосы: одна широкая без структурной особенности с двумя минимумами 2215 и 2256 нм и одна широкая в диапазоне 2400–2500 нм, соответствующая кальциту. Интенсивность полос поглощения с минимумами 2216 и 2340 нм, относимых к кальциту, не изменяется вплоть до термической обработки образца до 700 °С.

Тенденция усиления интенсивности характерных полос поглощения в ИК-Фурье спектрах образцов до и после термической обработки согласуется с наблюдаемыми изменениями UV–VIS–NIR спектров. Это свидетельствует о более выраженной локализации и усилении связей, соответствующих данным полосам, и поддерживает согласованность результатов двух методов. Пики сохраняют устойчивость и отмечается лишь незначительное смещение позиций, что подчеркивает сохранность основных ковалентных и ионных связей.

Таблица 4.5 – Цветовые характеристики отхода

Материал после обработки при температуре, °С	Координаты цвета в системе					Графическое отображение цвета
	L*	a*	b*	C*	h*	
20	28,20	3,93	13,52	14,08	73,78	
200	27,62	4,01	13,46	14,04	73,40	
500	29,05	2,61	7,87	8,30	71,65	
600	30,30	3,08	9,38	9,87	71,81	
700	38,28	3,73	11,03	11,65	71,31	

Образцы до и после термической обработки характеризуются темно-серой окраской с коричневым оттенком. Согласно таблице 4.4, цветовые параметры в системе CIE L*a*b* соответствуют низким значениям светлоты L^* 28,20–38,28 и красноте a^* 2,81–4,01 и желтизны b^* 11,03–13,52 при низкой насыщенности (11,65–14,08). На рисунке 4.13 приведены образцы отхода ванадиевого производства до термообработки и после термообработки при 700°C.



Рисунок 4.13 – Образцы отхода ванадиевого производства до термической обработки (а) и после термической обработки при 700 °С (б).

Минералы, относящиеся к оксидам марганца, отвечают за коричневую окраску материала, которая в ряде случаев может достигать почти до черного оттенка. Окрашивающий вклад вносит и ванадий: ионы V^{5+} в зависимости от условий обработки способны придавать желтый цвет, однако при их повышенной концентрации окраска смещается в коричневую область [1]. При этом равновесие между формами ванадия V^{3+} и V^{5+} само по себе очень неустойчиво, а присутствие Mn^{3+} дополнительно способствует смещению этого равновесия в сторону V^{5+} . В результате темно-коричневая окраска отходов, в которой при этом заметен желтый подтон, связана с совместным доминированием оксидов марганца и ванадия; вместе с тем именно преобладание марганцевых оксидов в первую очередь определяет общий цвет материала.

При термообработке до 700 °С фиксируется рост светлоты L^* и одновременное уменьшение желтизны b^* . Цветовой тон h^* при этом существенных изменений не демонстрирует, а насыщенность S^* постепенно снижается. Поскольку коричневую окраску в основном задают оксиды марганца, сдвиги цветовых параметров отражают изменения минерального состава оксидов

марганца и ванадия. Полученные цветовые характеристики согласуются с результатами оптической спектроскопии и указывают на формирование в процессе термообработки отходов новых минеральных фаз оксидов марганца.

4.5 Выводы

1. Установлено, что отход ванадиевого производства содержит 17,30% оксид марганца и 2,81% оксида ванадия. Показано, что основной фазой является $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (двуводный гипс), примесными компонентами являются CaCO_3 , Mn_2O_3 и $\text{MnO}(\text{OH})$.

2. Установлено, что при термической обработке отхода ванадиевого производства при 200 °С образуется биксбиит Mn_2O_3 , пиролюзит MnO_2 , гаусманит. При 500 °С биксбиит Mn_2O_3 и пиролюзит MnO_2 , при 600 °С биксбиит Mn_2O_3 и пиролюзит MnO_2 , а при 700 °С биксбиит Mn_2O_3 , пиролюзит MnO и ванадат марганца $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

3. При термической обработке отхода ванадиевого производства при 200 °С в отходе протекают процессы дегидратации двуводного гипса с частичным образованием полуводного гипса и ангидрита. С увеличением температуры до 500 °С двуводный гипс полностью переходит в полуводный гипс, а полуводный гипс частично переходит в ангидрит.

4. Установлено, что образцы отхода ванадиевого производства имеют низкие значения светлоты (L^* – от 27,62 до 38,28) при красновато-желтом оттенке (a^* – 2,61 до 4,01, b^* – 7,87 до 13,52) при средней насыщенности (C^* – от 8,30 до 14,08).

5 ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИГМЕНТА ЧЕРНОГО ЦВЕТА НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО ОТХОДА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

5.1 Математическое планирование и обработка результатов двухфакторного эксперимента

В подразделе представлены результаты исследований по влиянию пигмента на основе отхода ванадиевого производства на спектральные характеристики стеновой керамики.

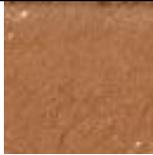
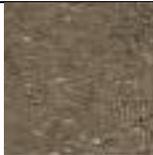
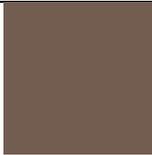
Методом математического планирования исследовали влияние марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на цветовые характеристики стеновой керамики на основе мусковитовой глины.

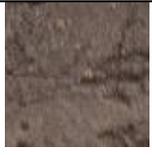
Предполагалась, что при обжиге керамических масс будет происходить образование якобсита за счет соединений марганца, находящихся в составе отходов ванадиевого производства и соединений железа, находящихся в составе глины Гжельского месторождения. Следует также отметить, что при предварительной термической обработке при 700 °С отхода ванадиевого производства образуется ванадат марганца, обладающий хромофорными свойствами.

Якобсит и ванадат марганца будут оказывать существенное влияние на такие координаты цвета в системе CIE L*a*b*, как светлоту (L*), красноту (a*), желтизну (b*), насыщенность (C*) и цветовой тон (h*).

С целью получения объективных и достоверных данных о влиянии предварительно термически обработанного марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на спектральные характеристики объемно окрашенной стеновой керамики задача была решена путем математического планирования эксперимента (таблица 5.1). Акт проведения испытаний представлен в приложении Г.

Таблица 5.1 – Матрица эксперимента

Значение переменных				Функции отклика					Графическое отображение по CIE L*a*b*	Наименование оттенка	Внешний вид
Кодированное		Натуральное		L*	a*	b*	C*	h*			
X ₁	X ₂	C, %	T, °C								
-1	-1	5	950	52,7	22,1	24,8	23,7	50,9		Теплый бежево-коричневый	
1	-1	10	950	41,3	6,5	8,6	12,9	62,8		Серо-коричневый	
-1	1	5	1050	46,7	16,7	17,8	17,3	53,8		Кирпично-оранжевый	
1	1	10	1050	38,7	3,67	6,87	10,5	71,1		Нейтральный серо-коричневый	
0	0	7,5	1000	41,6	6,9	10,1	12,3	60,3		Приглушенный теплый коричневый	

Значение переменных				Функции отклика					Графическое отображение по CIEL*a*b*	Наименование оттенка	Внешний ви
Кодированное		Натуральное		L*	a*	b*	C*	h*			
X ₁	X ₂	C, %	T, °C								
1	0	10	1000	40,1	5,7	9,4	11,8	68,1		Перламутрово- бежевый	
0	-1	7,5	950	40,9	11,8	13,7	14,8	54,1		Бледно- коричневый	
0	1	7,5	1050	39,7	6,1	8,9	11,2	67,5		Перламутрово- бежевый	
-1	0	5	1000	48,6	19,6	21,9	37,5	48,1		Сепия Крайола	

В качестве независимых факторов выбраны предварительно термически обработанный марганецсодержащий отход ванадиевого производства, мас. % – X_1 ; температура обжига стеновой керамики, °C – X_2 . Термически обработанный марганецсодержащий отход ванадиевого производства вводили в качестве керамического пигмента взамен тетраоксида марганца, производство Франция. Выбранные пределы варьирования количества вводимого термически обработанного марганецсодержащего отхода ванадиевого производства от 5% до 10%, обусловлены результатами ранее выполненных пробных экспериментов и являются вполне достаточными для эффективного проявления функциональных (эстетико-потребительских) особенностей материала.

Температурный интервал обжига (950–1050 °C) стеновой керамики, модифицированной термически обработанным марганецсодержащим отходом ванадиевого производства интересен с точки зрения совокупности происходящих в ней физико-химических процессов: образование хромофорных кластеров как за счет твердофазных реакций (первичный якобит), так и за счет процессов зародышеобразования и роста кристаллов вторичного якобита из жидкой фазы.

Функциями отклика служили координаты цвета в системе CIEL*a*b*: светлота – L, краснота – a*, желтизна – b*, цветовой тон – C* и насыщенность – h*.

Органолептическая оценка стеновой керамики наглядно свидетельствует о существенном различии цветовых характеристик в зависимости от содержания отхода ванадиевого производства и температуры обжига.

Математическую обработку результатов экспериментов проводили с использованием программы ReliaSoft DOE++. В результате обработки для каждой функции отклика с достаточно высоким коэффициентом корреляции определены параметры уравнений регрессии второго порядка общего вида (3.9).

Параметры уравнений регрессии и коэффициенты корреляции представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Параметры уравнений регрессии и коэффициенты корреляции

Коэффициенты уравнения регрессии	Функции отклика				
	L*	a*	b*	C*	h*
a	133,97	315,91	49,057	-19,92	500,73
k ₁ (x ₁)	-4,74	-2,403	-7,77	-5,927	-17,36
k ₂ (x ₂)	-6,753	-5,516	-10,30	-3,668	-11,68
k ₃ (x ₁ x ₂)	0,632	0,6579	0,6392	0,9893	-0,024
k ₄ (x ₁ ²)	0,000	0,000	0,000	-0,002	0,000
k ₅ (x ₂ ²)	0,0068	0,0051	0,0105	0,002	0,0108

Соответствующие уравнения представлены в виде аналитических выражений:

$$L^* = 133,97 - 4,74 \times x_1 - 6,753 \times x_2 + 0,632 \times x_1 \times x_3 + 0,0068 \times x_2^2 \quad (5.1)$$

$$a^* = 315,91 + k_1 \times x_1 - 2,403 \times x_2 - 5,516 \times x_1 \times x_3 + 0,0051 \times x_2^2 \quad (5.2)$$

$$b^* = 49,057 - 7,77 \times x_1 - 10,30 \times x_2 + 0,6392 \times x_1 \times x_3 + 0,0105 \times x_2^2 \quad (5.3)$$

$$C^* = -19,92 - 5,927 \times x_1 - 3,668 \times x_2 + 0,9893 \times x_1 \times x_3 - 0,002 \times x_1^2 + 0,0105 \times x_2^2 \quad (5.4)$$

$$h^* = 500,73 - 17,36 \times x_1 - 11,68 \times x_2 - 0,024 \times x_1 \times x_3 + 0,0108 \times x_2^2 \quad (5.5)$$

3D-поверхность зависимости светлоты от варьируемых факторов предоставлена на рисунке 5.1.

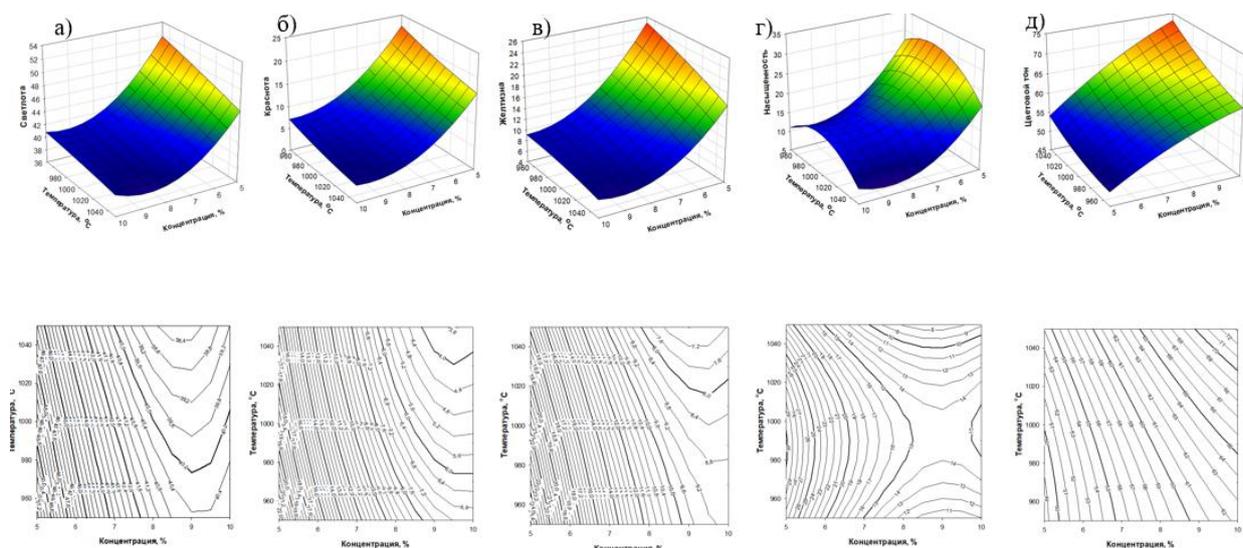


Рисунок 5.1 – 3D-поверхности зависимости эксплуатационных характеристик стеновой керамики от варьируемых факторов, а также графическое решение уравнений регрессии

а) светлота – L^* ; б) краснота – a^* ; в) желтизна – b^* ; г) цветовой тон – C^* ; д) насыщенность – h^*

Как видно из рисунка 5.1а с повышением концентрации в стеновой керамике отхода ванадиевого производства и повышением температуры до $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ показатель светлоты снижается с 52,7 до 38,7. При концентрации отхода 10 мас. % с увеличением температуры обжига с $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ светлота снижается незначительно с 41,3 до 38,7.

Как видно из рисунка 5.1б с увеличением концентрации в стеновой керамике отхода ванадиевого производства и повышением температуры до $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ краснота снижалась с 22,1 до 3,67. Следует отметить, что с увеличением температуры обжига с $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ краснота снижалась незначительно с 6,5 до 6,1. Однако при повышении температуры до $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ краснота снизилась практически вдвое до 3,67.

Как видно из рисунка 5.1в с увеличением концентрации в стеновой керамике отхода ванадиевого производства и повышением температуры до $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ желтизна уменьшалась с 24,8 до 6,87. При концентрации отхода ванадиевого производства

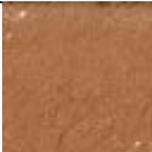
10 мас. % с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1000 °С желтизна возрастает незначительно с 8 до 9,4. При увеличении температуры обжига до 1050 °С желтизна снижалась до 6,87.

Как видно из рисунка 5.1г с увеличением концентрации в стеновой керамике отхода ванадиевого производства и повышением температуры с 950 °С до 1050 °С насыщенность снижалась с 24,8 до 8,6. При концентрации 10 мас. % с увеличением температуры 950 °С до 1050 °С насыщенность снижалась с 12,9 до 10,5.

Как видно из рисунка 5.1д с увеличением концентрации в стеновой керамике отхода ванадиевого производства и повышением температуры обжига цветовой тон возрастал с 50,9 до 71,1. При концентрации отхода 10 мас. % и с увеличением температуры с 950 °С до 1050 °С значение цветового тона повышалось с 62,8 до 71,1.

Влияние температуры обжига на цветовые характеристики объемно окрашенной керамики представлено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Влияние температуры обжига на цветовые характеристики объемно окрашенной керамики

Содержание пигмента, %	Температура обжига, °С		
	950	1000	1050
5			
7,5			
10			

Проведенные исследования позволили установить закономерности влияния пигмента черного цвета на основе отходов ванадиевого производства на цветовые характеристики стеновой керамики [139].

Полученный пигмент также был применен для получения керамических надглазурных красок черного цвета (приложение Д, Ж, И).

Установлено, что основными факторами, определяющими эстетико-потребительские свойства стеновой керамики, модифицированной марганецсодержащим пигментом на основе отхода ванадиевого производства, является концентрация пигмента в керамической массе и температура обжига.

5.2 Механизм формирования кластеров в стеновой керамике, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства

В подразделе представлены разработанные на основе экспериментальных исследований положения о механизме формирования хромофорных кластеров в стеновой керамике на основе соединений марганца, железа и ванадия.

В работах научных школ Столбоушкина А. Ю., Котляра В. Д., Платова Ю. Т. и других исследователей предложены различные механизмы формирования хромофорных кластеров в стеновой керамике, модифицированной, как тетраоксидом марганца (пигментами производства Франции, Голландии, Грузии), так и марганецсодержащими отходами промышленности (отход добычи марганцевых руд, пыль газоочистки от производства ферросиликата марганца и др.). В работе [78] отмечена актуальность использования марганецсодержащих техногенных отходов промышленности, в частности пыль газоочистки от производства ферросиликомарганца, для объемного окрашивания лицевого и декоративного кирпича. Предложена модель формирования цветовой окраски керамики техногенными отходами, содержащие оксиды металлов-хромофоров.

Разработана схема распределений красящих соединений и их влияние на цвет керамики в зависимости от концентрации марганецсодержащего отхода.

Установлено влияние избыточной концентрации хромофоров на поверхность керамических ядер, на окраску декоративной керамики при добавке техногенных отходов с пониженным содержанием хромофоров.

Однако в данной работе отсутствовали сведения и не проведены исследования по формированию фазового состава марганецсодержащих хромофорных кластеров. Также не исследовано влияние температуры обжига на цветовые характеристики керамики.

При использовании в качестве красящего компонента отхода добычи марганцевых руд для объемного окрашивания стеновой керамики на основе суглинка новокузнецкого, установлены закономерности влияния отхода как на цветовые характеристики стеновой керамики, так и на ее физико-химические характеристики [30].

Предложен механизм окрашивания керамических изделий матричной структуры при введении опудривающей добавки отходов, содержащих MnO_2 в количестве 5–10 мас.%. Однако в работе не рассмотрены закономерности образования якобсита при спекании керамических масс [30].

В работе [62] приведены результаты влияния на цветовые характеристики керамических лицевых изделий марганецсодержащих пигментов производства Франции, Голландии и Грузии в количестве 6 и 9 мас.%. Установлены закономерности влияния индекса блеска от температуры обжига керамических масс на основе глины Гжельского месторождения. Однако в работе [62] не уделено должного внимания механизму образования хромофорных кластеров на основе якобсита и их фазовому составу. В работе [62] не установлены закономерности формирования фазового состава хромофорных кластеров и влияние оксидов железа в исходном сырье на цветовые характеристики стеновой керамики с марганецсодержащими отходами.

В работе [138] предложены модель формирования структуры и схема распределения компонентов в стеновой керамике полусухого прессования с содержанием красящего компонента в виде шлака от выплавки феррованадия (содержащего MnO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3) в количестве 5–10 мас.%. Авторами предложено

отношение мольной доли оксидов-хромофоров (MnO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3) в матрице к сумме мольных долей кремнезема, глинозема, щелочных и щелочноземельных оксидов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{R}_2\text{O}$) в количестве 0,3–0,5. При температуре обжига 1000–1050 °С прочность повышалась на 20%.

К недостаткам выше цитируемых работ можно отнести:

– механизм окрашивания стеновой керамики с матричной структурой и шлаком от выплавки феррованадия применим только для технологии полусухого прессования;

– не установлены закономерности влияния тонины помола шлака на цветовые характеристики стеновой керамики;

– не установлен фазовый состав хромофорных кластеров, содержащих MnO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 .

Научной школой Столбоушкина А. Ю. предложена модель формирования цветовой окраски: вокруг зерна пигмента формируется четыре концентрические слоя: 1 – хромофорный слой с сильной окраской, 2 – хромофорный слой со средней окраской частиц, 3 – полихромный слой, 4 – диффузный слой. Выдвинуто предположение, что красящие частицы в материале распределяются равномерно, а их концентрация в материале с увеличением красящего компонента возрастает. Разработанная модель предусматривает нанесение на гранулу сферической формы из глинистого сырья диаметром 1–3 мм окрашенной оболочки толщиной 50–200 мкм, что позволяет усилить окрашивающий эффект [78].

Недостатком предложенной модели формирования цветовой окраски является ряд допущений по гранулометрическому составу глинистого сырья и по формированию окрашенной оболочки определенной толщины. Следует отметить несоответствие предложенной модели общепринятым положениям в области формирования хромофорных кластеров в результате кристаллизации новообразований из жидкой фазы, в обязательном порядке присутствующей в стеновой керамике.

Научной школой Котляра В. Д. [40] выдвинуто положение, что наиболее эффективный размер хромофорных кластеров составляет 20–40 мкм, а расстояние

между кластерами должно быть 150–200 мкм. Авторы предположили, что при таком размере кластеров повышается поглощение световых лучей. Также было выдвинуто предположение, что для получения насыщенного цвета в стеновой керамике обязательно наличие стеклофазы, которая является основой для рассредоточенных оксидов железа и феррита марганца. В клинкерном кирпиче черного цвета по утверждению авторов обнаружено значительное количество стеклофазы, а также кварц, муллит, тридимит, гематит и шпинели (феррит марганца), которые в силу их малого количества на рентгенограмме просматриваются не четко (2,53Å, 2,1Å).

Таким образом в настоящее время не существует единого подхода по выявлению лимитирующей стадии и механизма формирования хромофорных кластеров на основе якобсита, их фазового состава, размеров и распределения в керамическом черепке. Не установлены закономерности совместного влияния концентрации и температуры обжига на цветовые и спектральные характеристики керамических материалов, модифицированных марганецсодержащими материалами, в том числе термически переработанными отходами ванадиевого производства.

Отход ванадиевого производства представляет собой сложный техногенный гипсовый отход, содержащий в своем составе марганец и ванадий. Для получения пигмента отход термообработывали при 700 °С. Двуводный гипс переходил в полуводный, а затем в нерастворимый ангидрит. Предварительные эксперименты показали, что использование для объемного окрашивания стеновой керамики не термообработанного отхода не позволяет получить равномерную окраску за счет наличия в керамической массе растворимых соединений гидратов сульфата кальция и отсутствия в отходе ванадата марганца.

Оксид ванадия в отходе реагирует с оксидом марганца с образованием ванадата марганца уже при 670 °С, который совместно с образовавшимися с объемно окрашенной керамике якобитом обладают эффектом синергизма и окрашивают керамический черепок в черный цвет.

В таблице 5.4 приведена сравнительная информация по анализу энергодисперсионных спектров по содержанию марганца и железа в объемно окрашенной керамике пигментом на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства.

Таблица 5.4 – Анализ энергодисперсионных спектров по содержанию марганца и железа в объемно окрашенной керамике пигментом на основе отхода ванадиевого производства

Рисунок	Mn (мас. %)	Fe (мас. %)	V (мас. %)	Соотношение Mn / Fe	Фазовый состав
5.8	1,06	9,24	–	0,12	Вюстит, биксбиит
5.9	4,75	17,14	0,35	0,28	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит, ванадат марганца
5.10	0,28	0,38	–	0,73	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит
5.11	2,02	14,34	0,20	0,14	Якобсит (хромофорный кластер II типа), биксбиит, ванадат марганца
5.12	1,17	4,65	–	0,25	Вюстит, биксбиит
5.13	71,03	5,90	–	12,04	Гаусманит, биксбиит

На рисунке 5.8 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 1,06% марганца и – 9,24% железа.

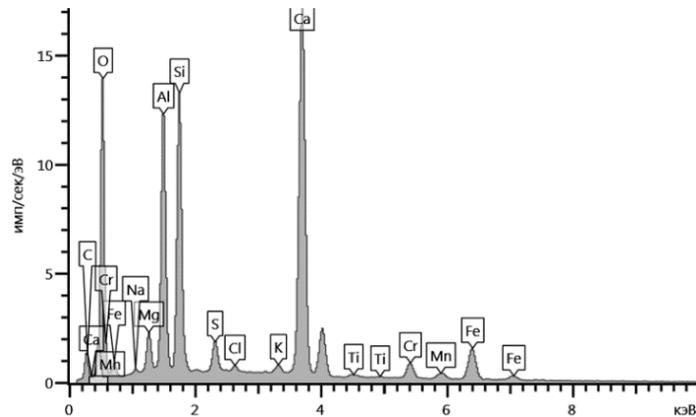


Рисунок 5.8 – Энергодисперсионный спектр (1)

C – 29,1; O – 32,9; Mg – 1,4; Al – 9,1; Si – 10,00; K – 0,5; Ca – 29,1; Ti – 0,3;
Mn – 1,06; Fe – 9,24; S – 1,4

На рисунке 5.9 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 4,75% марганца, 17,14% железа и 0,35% ванадия.

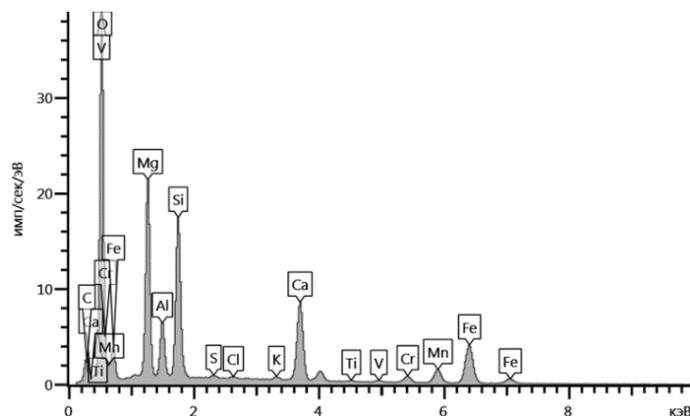


Рисунок 5.9 – Энергодисперсионный спектр (2)

C – 5,66; O – 37,23; Mg – 11,76; Al – 3,43; Si – 9,40; S – 0,18; Cl – 0,14;
K – 0,34; Ca – 9,42; Ti – 0,20; V – 0,35; Mn – 4,75; Fe – 17,14

На рисунке 5.10 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 0,28% марганца и 0,38% железа.

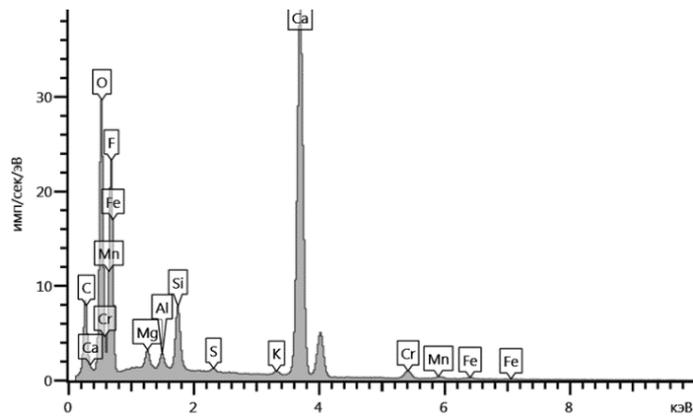


Рисунок 5.10 – Энергодисперсионный спектр (3)

C – 7,24; O – 30,08; F – 27,57; Mg – 0,72; Al – 0,55; Si – 2,29; S – 0,15; K – 0,27; Ca – 30,47;
Mn – 0,28; Fe – 0,38

На рисунке 5.11 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 2,02% марганца, 14,34% железа и 0,2% ванадия.

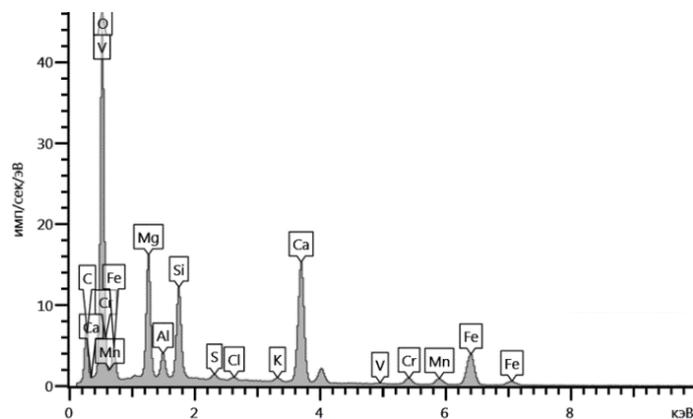


Рисунок 5.11 – Энергодисперсионный спектр (4)

C – 10,70; O – 43,41; Mg – 7,37; Al – 1,47; Si – 5,13; S – 0,32; Cl – 0,24;
K – 0,40; Ca – 14,41; Mn – 2,02; Fe – 14,34

На рисунке 5.12 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 1,17% марганца и 4,65% железа.

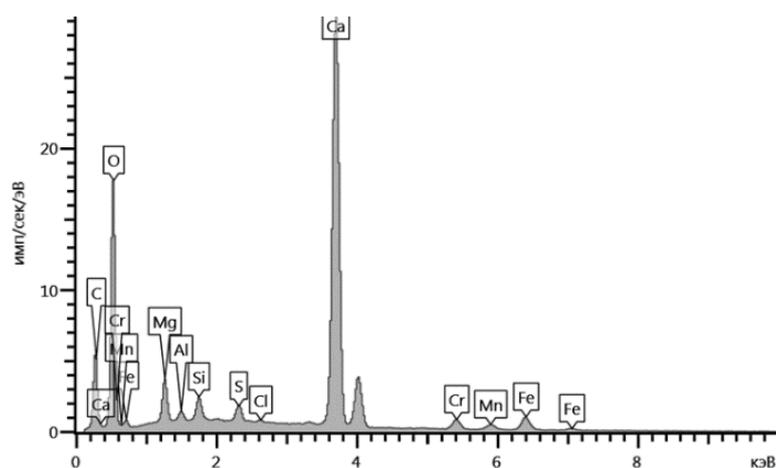


Рисунок 5.12 – Энергодисперсионный спектр (5)

C – 9,46; O – 40,25; Mg – 2,02; Al – 0,42; Si – 0,95; S – 0,85; Cl – 0,12;
Ca – 40,11; Mn – 1,17; Fe – 4,65

На рисунке 5.13 представлен энергодисперсионный спектр, включающий 71,03% марганца и 5,90% железа. Соотношение марганца к железу составляет 12,04, что указывает на присутствие в данной области гаусманита – Mn_3O_4 и биксбиита – $(Mn,Fe)_2O_3$.

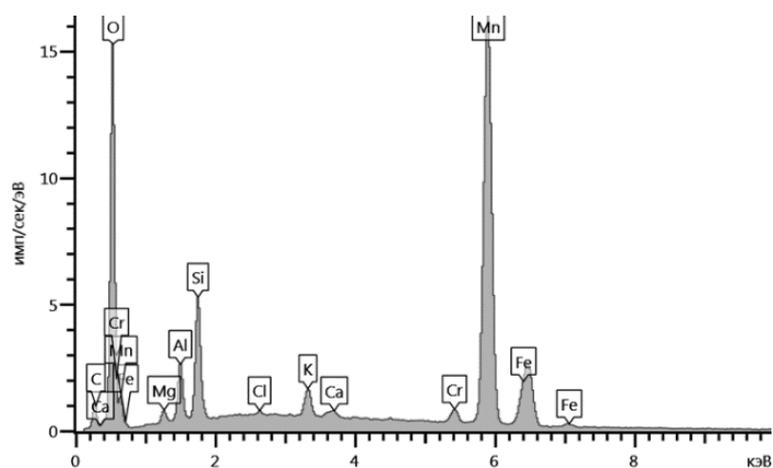


Рисунок 5.13 – Энергодисперсионный спектр (6)

C – 2,78; O – 12,43; Mg – 0,49; Al – 1,91; Si – 3,64; Cl – 0,14; K – 1,35;
Ca – 0,32; Mn – 71,3; Fe – 5,90

На рисунке 5.14 представлены области существования хромофорных кластеров, содержащих якобит нестехиометрического состава и ванадат марганца.

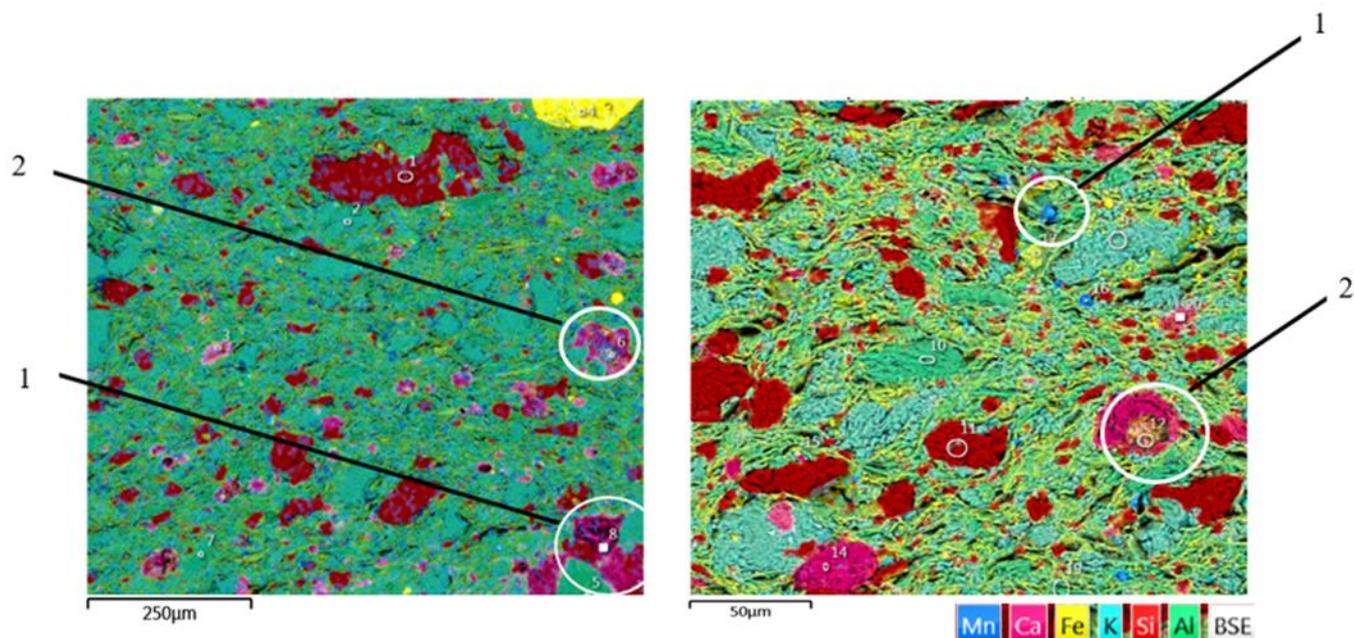


Рисунок 5.14 – Многослойная карта ЭДС стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства; 1 – хромофорные кластеры, содержащие якобит $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$; 2 – ванадат марганца $Mn_2V_2O_7$

Проведенные исследования, включающие анализ карт энергодисперсионных спектров стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства (см. Приложение К), позволяют заключить, что в объемно окрашенной стеновой керамике в областях, содержащих значительное количество соединений железа, марганца и ванадия присутствуют такие соединения, как вюстит, гаусманит, биксбиит, якобит (хромофорный кластер II типа).

Исходя из полученных характеристик микроструктуры, целесообразно перейти к технологической схеме производства пигмента на основе отходов

ванадиевого производства, предусматривающей следующие технологические операции:

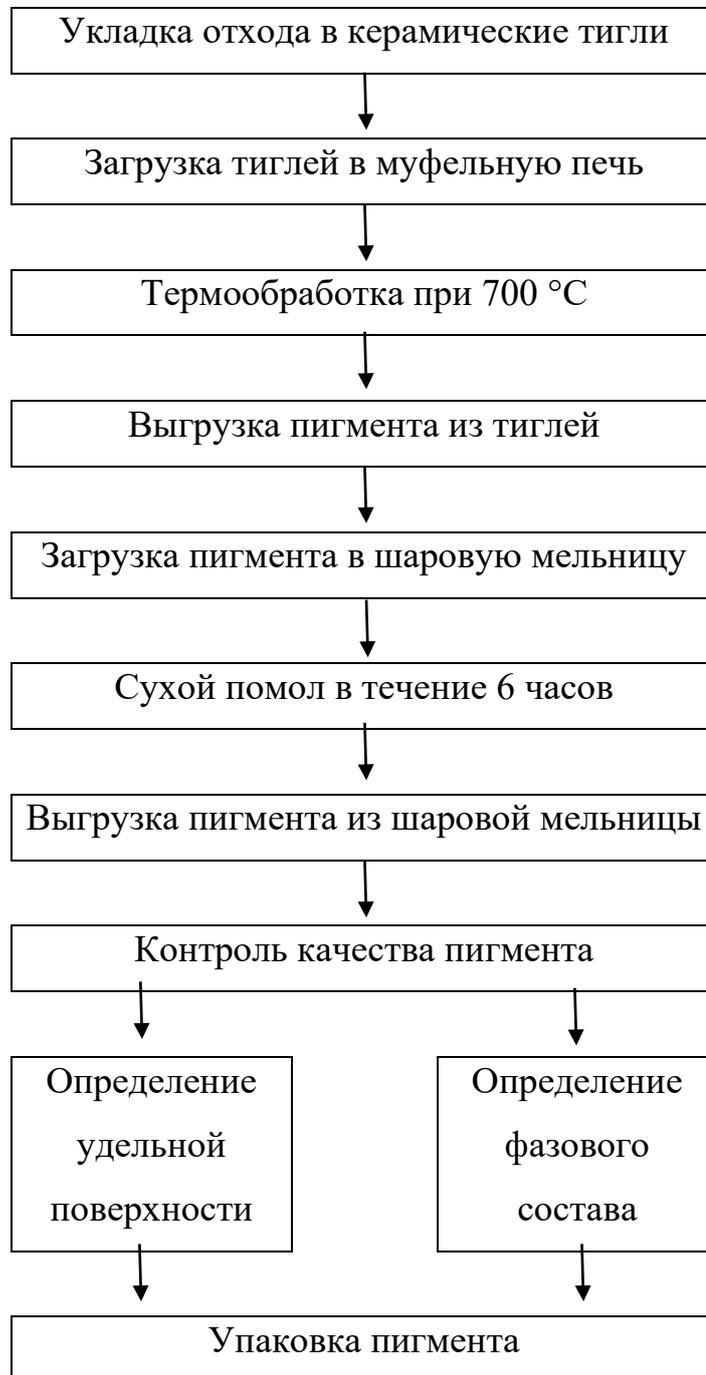


Рисунок 5.15 – Технологическая схема синтеза пигмента

Для более эффективного распределения частиц пигмента на основе отхода ванадиевого производства удельную поверхность доводили в результате помола до 5900–6400 см²/г. Как показали исследования, удельная поверхность пигмента (тетраоксида марганца) производства Франция не превышает 3000 см²/г.

Механизмы образования якобсита I и II типов, а также ванадата марганца по аналогии образования в керамике первичного и вторичного муллита показаны в таблице 5.5 с указанием лимитирующих стадий.

Таблица 5.5 – Механизм образования первичного и вторичного якобсита

Лимитирующая стадия	
Диффузионная	Кинетическая
Кинетика описывается диффузионными моделями	Кинетика описывается моделями зародышеобразования
Муллит	
Первичный муллит	Вторичный муллит
Температура синтеза $\geq 920 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (твердофазная реакция) Температура плавления муллита – $1800 \text{ }^\circ\text{C}$	Рост игольчатых кристаллов из образовавшихся зародышей в стеклофазе при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше.
Первичный якобит (размер 50–70 мкм)	Вторичный якобит (размер 20–40 мкм)
Температура синтеза $\geq 950 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$ (твердофазная реакция по Масленниковой) Температура плавления – $1243 \text{ }^\circ\text{C}$	Образование зародышей в расплаве ($1000\text{--}1050 \text{ }^\circ\text{C}$) и рост кристаллов якобсита (шпинель или феррит марганца), кубическая сингония
$670 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{MnO} + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Температура плавления ванадата марганца – $1380 \text{ }^\circ\text{C}$	

Разработанная технология позволяет синтезировать пигмент на основе отхода ванадиевого производства с образованием ванадата марганца, который является хромофором и совместно с образовавшимся в стеновой керамике

якобситом обеспечивает интенсивное объемное окрашивание стеновой керамики в черный цвет. Технологическая схема производства стеновой керамики, окрашенной пигментом на основе отхода ванадиевого производства приведена в приложении Л.

5.3 Исследование влияния пигмента на основе отхода ванадиевого производства на физико-химические и эксплуатационные характеристики стеновой керамики

В разделе представлены результаты исследований влияния пигмента на основе отхода ванадиевого производства на физико-химические эксплуатационные характеристики стеновой керамики.

Научной школой профессора Котляра В. Д. было доказано положительное влияние соединений марганца, в частности железомарганцевой шпинели $MnO \cdot Fe_2O_3$ (якобсит) на достижение черного цвета клинкерного кирпича. Хромофорные кластеры размером 20–40 мкм в своем составе могут содержать 25–27 мас. % MnO и 59–61 мас. % Fe_2O_3 .

Значительный вклад в теорию и практику формирования матричной структуры марганецсодержащей стеновой керамики внесла научная школа профессора Столбоушкина А. Ю.

Марганецсодержащая стеновая керамика, полученная компрессионным промыванием однородных гранул, имела повышенные значения прочности при сжатии и плотности.

Для проведения исследований было изготовлено методом пластического формования девять партий образцов с содержанием 5, 7,5 и 10 мас. % пигмента на основе отхода ванадиевого производства. После сушки образцы в виде кубиков размером $30 \times 30 \times 30$ и балочек размером $8 \times 18 \times 60$ мм обжигали при $950\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи с выдержкой при максимальной температуре 2 часа.

После обжига на по стандартной методике определялись: прочность на сжатие ($R_{сж}$) и изгиб ($R_{изг}$), водопоглощение (B), пористость открытую ($\Pi_{отк}$), плотность (ρ), объемную усадку (Y) и морозостойкость (M).

Результаты исследований приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Влияние пигмента на основе отхода ванадиевого производства на показатели качества стеновой керамики

Содержание отхода, %	Температура обжига, °С	Физико-механические и эксплуатационные характеристики						
		$R_{сж.}$, МПа	$R_{изг.}$, МПа	B , %	$\Pi_{отк.}$, %	ρ , г/см ³	$Y_{общ.}$, %	M , циклы
5	950	32	6,0	10,7	21,1	1,99	2,3	35
	1000	40	7,1	9,6	19,2	2,04	3,3	50
	1050	43	8,1	8,2	17,5	2,09	3,9	100
7,5	950	38	6,4	10,2	19,7	2,01	2,7	38
	1000	42	7,5	8,4	17,6	2,07	3,7	56
	1050	46	9,1	7,5	16,2	2,12	4,3	более 100
10	950	44	9,2	8,6	17,2	2,10	3,8	40
	1000	50	11,0	7,8	16,1	2,18	4,5	56
	1050	52	12,1	6,3	14,2	2,23	6,1	Более 100

Как видно из таблицы 5.6, при содержании в керамической массе 5% пигмента на основе отхода ванадиевого производства с увеличением температуры обжига с 950 °С до 1050 °С прочность на сжатие возрастала с 32 до 43 МПа, а прочность на изгиб возрастала с 6,0 МПа до 8,1 МПа. Плотность керамики

возрастала с $1,99 \text{ г/см}^3$ до $2,09 \text{ г/см}^3$, а морозостойкость – с 35 до 100 циклов замораживания-оттаивания.

При содержании в керамической массе 7,5 мас. % пигмента на основе отхода ванадиевого производства с увеличением температуры обжига с $950 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ прочность на сжатие возрастала с 38 МПа до 46 МПа, а на изгиб с 7,5 МПа до 9,1 МПа. Плотность стеновой керамики возрастала с $2,01 \text{ г/см}^3$ до $2,12 \text{ г/см}^3$, а морозостойкость возрастала с 38 до 100 и более циклов замораживания-оттаивания.

С увеличением содержания пигмента на основе отхода ванадиевого производства до 10% мас. прочностные характеристики возрастают до 52 МПа на сжатие и 12,1 МПа при изгибе при температуре $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

С увеличением температуры обжига с $950 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ водопоглощение снижается с 8,6% до 6,3%, открытая пористость снижается с 17,2% до 14,2%; общая усадка увеличивается с 3,8% до 6,1%. При $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ плотность стенок керамики достигает $2,23 \text{ г/см}^3$.

С целью получения объективных и достоверных данных о влиянии пигмента на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на показатели качества объемно окрашенной стеновой керамики было проведено математическое планирование эксперимента (таблица 5.7).

В качестве независимых факторов выбраны пигмент на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства, мас. % – X_1 ; температура обжига стеновой керамики, $^\circ\text{C}$ – X_2 . Функциями отклика служили физико-механические и эксплуатационные характеристики стеновой керамики: прочность на сжатие – $R_{\text{сж.}}$, прочность на изгиб – $R_{\text{изг.}}$, водопоглощение – V , открытая пористость – $P_{\text{отк.}}$, плотность стеновой керамики – ρ , усадка – $U_{\text{общ.}}$

Математическую обработку результатов экспериментов проводили с использованием программы ReliaSoft DOE++. В результате обработки для каждой функции отклика с достаточно высоким коэффициентом корреляции определены параметры уравнений регрессии второго порядка общего вида:

Параметры уравнений регрессии и коэффициенты корреляции представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Параметры уравнений регрессии и коэффициенты корреляции

Коэффициенты уравнения регрессии	Функции отклика					
	R сж.	R изг.	B	П отк.	ρ	У общ.
a	- 694	-28,19	18,333	108,88	-1,129	3,6889
$k_1(x_1)$	-2,733	-3,707	2,2067	3,88	-0,17	-3,273
$k_2(x_2)$	7,29	-1,321	-0,385	0,0573	-0,054	-1,395
$k_3(x_1x_2)$	0,24	0,1973	-0,024	-0,027	0,0061	0,0667
$k_4(x_1^2)$	-0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$k_5(x_2^2)$	-0,006	0,0014	0,0004	-0,0002	0,00006	0,0014

Соответствующие уравнения представлены в виде аналитических выражений:

$$R \text{ сж.} = 694 - 2,733 \times x_1 + 7,29 \times x_2 + 0,24 \times x_1 \times x_3 - 0,001 \times x_1^2 - 0,006 \times x_2^2 \quad (5.6)$$

$$R \text{ изг.} = -28,19 - 3,707 \times x_1 - 1,321 \times x_2 - 0,024 \times x_1 \times x_3 + 0,0051 \times x_2^2 \quad (5.7)$$

$$B = 18,333 + 2,2067 \times x_1 - 0,385 \times x_2 - 0,6392 \times x_1 \times x_3 + 0,0004 \times x_2^2 \quad (5.8)$$

$$P \text{ отк.} = 108,88 + 3,88 \times x_1 + 0,0573 \times x_2 - 0,027 \times x_1 \times x_3 - 0,002 \times x_1^2 - 0,0002 \times x_2^2 \quad (5.9)$$

$$\rho = -1,129 - 0,17 \times x_1 - 0,054 \times x_2 + 0,0061 \times x_1 \times x_3 - 0,00006 \times x_2^2 \quad (5.10)$$

$$Y \text{ общ.} = 3,6889 - 3,273 \times x_1 + 0,027 \times x_1 \times x_3 + 0,0667 \times x_1^2 + 0,0014 \times x_2^2 \quad (5.11)$$

3D-поверхности зависимости эксплуатационных характеристик стеновой керамики в зависимости от варьируемых факторов, а также графическое решение уравнений регрессии в виде номограмм для функций отклика представлены на рисунке 5.16.

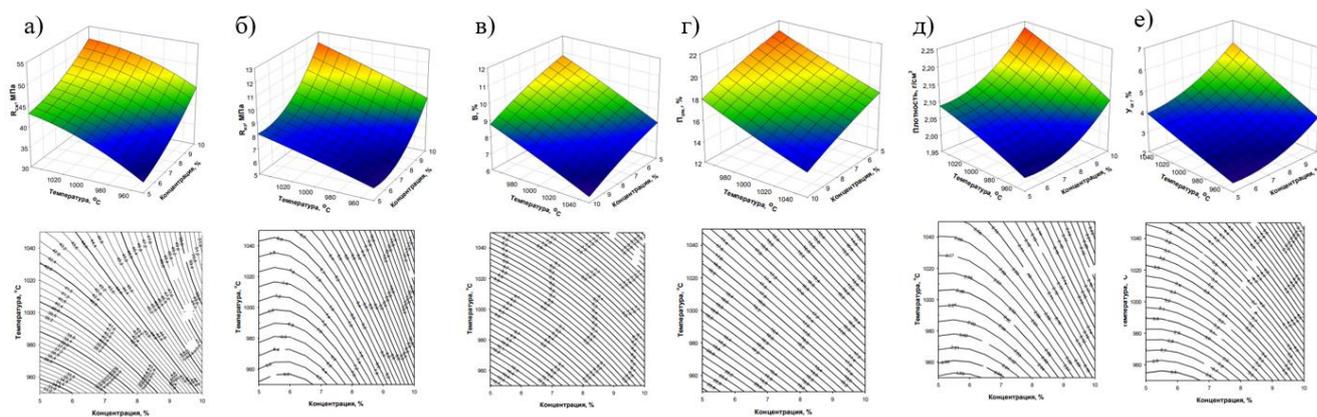


Рисунок 5.16 – 3D-поверхности зависимости эксплуатационных характеристик стеновой керамики от варьируемых факторов, а также графическое решение уравнений регрессии

а) прочность на сжатие.; Б) прочность на изгиб; в) водопоглощение; г) открытая пористость.; д) плотность; е) усадка

Как видно из рисунка 5.16 проведенные исследования позволили установить закономерности влияния пигмента черного цвета на основе отходов ванадиевого производства на эксплуатационные характеристики стеновой керамики.

Таким образом, установлено, что пигмент на основе отхода ванадиевого производства в составе стеновой керамики не только окрашивает стеновую керамику в различные оттенки коричневых и черных цветов, но и повышает физико-механические и эксплуатационные показатели.

5.4 Разработка технологии вспенивающейся краски черного цвета для декорирования изделий из стекла

В подразделе представлены результаты исследований по разработке технологии вспенивающейся краски черного цвета для декорирования изделий из стекла которую рекомендуется использовать при изготовлении витражей, панно и декорировании сортовой посуды.

Основной недостаток известных технологий вспенивающихся красок состоит в продолжительности технологического процесса, вследствие чего возрастает энергоёмкость всего цикла обработки. Существенным отличием разработанного способа по сравнению с известным (патент РФ 2759113), является ускорение технологического процесса получения вспенивающейся краски черного цвета.

Это достигается тем, что способ получения вспенивающейся краски черного цвета для декорирования изделий из стекла включает усреднение исходных компонентов, нанесение пасты на лицевую поверхность изделия, сушку и обжиг покрытия лицевой поверхности изделий из стекла, причем в качестве исходных компонентов используют отходы Курской магнитной аномалии и отходы ванадиевого производства, которые предварительно смешанные, после чего загружают в порошковый питатель плазменной горелки, производят термическую обработку в течение 1–2 сек, полученный стеклопорошок смешивают с натриевым жидким стеклом при соотношении компонентов 1:4:0,5 весовых частей, соответственно.

Сопоставительный анализ известной и разработанной технологий представлен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Известная и разработанная технологии способ декорирования вспенивающимися красками изделий из стекла

Известная технология патент РФ 2759113 «Способ декорирования вспенивающимися красками изделий из стекла»	Разработанная технология
1	2
Помол боя свинцового хрусталя и цветного стекла (45 минут) ↓ Усреднение порошка с натриевым жидким стеклом ↓ Нанесение пасты на лицевую поверхность изделия	Усреднение отходов Курской магнитной аномалии и отходов ванадиевого производства ↓ Загрузка смеси в порошковый питатель плазменного горелочного устройства и термической обработки

1	2
<p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Сушка и обжиг покрытия лицевой поверхности изделий из стекла</p>	<p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Смешение стеклопорошка с натриевым жидким стеклом</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Нанесение пасты на лицевую поверхность изделия</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Сушка и обжиг покрытия лицевой поверхности изделий из стекла</p>

Разработанная технология отличается от известной тем, что в качестве исходных компонентов используют отходы Курской магнитной аномалии и отходы ванадиевого производства, а затем смесь загружают в порошковый питатель плазменной горелки, производят термическую обработку в течение 1–2 сек, полученный стеклопорошок смешивают с натриевым жидким стеклом при соотношении компонентов 1:4:0,5 весовых частей, соответственно. Таким образом устраняется длительная во времени технологическая операция измельчение исходных компонентов.

В составе отходов обогащения Курской магнитной аномалии имеются отходы железа, а в составе отхода ванадиевого производства оксиды марганца. В результате высоких температур плазменной струи, порядка 7500–8000К, происходит плавление отходов и образование в расплаве якобсита, который является хромофором и окрашивает стекло и керамику в черные цвета [1] Полученный стеклопорошок после термической обработки смешивают с натриевым жидким стеклом. Полученная паста может быть использована для нанесения на лицевую поверхность стекла и керамики. При последующим технологическом обжиге на лицевой поверхности стекла и керамики образуется вспененное декоративное покрытие черного цвета.

Оптимальное соотношение компонентов, экспериментально полученное, представлено в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Оптимальное соотношение компонентов, экспериментально полученное

Отходы Курской магнитной аномалии, вес. части	Отходы ванадиевого производства, вес. части	Жидкое стекло, вес. части	Цвет вспенивающейся краски	Качество покрытия, органолептическая оценка
2	3	0,4	ненасыщенный черный	вспенивание отсутствует
1	4	0,4	насыщенный черный	неравномерное вспенивание
0,5	4,5	0,4	серый	неравномерное вспенивание
2	3	0,5	ненасыщенный черный	равномерное вспенивание
1*	4*	0,5*	насыщенный черный	равномерное вспенивание
0,5	4,5	0,5	серый	равномерное вспенивание
2	3	0,6	ненасыщенный черный	неравномерное вспенивание
1	4	0,6	насыщенный черный	неравномерное вспенивание
0,5	4,5	0,6	серый	разрыв пузырей покрытия

* – оптимальный вариант

Для получения вспенивающейся краски черного цвета брали отходы обогащения железистых кварцитов Курской магнитной аномалии следующего химического состава (мас. %): 11,34 – Fe общ. 7,9 – FeO; 65,02 – SiO₂; 2,21 – Al₂O₃; 2,7 – CaO; 4,97 – MgO; 0,192 – S; 0,148 – P; 0,6 – K₂O; 0,9 – Na₂O; 3,54 – CO₂; 0,245 – TiO₂; 5,2 – п.п.п. Отход ванадиевого производства имел следующий химический состав (мас. %): 36,93 – CaO; 33,02 – SO₃; 17,39 – Mn₂O₃;

3,22 – SiO₂; 2,81 – V₂O₅; 0,41 – Al₂O₃; 0,06 – п.п.п. [111]. Натриевое жидкое стекло использовали по ГОСТ 13078–2021. Отходы обогащения железистых кварцитов Курской магнитной аномалии брали в количестве 1,1 кг, с учетом потерь при прокаливании. Отходы ванадиевого производства брали в количестве 4 кг.

Смесь отходов усредняли в лабораторном смесителе в течение 10 мин. Полученную смесь загружали в порошковый питатель электродугового плазматрона УПУ–8М. Зажигали плазменную горелку ГН-5р. Плазмообразующим газом служил аргон марки А, расход которого составил 2,5 м³/час. Параметры работы плазматрона: ток 500А, напряжение 30В. Время пребывания частиц смеси составило 1–2 сек. Температура плазменной струи составила 7750 К. Скорость подачи порошка в плазменную горелку 60 г/сек. Полученный за 8 мин стеклопорошок в количестве 5 кг смешивали с 0,5 кг натриевого жидкого стекла в течение 5 мин. Пасту с использованием шпателя наносили на стеклоизделия (сортовая посуда, стакан), высушивали при 150 °С и обжигали в муфельной печи при 500 °С.

На поверхности образовывалось высококачественное вспененное покрытие черного цвета.

На технологию декорирования вспенивающейся краской составлен технологический регламент (приложение М), выпуск опытно-промышленной партии был проведен на ООО «Плазмика» (г. Белгород) (приложение Н).

5.5 Синтез марблита с использованием высококонцентрированного источника энергии

В подразделе представлены результаты исследований по использованию отхода ванадиевого производства для плазменного синтеза марблита.

В настоящее время высококонцентрированные источники энергии с применением плазменных горелочных устройств используются для переработки и синтеза силикатных материалов на основе техногенных отходов промышленности.

Данные технологии повышают эксплуатационные показатели синтезированных материалов, значительно снижают энергозатраты, ускоряют технологический процесс [140, 141, 142]. Использование высококонцентрированных источников энергии позволяют получать тугоплавкие стекла, силикат глыбу, стеклянные волокна [98, 143, 144]. Облицовочный материал марблит является весьма востребованной продукцией в жилищном строительстве и успешно конкурирует с другими стеновыми и облицовочными керамическими материалами, изделиями из бетона с защитно-декоративными покрытиями, керамогранитом и др. Однако для получения марблита требуется дефицитное сырье и материалы, а традиционная технология требует значительных энергетических затрат [145]. Известен ряд технологий синтеза марблита, однако их недостатком является длительность технологического процесса, высокая энергоемкость и относительно низкое и качество конечного продукта [146, 147].

Разработана технология синтеза марблита с использованием отхода ванадиевого производства. На первом этапе на основе экспериментальных исследований разработан оптимальный состав шихты для синтеза марблита. Шихту для получения марблита готовили на основе смеси натриевого жидкого стекла, отходов ванадиевого производства и отходом обогащения железистых кварцитов Курской Магнитной Аномалии (КМА) при соотношении 1:2:1 весовых частей с использованием лабораторного смесителя. Жидкое натриевое стекло брали по ГОСТ 13078–2021.

Выпуск опытно-промышленной партии марблита был проведен на ООО «Плазмика» (г. Белгород) (приложение О), составлен технологический регламент (приложение П).

Морозостойкость марблита проводили по степени повреждений и потере массы (п. 7.4.1. и 7.4.2 по ГОСТ 7025–91). Водостойкость марблита производили по ГОСТ 10131.1–82.

Химический состав отхода ванадиевого производства и отхода обогащения железистых кварцитов КМА представлен в таблице 5.10 [146].

Таблица 5.10 – Химический состав отходов

Наименование	Содержание оксидов, мас. %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	V ₂ O ₅	П.п.п
Отходы обогащения железистых кварцитов КМА	66,19	9,51	9,06	6,44	3,70	4,08	0,69	0,51	0,16	0,11	–	–	5,19
Отходы ванадиевого производства	3,22	0,41	–	–	36,93	5,03	–	–	33,02	–	17,39	2,81	1,19

В качестве высококонцентрированного источника энергии использовали плазменные горелочные устройства собственной конструкции с температурой плазменного факела 7500 К., которые были вмонтированы в технологические проемы плазменной стекловаренной печи.

Для синтеза марблита с использованием высококонцентрированных источников энергии разработана плазменная стекловаренная печь (рис. 5.17), включающая корпус, выполненный с проемами в стенках, футерованный бадделеитокорундовым огнеупором, горелочное устройство, загрузочные карманы, причем на верхней стенке корпуса устройства выполнен проем, в который установлено горелочное устройство, представленное горелкой плазменного типа с порошковым питателем, кроме того два загрузочных кармана выполнены в боковых стенках корпуса напротив друг друга, под которыми находятся два проема для отвода отходящих газов, также на нижней стенке корпуса выполнены два проема для слива расплава силикатного стекла, снабженные затворами.

Высокие температуры плазменной струи позволяют за короткие промежутки времени разогревать силикатный расплав до 2000 К что позволяет существенно ускорить технологический процесс и снизить энергозатраты. Непрерывный слив расплава через два проема, снабженными затворами, обеспечивает непрерывность и ускорение процесса получения марблита [149].

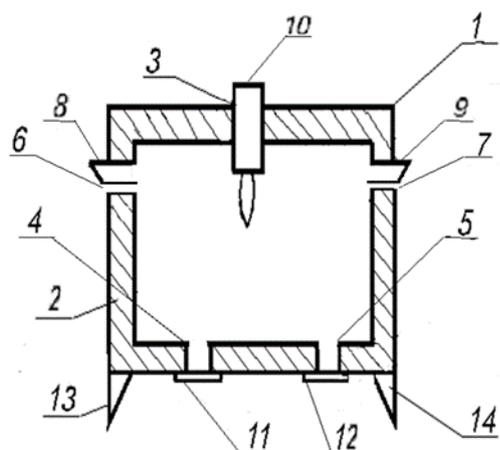


Рисунок 5.17 – Плазменная стекловаренная печь: 1 – корпус печи; 2 – футеровка печи (бадделеитокорундовый огнеупор); 3–7 – технологические проемы; 8,9 – загрузочные карманы; для подачи шихты 10 – плазменное горелочное устройство с порошковым питателем; 11,12 – затворы для слива расплава; 13,14 – опорные ножки для фиксации на горизонтальной поверхности

Плазменная стекловаренная печь включает корпус 1, футерованный бадделеитокорундовым огнеупором 2, выполненный с проемами 3, 4, 5, 6, 7 и загрузочными карманами 8 и 9. К верхней стенке корпуса 1 в проеме 3 крепится плазменное горелочное устройство 10 с порошковым питателем, отходящие газы которой отводятся через проемы 6 и 7. Карманы 8 и 9 для загрузки шихты выполнены в боковых стенках корпуса 1 напротив друг друга. Проемы 4 и 5, снабженные затворами 11 и 12, предназначены для слива расплава силикатного стекла. Корпус 1 оборудован двумя опорными ножками 13 и 14 для фиксации на горизонтальной поверхности.

Синтез марблита в плазменной стекловаренной печи включал следующие технологические операции. В загрузочные карманы 8 и 9 подавали гранулированную шихту. Зажигали плазменное горелочное устройство 10. Гранулированная шихта под действием высоких температур плазменной струи плазменного горелочного устройства 10 плавится с образованием силикатного расплава, который накапливался в корпусе 1 плазменной печи до уровня касания со струей плазменного горелочного устройства 10, который сохраняется на постоянной отметке за счет периодического открывания и закрывания затворов 11 и 12 на проемах 4 и 5, через которые силикатный расплав постепенно сливается в металлические формы на формовочный автомат (на рисунке не обозначено) для дальнейшей выработки готовой продукции. Отходящие плазмообразующие газы отводятся из корпуса 1 с через проемы 6 и 7.

Технологические параметры работы печи и показатели качества марблита представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Технологические параметры и показателей качества марблита

Наименование показателя	Значение показателя
1	2
Прочность на сжатие, МПа	165
Морозостойкость, циклы	130

1	2
Водостойкость, гидrolитический класс	2/98
Время синтез, час	0,20
Мощность работы плазмотрона, кВт	150
Расход плазмообразующего газа аргона, м ³ /час	2,9

Отход ванадиевого производства имеет в своем составе оксиды марганца и ванадия, которые в составе марблита окрашивают его в черный цвет. При плазменном синтезе марблита образуется расплав, обогащенный оксидом железа с пониженной вязкостью расплава, что ускоряет синтез марблита. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие в составе марблита кристаллических фаз (рис. 5.18).

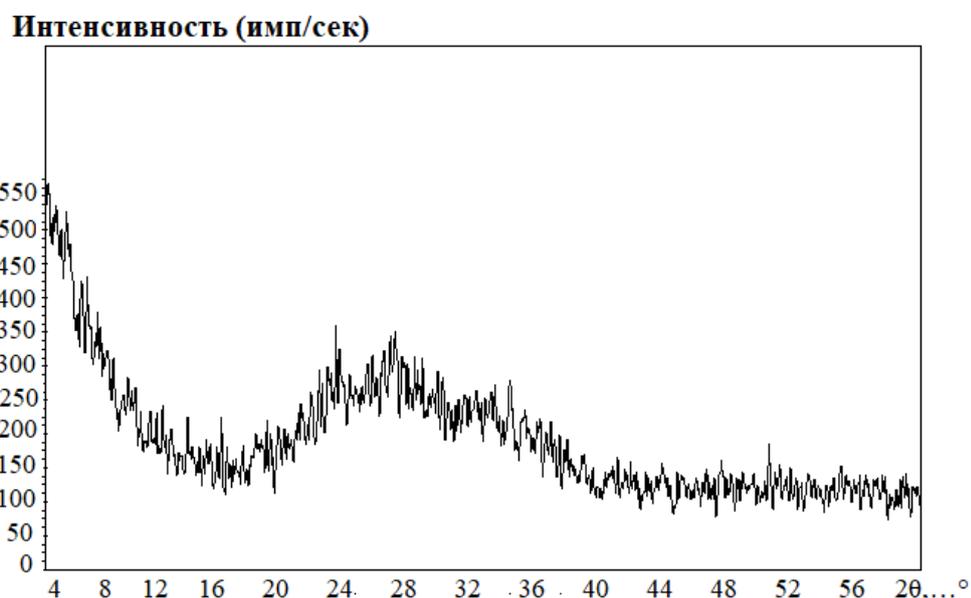


Рисунок 5.18 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма марблита

После синтеза исследовали твердость марблита. Введение в состав шихты оксидов марганца и ванадия способствует повышению микротвердости марблита.

Микротвердость марблита составляет 630 HV. Плиты синтезированного марблита представлены на рисунке 5.19.



Рисунок 5.19 – Плиты синтезированного марблита

5.6 Плазменный синтез керамического пигмента черного цвета на основе отхода ванадиевого производства

В подразделе представлены результаты исследований по синтезу пигмента черного цвета на основе отхода ванадиевого производства с использованием высококонцентрированных источников энергии. В настоящее время разработаны плазменные технологии переработки и синтеза силикатных материалов на основе техногенных отходов промышленности. Данные технологии позволят повысить эксплуатационные показатели продукции, значительно снизить энергозатраты, ускорить технологический процесс и повысить производительность труда [144, 145, 146]. Разработаны эффективные плазменные технологии получения тугоплавких стекол, силикат глыбы, стеклянных волокон [98, 146, 147]. Однако вопросы плазменного синтеза керамических пигментов на основе техногенных отходов промышленности не в полной мере освещены.

Разработана технология синтеза пигмента черного цвета с использованием высококонцентрированных источников энергии. На первом этапе технология

предусматривала создание гарнисажного слоя в тиглях для синтеза пигмента черного цвета. Перед технологической операцией синтеза пигмента черного цвета производили обработку тиглей плазменным факелом с целью создания гарнисажного слоя путем оплавления внутренней поверхности тигля, выполненного в огнеупорном блоке, в течение 1–2 минут. Под действием высоких температур поверхность оплавлялась при разогреве до 2200 ± 50 °С с образованием гарнисажного слоя.

В оплавленный проем с гарнисажным слоем укладывали предварительно гранулированную шихту из отхода ванадиевого производства. Зажигали плазменную горелку ГН-5р. В течение 10–12 минут в проеме образовывался расплав с температурой 2200 ± 50 °С. Температуру контролировали оптическим пирометром «Проминь».

Для создания гарнисажного слоя использовали плазменную горелку ГН-5р электродугового плазмотрона УПУ-8М. Параметры работы плазмотрона: сила тока 400–500 А; напряжение – 30 В; расход плазмообразующего газа аргона 2,5 м³/час, среднemasсовая температура составляла 8500 К.

Основным преимуществом разработанной технологии является использование плазменной струи для гомогенизации расплава.

После синтеза расплав сливался в воду с образованием гранул, которые после сушки мололи в шаровой фарфоровой мельнице с уролитовыми шарами в течение 2 часов.

Тонкодисперсный пигмент добавляли в керамические массы на основе мусковитовой глины Гжельского месторождения.

После пластического формования образцы размером 30×30×30 мм сушили в сушильном шкафу при 105 °С и обжигали в муфельной печи при максимальной температуре 1000 °С с выдержкой 2 часа.

Спектральные характеристики стеновой керамики объемного окрашивания определяли в диапазоне 380–750 нм на спектроколориметре Color i5 (X-Rite, Incorporated, USA) и преобразовывали с помощью программы Color IQ.

В качестве эталона использовали образцы стеновой керамики, не содержащие пигмент с индексом М0. Для определения полных отклонений цветовых характеристик использовали стеновую керамику М5, М7,5 и М10, содержащие 5%, 7,5% и 10 % пигмента соответственно.

После плазменного синтеза оксидный и фазовый состав исследовали на спектрометре APL 9900 Thermoscientific (Швейцария) и дифрактометре ART XTRA Thermo FisherScientific.

В результате плазменного синтеза пигмента, где расплав разогревается до 2000 °С, одновременно проходила полное разложение сульфата и переход оксида кальция в расплав, а также частичное инконгруэнтное испарение оксидов.

Для термической обработки использовали плазменную тигельную печь с гарнисажным слоем [70, 114, 150].

Известен способ варки стекла в корундовых тиглях с гарнисажным слоем, включающий предварительное образование гарнисажа в корундовом тигле из силикатных стекол заданного состава при температурах варки 1050–1180 К в течение 2 часов с последующим составлением шихты, загрузки шихты в корундовый тигель с гарнисажным слоем, варку стекла в течение 30 минут, отливку расплава в металлических формах и отжиг в муфельной печи [151].

Недостатком данного способа является использование дорогостоящих материалов для изготовления тиглей, длительность технологического процесса, и трудоемкость процесса создания гарнисажа. Разработанный способ синтеза стекол из техногенных отходов промышленности предусматривает использование в качестве исходного материала для изготовления тиглей с гарнисажом огнеупор марки КЛ-1,1. В огнеупоре (огнеупорный блок стандартных размеров) с использованием абразивного инструмента вырезали проем объемом 100–120 мл и верхним диаметром 80 мм, высотой 120 мм.

Как известно традиционные технологии синтеза стекол предусматривают такую важную и длительную во времени технологическую операцию, как гомогенизация расплава [152]. Разработанный плазменный способ получения

пигмента предусматривает гомогенизацию расплава под воздействием динамического напора плазменной струи.

Новизна плазменной технологии синтеза пигмента на основе отхода ванадиевого производства заключается в том, что перед термической обработкой отхода, гарнисажный слой в тигле из высокоглиноземистого огнеупора создается путем оплавления плазменной струей внутренней поверхности в течение 1–2 минут. Затем загружают гранулированную шихту в тигель и производят термическую обработку в течение 5–6 минут [70]. Технологические операции создания гарнисажного слоя и термической обработки отхода ванадиевого производства представлены на рисунке 5.20 [70].

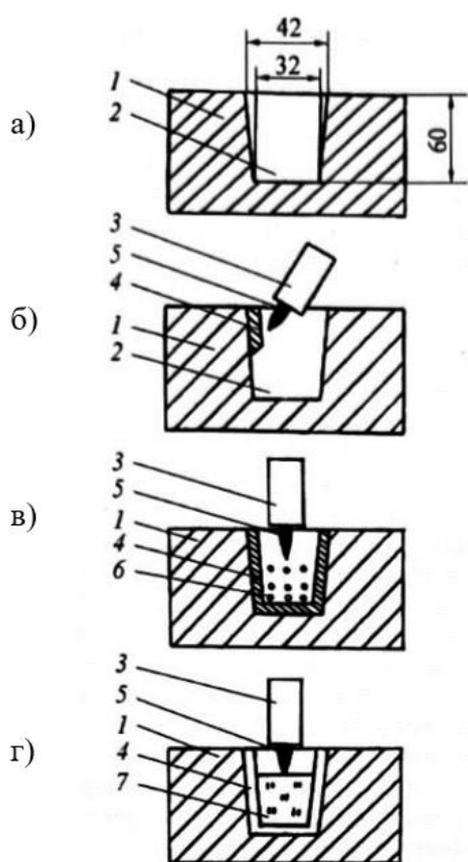


Рисунок 5.20 – Технологические операции термической обработки отхода ванадиевого производства

а – огнеупорный блок с проемом 100–120 мл; б – стадия формирования гарнисажного слоя плазменной струей; в – стадия загрузки гранулированной шихты; г – стадия образования расплава. 1 – огнеупорный блок; 2 – тигель (проем); 3 – плазменная горелка; 4 – плазменная струя; 5 – гарнисажный слой; 6 – гранулированная шихта; 7 – расплав

С использованием плазменной струи оплавливали проем (тигель) и формировали гарнисажный слой (рисунок 5.20б). В тигель с гарнисажным слоем загружали гранулированную шихту из отхода ванадиевого производства (рисунок 5.20в). С

использованием плазменной струи производили термическую обработку отхода (рисунок 5.20г).

Огнеупорный блок позволяет по своим геометрическим размерам выполнить несколько проемов (тиглей) или пакет тиглей, который помещали в плазменную печь, оснащенную несколькими плазменными горелками.

Конструкция плазменной тигельной печи представлена на рисунке 5.21.

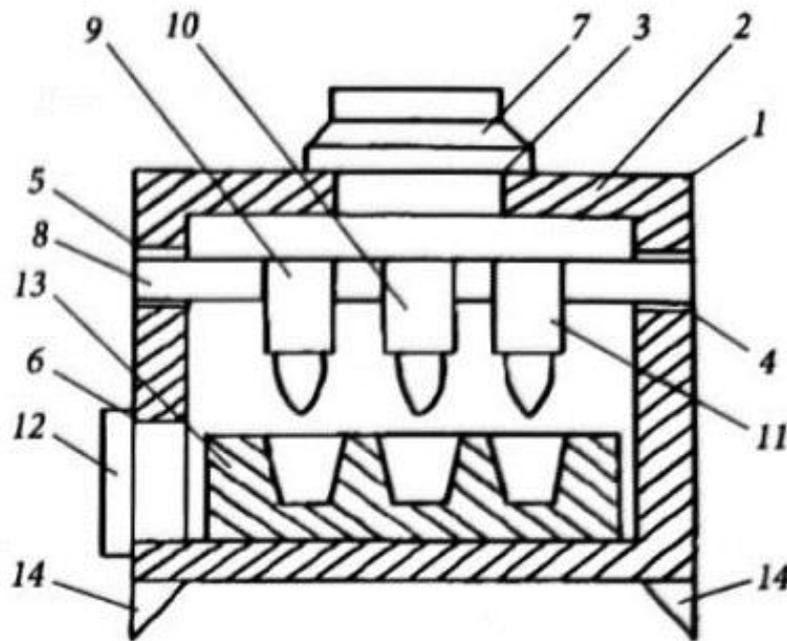


Рисунок 5.21 – Плазменная тигельная печь

Плазменная печь содержит корпус 1, футерованный огнеупором 2, выполненный с технологическими проемами 3, 4, 5, 6. В проеме 3 установлены вытяжная вентиляция 7, а в проемах 4 и 5 закреплена монтажная балка 8, на которой установлены и зафиксированы плазменные горелки 9, 10, 11. Через технологический проем 6, который снабжен затвором 12, установлен пакет тиглей 13. Тигельная печь установлена на опорные ножки 14.

В процессе плазменной обработки происходит полное разложение CaSO_4 с образованием CaO , образование и накопление расплава и инконгруэнтное

испарение оксидов. Как известно, под действием высоких температур происходит инконгруэнтное испарение оксидов [153].

Расплав обогащается оксидом кальция и алюминия и обедняется остальными оксидами. Химический состав отхода без учета SO_3 и п.п.п. до и после плазменной обработки представлен в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Содержание оксидов в пигменте до и после плазменной обработки

Содержание оксидов, мас. %											
CaO		Mn_2O_3		MgO		SiO_2		V_2O_5		Al_2O_3	
До плазменной обработки	После плазменной обработки	До плазменной обработки	После плазменной обработки	До плазменной обработки	После плазменной обработки	До плазменной обработки	После плазменной обработки	До плазменной обработки	После плазменной обработки	До плазменной обработки	После плазменной обработки
56,17	57,03	26,41	25,76	7,64	7,92	4,89	4,01	4,27	4,39	0,62	0,89

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированный пигмент является рентгеноаморфным (рисунок 5.22).

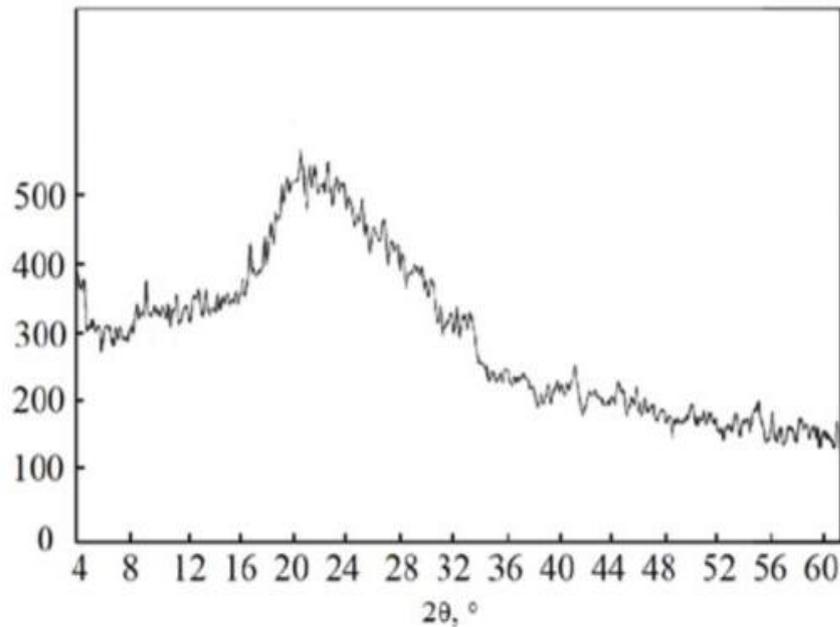


Рисунок 5.22 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма пигмента на основе отхода после плазменной обработки

Спектральные характеристики стеновой керамики, окрашенной отечественными и зарубежными пигментами черного цвета, были исследованы представлены в работе [62].

Сравнение преимуществ и недостатков цветовых моделей, как Lab, CMYK, RGB, HSB, HLS и XYZ позволило выбрать модель Lab, как наиболее подходящую для определения количественной оценки цветовых характеристик объемно окрашенной керамики [154, 155].

Для оценки колористических характеристик зачастую требуется оценить не абсолютные значения координат L^* , a^* и b^* , а отклонение от эталона для сравнения партии выпущенной продукции с данным эталоном. С этой целью определяют цветовой контраст ΔE , используемый для описания цветового отклонения. Однако, одинаковые значения ΔE для различных партий изделий может быть получено при различной визуальной оценке их колористических характеристик. На величину при $\Delta E = \text{const}$ для двух различных образцов существенное значение может оказывать структура поверхности, содержание стеклофазы в керамики, блеск и др. показатели.

Визуально глаз человека воспринимает образец с высоким уровнем блеска, как более темный по сравнению с образцом с такими же колористическими характеристиками, но имеющем фактурную или матовую поверхность [62].

Следует учитывать, что при различных значениях L^* , a^* и b^* двух образцов при органолептической оценке восприятие цветовых характеристик глазом человека может вызывать ощущение одинакового цвета. Данное свойство зрения в международной практике принято называть метамерией [155].

В связи с этим для более объективной оценки цвета определяли также показатель c^* и h^* .

Результаты оценки цветовых характеристик представлены в таблице 5.13. Керамический образец М0, взятый в качестве эталона, не содержал пигмент, образец М5 содержал 5% пигмента на основе отхода и имел светло-коричневый оттенок. Образец М7,5 имел темно-коричневый цвет. Образец М10 имел темный оттенок.

Таблица 5.13 – Цветовые характеристики образцов стеновой керамики

Шифр образца	Цвет	Координаты CIE L*a*b*				
		L*	a*	b*	c*	h*
М0	Красный	51,7	24,9	26,8	36,5	47,10
М5	Светло-коричневый	45,3	10,1	18,2	20,81	60,97
М7,5	Темно-коричневый	41,9	7,9	11,8	14,2	56,20
М10	Черный	38,7	5,8	8,9	10,62	56,90

Цветовой контраст рассчитывали по выражению (5.6):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (5.6)$$

где ΔL^* , Δa^* и Δb^* – различие в координатах цвета цветового пространства сравниваемых образцов.

Анализ цветовых характеристик показывает, что значения координаты L для керамики M0 составляет 51,7. С увеличением содержания в стеновой керамике отхода ванадиевого производства до 10% (M10) значение координаты L* снижается до 38,7. В стеновой керамике состава M0 краснота a* составляет 24,9. С увеличением в керамической массе отхода ванадиевого производства с 5% до 10% параметр красноты a* уменьшается с 10,1 до 5,8, а цвет изменяется от светло-коричневого до черного. В стеновой керамике состава M0 параметр желтизны b* составляет 26,8. С увеличением содержания в стеновой керамике отхода ванадиевого производства с 5% до 10%, параметр желтизны снижается с 18,2 до 8,9, а цвет изменяется со светло-коричневого о черного. По выражениям (1) и (2) были рассчитаны параметры C^*_{ab} и h^*_{ab} . Установлено, что с увеличением содержания в стеновой керамике отхода ванадиевого производства с 5% до 10%, насыщенность цвета C^* и цветовой тон h^* существенно изменяются. По данным светлоты L*, красноты a* и желтизны b* были рассчитаны цветовые контрасты стеновой керамики, модифицированной пигментов на основе марганецсодержащего отходом ванадиевого производства (таблица 5.14).

Таблица 5.14 – Цветовые контрасты стеновой керамики, модифицированной марганецсодержащим отходом ванадиевого производства (эталон M0)

Шифр образца	Цвет образца	Цветовой контраст ΔE
M5	Светло-коричневый	49,85
M7,5	Темно-коричневый	44,24
M10	Черный	40,13

Как видно из таблицы 5.14, с увеличением в стеновой керамике содержания пигмента на основе отхода ванадиевого производства возрастает цветовой тон.

5.7 Выводы

1. Установлена природа окрашивания: при обжиге в керамике, модифицированной пигментом на основе термообработанного отхода ванадиевого производства, формируются хромофорные кластеры размером в 20–60 мкм, имеющие в своем составе кластеры первого типа, обогащенные марганцем и железом, и второго типа, обогащенные марганцем и ванадием. Показано, что хромофорные кластеры, имеющие в своем составе марганец и железо, представлены якобитом нестехиометрического состава, а хромофорные кластеры, имеющие в своем составе марганец и ванадий представлены ванадатом марганца.

2. Показано, что термообработанный при 700 °С марганецсодержащий отход ванадиевого производства, содержащий ванадат марганца, является эффективным пигментом для объемного окрашивания стеновой керамики.

3. Установлены пороги цветообразования: добавка 5% пигмента на основе отхода уже существенно изменяет спектральные характеристики, при 10% керамика приобретает насыщенный темный цвет. Количественные параметры в системе CIE L*a*b* определены для 5%, 7,5% и 10% содержания пигмента на основе отхода.

4. Выявлены закономерности изменения L*, a*, b*, C* и h* в зависимости от концентрации пигмента и температуры обжига; построены 3D-поверхности отклика, демонстрирующие влияние этих факторов.

5. Установлены закономерности формирования фазового состава, макро- и микроструктуры керамики, модифицированной пигментом на основе отходов ванадиевого производства; предложена схема образования хромофорных фаз: «первичный» якобит (твердофазная диффузионная реакция) и «вторичный» якобит (механизм зародышеобразования) по аналогии с первичным и вторичным муллитом.

6. Разработаны и запатентованы технологии получения керамических пигментов с использованием традиционных и высококонцентрированных

источников энергии; разработана энергосберегающая плазменная технология термообработки отходов и конструкция энергоэффективной плазменной стекловаренной печи. Разработана энергосберегающая технология синтеза марблита с высокими эксплуатационными и эстетическими свойствами.

7. Разработан плазменный технологический агрегат для термообработки техногенных отходов с получением материала, пригодного для эффективного объемного окрашивания стеновой керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги проведенного исследования:

1. Установлено, что модифицирование стеновой керамики тетраоксидом марганца приводит к образованию хромофорных кластеров якобсита нестехиометрического состава $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$ первого типа размером 50–70 мкм и второго типа – 20–30 мкм, формирующихся за счет твердофазных реакций и из марганецсодержащей жидкой фазы в межпоровом пространстве соответственно. При этом фазовый состав стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца, характеризуется также образованием нестехиометрических соединений вюстита $Fe_{0,9}O_{1,1}$ и биксбиита $(Mn,Fe)_2O_3$.

2. Установлено, что при термической обработке отхода ванадиевого производства наблюдаются закономерности фазовых превращений соединений марганца с образованием при 200°C гаусманита $MnMn_2O_4$, биксбиита Mn_2O_3 и пиролюзита MnO_2 ; в диапазоне температур 500–600°C преобладают биксбиит и пиролюзит, а при 700°C формируются ванадат марганца $Mn_2V_2O_7$ в сочетании с биксбиитом и пиролюзитом.

3. Установлено, что при термической обработке отхода ванадиевого производства происходят изменения спектральных характеристик, заключавшиеся в возрастании светлоты L^* с 27,6 до 38,3, снижении красноты a^* с 4,01 до 3,73, желтизны b^* до 11,03, изменении насыщенности C^* и цветового тона h^* до 11,65 и 71,3. Изменение цвета (спектральных характеристик) отхода ванадиевого производства связано с образованием ванадата марганца, что приводит к повышенной (до 60–90%) способности отражения в ближней инфракрасной области спектра.

4. Доказано, что изменение цветовых характеристик стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе термообработанного отхода ванадиевого производства связано с совместным образованием якобсита нестехиометрического состава первого и второго типа и ванадата марганца. С использованием

математического планирования эксперимента установлены закономерности влияния пигмента на основе отхода ванадиевого производства на цветовые характеристики стеновой керамики. Установлено, что по показателям светлоты, красноты, желтизны, насыщенности и цветового тона стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства, существенное влияние оказывает концентрация пигмента в составе керамической массы и температура обжига. На основе этих варьирующих факторов построены 3D-поверхности зависимости светлоты, красноты, желтизны, насыщенности и цветового тона. Установлено, что стеновая керамика, модифицированная пигментом на основе отхода ванадиевого производства, имеет низкие значения светлоты ($L^* - 38,7$) при красновато-желтом оттенке ($a^* - 3,67$, $b^* - 6,87$) при средней насыщенности ($C^* - 10,5$).

5. Установлено, что пигмент на основе отхода ванадиевого производства повышает в составе стеновой керамики при увеличении концентрации пигмента с 5% до 10% и температуры обжига стеновой керамики с 950°C до 1050°C повышает такие физико-химические и эксплуатационные показатели, как прочность на изгиб (с 6,0 до 12,1 МПа), прочность на сжатие (с 32 до 52 МПа) плотность (с 1,99 до 2,23 г/см³) и морозостойкость (до более 100 циклов).

6. Разработана и запатентована технология модифицирования стеновой керамики пигментом черного цвета на основе отхода ванадиевого производства. Установлено, что цветовое окрашивание стеновой керамики в черный цвет обусловлено образованием хромофорных кластеров состава якобсита и наличием в пигменте ванадата марганца.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационного исследования могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях керамической промышленности.

Перспективы дальнейших исследований связаны с разработкой технологии и изучением механизмов формирования хромофорных кластеров пигмента, синтезированного с использованием высококонцентрированного источника энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Масленникова, Г. Н.* Керамические пигменты / Г. Н. Масленникова, И. В. Пищ. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М: Стройматериалы, 2009. – 223 с.
2. *Evans, W. D.* Ceramic pigments: A structural approach. / Evans W. D – New York: Springer, 2005. – 384 p.
3. *Marcinska-Zygadlo, K.* Klasyfikacja budulcowo-chemicznych pigmentów / K. Marcinska-Zygadlo // Szkło i ceramika. – 1974. – № 11. – S. 340–343.
4. *Туманов, С. Г.* Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов / С. Г. Туманов // Стекло и керамика. – 1967. – № 6. – С. 33–35.
5. *Степанов, Б. И.* Введение в химию и технологию органических красителей: [Учеб. для вузов по специальности «Хим. технология орган. красителей и промежуточ. Продуктов»] / Б. И. Степанов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 589 с.
6. *Гуревич, М.М.* Цвет и его измерение / М.М. Гуревич; Акад. наук СССР. – М: Изд-во Акад. наук СССР, 1950. – 268 с.
7. *Patterson D.* (ed.). Pigments: An introduction to the physical chemistry of pigments / D. Patterson. – Amsterdam: Elsevier, 1967. – 210 p.
8. *Ландау, Л.Д.* Теоретическая физика: Учеб. Пособие. В. 10 т. Т. 4 / В.Б Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Квантовая электродинамика. – 3-е изд., испр. – М.: Наука, 1989. – 728 с.
9. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 1055 с.
10. *Ферсман, А. Е.* Цвета минералов / А.Е. Ферсман. – М.: Изд-во АН СССР, 1936. – 155 с.
11. *Омельяненко, Е. В.* Цветоведение и колористика / Е. В. Омельяненко. – 5-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Планета музыки, 2022. – 112 с.
12. *Иттен, И.* Искусство цвета / И. Иттен; пер. с нем. Л. Монаховой. – 10-е изд. – М.: Изд. Д. Аронов, 2015. – 96 с.

13. *Буймистру, Т. А.* Колористика: цвет – ключ к красоте и гармонии / Т. А. Буймистру. – М.: Изд-во: Ниола-Пресс, 2013. – 236 с.
14. *Judd D.* Color in science and technology / D. Judd, G. Wyszecki. – New York: Wiley, 1978. – 564 p.
15. *Степин, Б.Д.* Неорганическая химия: учеб. для хим. и химико-технол. спец. вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
16. *Лоу, В.* Парамагнитный резонанс в твердых телах / В. Лоу. – М.: Иностранная литература, 1962. – 242 с.
17. *Платонов, А. Н.* Природа окраски минералов / М. Н. Таран, В. С. Балицкий, А. Н. Платонов. – М: Недра, 1984 г. – 196 с.
18. *Бальхаузен, К.* Введение в теорию поля лигандов / К. Бальхаузен, Пер. с англ. [и предисл.] д-ра хим. наук М.Е. Дяткиной. – М: Мир, 1964. – 360 с.
19. *Журавлев, Г. И.* Химия и технология ферритов: учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов / Г. И. Журавлев – Химия. Ленингр. отд-ние, 1970. – 191 с.
20. *Пищ, И. В.* Синтез форстеритсодержащих пигментов / И.В. Пищ, Г.Н. Рагунович // Стекло и керамика. 1981. – № 3. – С.22–23.
21. *Богинский, О. Н.,* Оптические спектры шпинелей. Спектроскопия кристаллов / О. Н. Богинский, С. В. Грум-Гржимайло, А. А. Попова. – М.: Наука, 1970. – 355 с.
22. *Быстриков, А. С.* Механизм образования цирконий-кремний-ванадиевых и некоторых других пигментов / А. С. Быстриков // Стекло и керамика. – 1965. – № 6. – С. 5–7.
23. Синтез, структура и спектральные свойства калиево-алюмоборатных стекол с нанокристаллами феррита марганца / Д. И. Соболев, Н. В. Никоноров, П. С. Ширшнев [и др.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2016. – № 4. – С. 642–648.
24. *Иванова, О. С.* Влияние термообработки и концентрации Mn и Fe на структуру боратного стекла / О. С. Иванова, Э. А. Петраковская, Р. Д. Иванов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 3. – С. 354–358

25. *Щикальцова, В. И.* Оценка цвета лицевого кирпича методом спектроскопии / В. И. Щикальцова, Ю. Т. Платов [и др.] // Строительные материалы. – 2020. – № 12. – С. 16–20.
26. *Платова, Р. А.* Многомерная колориметрическая градация каолина / Р. А. Платова, А. А. Шмарина, З. В. Стафеева // Стекло и керамика. – 2009. – № 1. – С. 17–22.
27. *Szalai, Z.* The use of UV-VIS-NIR reflectance spectroscopy to identify iron minerals / Z. Szalai, K. Kiss, G. Jakab, T. Németh // Astronomische Nachrichten. – 2013. – Vol. 334, № 9. – P. 940–943.
28. *Руссович-Югай, Н. С.* Колористическая характеристика легкоплавких глин / Н. С. Руссович-Югай, Т. И. Неклюдова // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 13–15.
29. Идентификация состава окрашенного синтетического гипса, полученного в виде отхода при производстве ванадия / В. С. Бессмертный, Р. Г. Платова, Ю. Т. Платов, В. А. Рассулов, М. А. Бондаренко, **С. В. Варфоломеева** // Экология и промышленность России. – 2023. – Т. 27, № 5. – С. 28–33.
30. Получение декоративной стеновой керамики из глинистого сырья и отходов добычи марганцевых руд / А. Ю. Столбоушкин, О. А. Фомина, Д. В. Акст, А. И. Иванов, М. С. Дружинин // Строительные материалы. – 2016. – № 12. – С. 38–44.
31. *Коцик, И.* Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небрженский, И. Фандерлик; Перевод с чеш. Б. С. Андрияшина. – М: Стройиздат, 1983. – 211 с.
32. *Нейч, А. И.* Исследование природы окрашенных центров в силикатных стеклах с добавками CdS, Se и CdCO₃ / С. М. Бреховских, Ю. П. Никонов, А. И. Нейч // Физика и химия стекла. 1977. – том 3. – № 2. – С. 172–176.
33. *Бреховских С. М.* Окрашивающие центры в силикатных стеклах, содержащих добавки соединений Se, Cd, S. / С. М. Бреховских, Д. Г. Галимов // Физика и химия стекла. 1980. – том 6. – № 3. – С. 326–331.
34. *Безбородов, М. А.* Синтез и строение силикатных стекол: основы стекловедения / М. А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1968. – 450 с.

35. *Кутолин, С. А.* Физическая химия цветного стекла / С.А. Кутолин, А. И. Нейч. – М.: Стройиздат, 1988. – 292 с.
36. *Мартынов, М. А.* Технология производства керамических красок / М. А. Мартынов, В. А. Визир. – Киев: Гостехиздат, 1956. – 179 с.
37. *Мартынов, М. А.* Керамические краски / М. А. Мартынов, В. А. Визир. – Киев: Техника, 1964. – 255 с.
38. *Schweizer, F.* Manganese black as an Etruscan pigment / F. Schweizer, A. Rinuy // *Studies in Conservation*. – 1982. – Vol. 27. – P. 118–123.
39. *Schweizer, F.* De l'authenticité d'une tête étrusque / F. Schweizer, A. Rinuy // *Revue d'Archéométrie. Supplément*. – 1981. – P. 273–284.
40. *Котляр, В. Д.* Особенности получения клинкерного кирпича черного цвета / В. Д. Котляр, Ю. В. Терехина, Ю. В. Попов, Р. А. Яценко. // *Строительные материалы*. – 2020. – № 4–5. – С. 97–102.
41. *Пищ, И. В.* Керамические пигменты / И. В. Пищ. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.
42. *Зубехин, А. П.* Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента / А. П. Зубехин, Н. Д. Яценко, С. П. Голованова – М: Стройматериалы, 2014. – 146 с.
43. Возможность использования отходов обогащения железистых кварцитов КМА в производстве керамических строительных материалов / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, М. А. Бондаренко, **С. В. Варфоломеева** [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2024. – № 2. – С. 11–17.
44. *Manfredini, T.* Preparation of (Fe,Cr)₂O₃ solid solution as black pigment / T. Manfredini, F. Bondioli, M. Ramognoli. // *International Ceramics Journal*. – 2000. – № 6. – P. 63–67.
45. *Зубехин, А. П.* Влияние окислительно-восстановительных условий обжига на фазовый состав железа и цвет керамического кирпича / А. П. Зубехин, Н. Д. Яценко, К. А. Вережкин. // *Строительные материалы*. – 2011. – № 8. – С. 8–11.

46. *Fedorenko, O.* Studying the physicochemical regularities in the color and phase formation processes of clinker ceramic materials / O. Fedorenko, L. Prysiozhna, S. Petrov, M. Chyrkina, O. Borysako // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 6(96). – P. 58–65.
47. *Федосеева, Е. Н.* Пигмент для окраски кирпича и бетона на основе отхода «пыли металлургического производства» / Е. Н. Федосеева, А. Д. Зорин, В. Ф. Занозина, Н. В. Кузнецова, Л. В. Кабанова, Е. Н. Самсонова. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 1. – С. 103–108.
48. Патент № 2057154 Российская Федерация, МПК C08G 18/10. Способ получения коричневого железосодержащего пигмента : №94003340/26 : заявл. 28.01.1994 : опубл. 27.03.1996 / Добровольский И. П., Кривинский Б. Я., Кулинич А. П., Мещанов С. Е., Неручев В. Д., Попова С. В. – 5 с.
49. Патент № 2471836 Российская Федерация, МПК C09C 1/24. Способ получения железоксидных пигментов: № 2011125988/05 : заявл. 23.06.2011 : опубл. 10.01.2013 / Лукашевич О. Д., Усова Н. Т., Герб Л. В., Гончаров О. Ю. – 9 с.
50. Патент №1033517 СССР Пигмент: заявл 29.04.1981 : опубл. 07.08.1983 / Голов Г. В., Кочетов Н. П., Червякова В. И., Жуков В. Г., Коноплева К. С., Лучина Н. В., Сухотин К. В., Свистунов В. А. – 3 с.
51. Патент № 2256679 Российская Федерация, МПК C 09 C 1/24, C 01 G 49/02. Способ получения железоксидных пигментов: № 2004105052/15 : заявл. 19.02.2004 : опубл. 20.07.2005 / Каленистов Л. Л., Ждамаров А. В. – 5 с.
52. Патент №2683100 Российская Федерация, МПК C09C 1/24 (2006.01), C09C 3/04 (2006.01). Способ получения минеральных железосодержащих пигментов и наполнителей: №2017142069 : заявл. 01.12.2017 : опубл. 26.03.2019/ Чинваркин А. В., Смирнов В. П., Кантариян М. В. – 8 с.
53. Патент №2799929 Российская Федерация, МПК C03C 1/04 (2006.01), B09B 3/29 (2022.01), C09C 3/04 (2006.01). Способ получения пигмента для стеновой керамики: № 2022130740 : заявл. 25.11.2022; опубл. 14.07.2023 / Бессмертный В. С., Бондаренко М. А., Евтушенко Е. И., Дороганов В. А.,

- Дороганов Е. А., **Варфоломеева С. В.**, Бурлаков Н. М., Воронцов В. М., Черкасов А. В. – 5 с.
54. Патент №2793494 Российская Федерация, МПК C03C 1/04 (2006.01), C09C 3/04 (2006.01). Способ получения пигмента: № 2022124202 : заявл. от 13.09.2022 : опубл. 04.04.2023 / Бессмертный В. С., Здоренко Н. М., Платов Ю. Т., Платова Р. А. – 5 с.
55. Патент №2797326 Российская Федерация, МПК C03C 1/04 (2006.01), C09C 3/04 (2006.01). Способ получения пигмента для окрашивания керамических изделий: № 2022124326 : заявл. 14.09.2022 : опубл. 02.06.2023 / Бессмертный В. С., Здоренко Н. М., Платов Ю. Т., Платова Р. А. – 6 с.
56. *Платов, Ю. Т.* Идентификация состава окрашенного синтетического гипса, получаемого в виде отходов при производстве ванадия / В. С. Бессмертный, **С. В. Варфоломеева**, Р. А. Платова, Ю. Т. Платов, В. А. Рассулов, М. А. Бондаренко // *Экология и промышленность России.* – 2023. – Т. 27, № 5. – С. 28 – 33.
57. *Bessmertnyi, V. S.* Waste from vanadium production into ceramic wall technology / V. S. Bessmertnyi, N. M. Zdorenko, A. V. Cherkasov, **S. V. Varfolomeeva**, M. A. Bondarenko, A. V. Makarov, Yu. T. Platov, R. A. Platova // *Glass and Ceramics.* – 2022. – Vol. 79, № 7–8. – P. 277–281.
58. **Варфоломеева, С. В.** Стеновая керамика, модифицированная тетраоксидом марганца / **С. В. Варфоломеева**, М. А. Бондаренко, Р. А. Платова // *Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В. Г. Шухова.* – 20–21 мая 2024.
59. **Варфоломеева, С. В.** Стеновая керамика, модифицированная марганецсодержащими техногенными отходами / С. В. Варфоломеева // *XVI Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство».* – 30–31 октября 2024. С. 11–15.
60. **Варфоломеева, С. В.** Исследование влияния марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на цветовые характеристики стеновой керамики / В. С. Бессмертный, **С. В. Варфоломеева**, А. П. Гаевой // *В сборнике: Актуальные*

- вопросы современного строительства промышленных регионов России: сборник научных трудов IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 14-16 октября 2025 г. Новокузнецк. – 2025. – С. 221-225.
61. *Ашмарин, А. Г.* Колористические исследования влияния минеральных добавок на цветовую гамму керамических изделий / А. Г. Ашмарин, Н. Р. Мустафин, И. С. Опарина // *Строительные материалы.* – 2006. – № 2. – С. 38–39.
62. *Езерский, В. А.* Количественная оценка цвета керамических лицевых изделий / В. А. Езерский // *Строительные материалы.* – 2015. – № 8. – С. 76–80.
63. *Седельникова, М. Б.* Пигменты на основе двухкальциевого силиката для окрашивания строительной керамики / М. Б. Седельникова, Н. В. Лисеенко, В. М. Погребенков // *Строительные материалы.* – 2012. – № 8. – С. 25–27.
64. *Седельникова, М. Б.* Критерий использования природного минерального сырья для получения керамических пигментов / М. Б. Седельникова // *Техника и технология силикатов,* 2011, № 1. – С. 13–19
65. Влияние химического и фазового состава на цвет керамического кирпича / А. П. Зубехин, Н. Д. Яценко, Е. В. Филатова [и др.] // *Строительные материалы.* – 2008. – № 4. – С. 31–33.
66. Использование техногенных отходов для получения лицевого керамического кирпича / Л. П. Щукина, Е. В. Любова, И. В. Билан, М. Ф. Картавенко // *Строительные материалы.* – 2010. – № 8. – С. 28–30.
67. *Столбоушкин, А. Ю.* Улучшение декоративных свойств стеновых керамических материалов на основе техногенного и природного сырья / А. Ю. Столбоушкин // *Строительные материалы.* – 2013. – № 8. – С. 24–32.
68. *Акст, Д. В.* Исследование влияния отходов обогащения марганцевых руд на объемное окрашивание керамических изделий / Д. В. Акст, М. С. Дружинин, А. Ю. Столбоушкин // *Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России : труды Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 18-20 октября 2016 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2016. – Вып. 1. – С. 124–128.*

69. Рациональные способы массоподготовки сырья в технологии стеновой керамики компрессионного формования / А. Ю. Столбоушкин, Г. И. Стороженко, А. И. Иванов [и др.] // Строительные материалы. – 2016. – № 4. – С. 26–30.
70. Патент № 229102 Российская Федерация, МПК F27B 14/00 (2006.01), C03B 5/00 (2006.01). Тигельная печь для синтеза тугоплавких стекол: № 2024115405 : заявл. 05.06.2024 : опубл. 23.09.2024 / Бессмертный В. С., Здоренко Н. М., **Варфоломеева С. В.**, Омельченко О. К. – 5 с.
71. Патент № 2789530 Российская Федерация МПК C03B 19/09 (2006.01). Стеклокремнезит на основе техногенных отходов промышленности: №2022122970 : Заявл. 26.08.2022 : опубл. 06.02.2023 / Бессмертный В. С., **Варфоломеева С. В.**, Бондаренко М. А. и др. – 6 с.
72. Патент № 2789529 Российская Федерация, МПК C03B 19/09 (2006.01). Способ получения стеклокремнезита на основе техногенных отходов промышленности: № 2022122969 : заявл. 26.08.2022 : опубл. 06.02.2023 / Бессмертный В. С., **Варфоломеева С. В.**, Бондаренко М. А. и др. – 7 с.
73. Научные основы управления цветом лицевого кирпича на заводе «Алексеевская керамика» / А. М. Салахов, В. П. Морозов, Ф. Г. Вагизов [и др.] // Строительные материалы. – 2017. – № 3. – С. 90–95.
74. *Котляр, В. Д.* Фигурный керамический кирпич на основе опок: классификация и производство / К. А. Лапунова, В. Д. Котляр, Ю. В. Терехина // Строительные материалы. – 2011. – № 12. – С. 17–19.
75. *Альперович, И. А.* Получение лицевого глиняного кирпича методом объемного окрашивания массы марганцевой рудой / И. А. Альперович, В. П. Варламов, Е. П. Лебедева // Сборник трудов ВНИИСтрома. – М., 1975. – Вып. 33(61). – С. 31-38.
76. *Котляр, В. Д.* Особенности применения дорожного клинкерного кирпича светлого тона / В. Д. Котляр, Ю. В. Терехина, А. В. Котляр [и др.] // Строительные материалы. – 2019. – № 4. – С. 44–49.

77. *Арискина, К. А.* Влияние химико-минералогического состава глин на цвет керамических материалов / К. А. Арискина, Р. А. Арискина, М. А. Салахов, [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19(24). – С. 25–28.
78. *Столбоушкин, А. Ю.* О. А. Разработка модели формирования цвета и распределения красящего компонента при обжиге керамики красноокрашенной структуры / А. Ю. Столбоушкин, Д. В. Акст, О. А. Фомина // Строительные материалы. – 2020. – № 8. – С. 38–46.
79. *Альперович, И. А.* Освоение производства лицевого кирпича объемного окрашивания / И. А. Альперович, Г. И. Вотьева, В. К. Крюков // Строительные материалы. – 1992. – № 4. – С. 2–4.
80. *Варфоломеева, С. В.* Стеновая керамика, модифицированная тетраоксидом марганца / С. В. Варфоломеева, М. А. Бондаренко, Р. А. Платова // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В. Г. Шухова. – 20–21 мая 2024. – С. 94–101.
81. *Варфоломеева, С. В.* Стеновая керамика, модифицированная марганецсодержащими техногенными отходами / С. В. Варфоломеева // XVI Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство». – 30–31 октября 2024. – С. 11–15.
82. *Варфоломеева, С. В.* Возможность использования в технологии стеновой керамики отходов ванадиевого производства / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, А. В. Черкасов, С. В. Варфоломеева // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95, № 7. – С. 43–50.
83. *Варфоломеева, С. В.*, Стеновая керамика, модифицированная тетраоксидом марганца / В. С. Бессмертный, С. В. Варфоломеева, М. А. Бондаренко, Р. А. Платова // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2024. – № 3. – С. 94–101.
84. *McAndrew, J.* The cell edge of jacobsite / J. McAndrew // American Mineralogist. – 1952. – Volume 37. – P. 453–460.
85. *Эдельман, И. С.* Магнитные и магнитооптические свойства наноразмерных частиц феррита марганца в матрице боратного стекла: прямое наблюдение

- частиц, корреляция между размерами частиц и свойствами стекла / И. С. Эдельман, А. Д. Балаев, Р. Д. Иванцов и др. // Вестник Красноярского государственного университета. – 2004. – Физико-математические науки, № 1. – С. 62–69.
86. *Kliava, J.* Formation and evolution of magnetic nanoparticles in borate glass simultaneously doped with Fe and Mn oxides / J. Kliava, I. Edelman, O. Ivanova // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104, Iss. 10. – Art. 103917. doi:10.1063/1.3021289.
87. *Губин, С. П.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов [и др.] // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – С. 539–574.
88. *Эдельман, И. С.* Магнитные и магнитооптические свойства наноразмерных частиц феррита марганца в матрице боратного стекла / И. С. Эдельман, Р. Д. Иванов, А. Д. Васильев [и др.] // *Вестник КГУ. Сер. 9*. – 2014. – № 1. – С. 132–157.
89. *Иванова, О. С.* Магнитные свойства и морфология наночастиц феррита марганца в стекле / О. С. Иванова, Д. А. Великанов, О. Н. Диденко [и др.] // *Журнал СФУ. Сер.: Математика и физика*. – 2011. – № 4. – С. 470–478.
90. *Августинник, А. И.* *Керамика* / А. И. Августинник. – Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
91. *Гримм, Р. Е.* *Минералогия и практическое использование глин* / Р. Е. Гримм. – М.: Мир, 1967. – 510 с.
92. *Рамачандран, В. С.* *Применение дифференциального термического анализа в химии цементов* / пер. с англ.; под ред. В. Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1977. – 408 с.
93. *Павлов, В. Ф.* *Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики*. / Павлов В. Ф. – М.: Стройиздат, 1976. – 240 с.
94. *Семененко, С. В.* *Стеновая керамика на основе техногенных отходов промышленности (новые составы и технология плазменной обработки)*:

- Монография / С. В. Семененко, В. С. Бессмертный, О. Н. Соколова. – Воронеж: Научная книга, 2006. – 128 с.
95. Мороз, И. И. Технология строительной керамики / И.И. Мороз. – М: Эколит, 2011. – 381 с.
96. Бессмертный В.С. Исследование процесса образования стеклофазы в глинах в условиях неизотермического нагрева / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, А. В. Черкасов., **С. В. Варфоломеева**, М. А. Бондаренко, А. В. Макаров, Ю. Т. Платов, Ю. В. Платова // В сборнике: Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство. Старый Оскол. Сборник трудов конференции. – 2021. – С. 563-567.
97. Бессмертный, В. С. Исследование и применение легкоплавких глин Астраханской области / В. С. Бессмертный, В. П. Крохин // Физикохимия композиционных строительных материалов. – Белгород: БТИСМ, 1969. – 4 с.
98. Скрипникова, Н. К. Процессы, протекающие при плазмохимическом синтезе тугоплавких силикатных материалов / Н. К. Скрипникова, В. И. Отмахов, О. Г. Волокитин // Стекло и керамика. – 2010. – № 1. – С. 19–21.
99. Бессмертный, В. С. Научные основы формирования потребительских свойств изделий из керамики и стекла, обработанных факелом низкотемпературной плазмы: диссертация ... доктора технических наук / Бессмертный Василий Степанович. – Москва, 2004. – 50 с.
100. Расчет процесса плавления частицы кварца в условиях низкотемпературной плазмы / В. А. Власов, О. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, В. В. Шеховцев // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89, № 1. – С. 143–147.
101. Электродуговые и электроплазменные устройства для переработки силикатсодержащих отходов / Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 3. – С. 109–113.
102. Применение энергии термической плазмы для получения стеклокристаллических материалов / В. А. Власов, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова [и др.] // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96, № 7. – С. 9–16.

103. *Черемных, В. А.* Перспективы использования плазменных технологий в области создания и обработки строительных материалов / В. А. Черемных, Г. Г. Волокитин, А. А. Клопотов, Н. К. Скрипникова // Известия вузов. Строительство. – 2022. – № 8. – С. 65–72.
104. *Скрипникова, Н. К.* Плазмохимический синтез анортита / Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, В. В. Шеховцев, М. А. Семеновых // Известия вузов. Физика. – 2022. – № 6. – С. 139–144.
105. *Яценко, Е. А.* Возможности использования в технологии экогеополимеров отходов сжигания твердых топлив ТЭЦ Арктической зоны РФ / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, Л. В. Климова, Б. М. Гольцман, А. В. Рябова, А. А. Головкин, А. А. Чумаков // Стекло и керамика. – 2021. – № 9. – С. 40–44.
106. *Яценко, Е. А.* Синтез эффективных силикатных материалов на основе отходов энергетической промышленности / Е. А. Яценко, В. А. Смолий, А. А. Головкин, Н. Д. Яценко // Стекло и керамика. – 2024. – № 6. – С. 36–41.
107. *Изварин, А. И.* Исследование порообразования теплоизоляционного геополимера на основе золошлаковых отходов / А. И. Изварин, Е. А. Яценко, Д. Н. Изварина // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2024. – № 2. – С. 77–82.
108. *Бессмертный, В. С.* Плазменная технология получения стекломикрошариков на основе отходов обогащения железистых кварцитов КМА / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, А. В. Макаров [и др.] // Стекло и керамика. – 2021. – № 7. – С. 17–27.
109. *Крохин, В. П.* Глазурованная стеновая керамика с использованием отходов КМА / В. П. Крохин, В. С. Бессмертный, В. А. Панасенко, В. М. Никифоров, О. Н. Шверкина // Стекло и керамика. – 1998. – № 7. – С. 23–24.
110. *Бессмертный, В. С.* Ангобирование керамики методом плазменного напыления / В. С. Бессмертный, Н. М. Паршин, В. П. Крохин, А. И. Оськов // Стекло и керамика. – 2000. – № 2. – С. 23–25.
111. *Варфоломеева, С.В.* Возможность использования отходов ванадиевого производства и отходов Курской магнитной аномалии для плазменного

- глазурования стеновой керамики / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, **С. В. Варфоломеева**, М. А. Бондаренко, А. А. Владимиров // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2024. – № 4. – С. 137–145.
112. *Бессмертный, В. С.* Ресурсосберегающая и энергосберегающая технология декорирования стеклоизделий вспенивающимися красками / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, **С. В. Варфоломеева**, М. А. Бондаренко [и др.] // Стекло и керамика. – 2022. – № 9. – С. 21–27.
113. Патент № 2799670 Российская Федерация, МПК С03В 5/08 (2006.01). Способ варки стекла в тиглях с гарнисажным слоем керамики: № 2022131724 : заявл. 06.12.2022 : опубл. 10.07.2023 / Бессмертный В. С., Здоренко Н. М., Макаров А. В., Савельев Н. Н., **Варфоломеева С. В.**, Бурлаков Н. М. – 4 с.
114. Патент №2791054 Российская Федерация, МПК С03С 6/02 (2006.01), С03С 10/04 (2006.01). Шихта для получения марблита на основе техногенных отходов промышленности: № 2022125663 : заявл. 30.09.2022 : опубл. 01.03.2023 / Бессмертный В. С., Бондаренко М. А., Воронцов В. М., Черкасов А. В., Макаров А. В., Бурлаков Н. М., **Варфоломеева С. В.**, Бондаренко С. Н. – 4 с.
115. Патент № 2800174 Российская Федерация, МПК С03С 6/02 (2006.01), С03С 10/04 (2006.01). Шихта для получения марблита на основе техногенных отходов промышленности: №2022125661 : заявл. 30.09.2022 : опубл. 19.07.2023 / Бессмертный В. С., Бондаренко М. А., Анфалова Е. Б., Бурлаков Н. М., Воронцов В. М., Макаров А. В., **Варфоломеева С. В.**, Бондаренко С. Н. – 5 с.
116. *Варфоломеева, С.В* Возможность использования отходов ванадиевого производства для синтеза марблита / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, **С. В. Варфоломеева** // Международная научная конференция, посвященная памяти академика РАН Шевченко Владимира Ярославовича «Новые тенденции в керамике и стекле». Тезисы докладов. Новочеркасск. – 2025. – С. 218-222.
117. *Бессмертный, В. С.* Инновационная энергосберегающая технология получения защитно-декоративных покрытий на листовых строительных стеклах / В. С. Бессмертный, Т. А. Яловенко, **С. В. Варфоломеева**, С. П. Назарова //

- Наукоемкие технологии и инновации: материалы междунар. науч.-практ. конф., посвященной 65-летию БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2019. – Ч. 1. – С. 18–20.
118. **Варфоломеева С. В.** Энергосберегающая технология получения защитно-декоративных покрытий с использованием стеклянных бытовых отходов на блочном пеностекле / Д. В. Кочурин, **С. В. Варфоломеева** // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: Всерос. науч. конф. – 2019. – Ч. 2. – С. 64–67.
119. **Бессмертный, В. С.** «Зеленые» плазменные технологии для утилизации стеклянных отходов / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, **С. В. Варфоломеева** // Потенциал «зеленой» экономики и сельского туризма: перспективы устойчивого развития регионов: материалы междунар. науч.-практ. конф. – Белгород, 2021. – С. 101–107.
120. **Варфоломеева, С. В.** Плазмохимическая модификация композиционного облицовочного материала / М. А. Бондаренко, **С. В. Варфоломеева** // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В. Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук: сб. докл. Часть 11. – Белгород, 2022. – С. 17–20.
121. **Варфоломеева, С. В.** Модифицирование керамических масс композитами на основе переработки отходов ванадиевого производства и синтезированными соединениями на их основе с использованием альтернативных источников энергии. / М.А. Бондаренко, **С.В. Варфоломеева** // В книге: Международная научная школа «Zero Waste» для молодых ученых, аспирантов и студентов. Тезисы докладов. Новочеркасск. – 2024. – С. 9-12.
122. **Бессмертный, В. С.** Использование отходов обогащения железистых кварцитов КМА для плазменного синтеза облицовочных материалов / В. С. Бессмертный., Н. М. Здоренко, **С. В. Варфоломеева**, А. П. Гаевой // XXI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство». – 28–29 нояб. 2024. – С. 373–378.

123. Патент №2839542 Российская Федерация МПК C09C1/24 C09C3/04 C04B14/30. Способ получения железосодержащего пигмента для керамики: №2024133335 : заявл. 07.11.2024 : опубл. 05.05.2025 / Бондаренко М. А., Бессмертный В. С., Пучка О. В., Гаевой А. П., Воронцов В. М., Черкасов А. В., Бурлаков Н. М., **Варфоломеева С. В.** – 3 с.
124. ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов [Текст]. – Введен 14.03.1994. – М.: Стандартинформ, 1994. – 10 с.
125. ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний [Текст]. – Введен 01.07.2015. – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.
126. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного составов [Текст]. – Введен 05.12.2014. – М.: Стандартинформ, 2015. – 22 с.
127. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. / Роговой М. И. – М.: Стройиздат, 1974. – 320 с.
128. Образование и накопление стеклофазы при обработке силикатных материалов плазменным факелом / В. М. Гропянов, И. И. Немец, В. С. Бессмертный [и др.] // Совершенствование химии и технологии строительных материалов: сб. науч. тр. – М., 1984. – С. 4.
129. *Шишелова, Т. И.* Исследование дегидратации слюд и слюдопластовых материалов методом ИК-спектроскопии / Т. И. Шишелова, М. С. Мецик, К. Я. Соколов // Труды ИПИ. – Иркутск: Изд-во ИПИ, 1972. – Вып. 7. – С. 15–17.
130. Infrared spectroscopic study of sulfate-bearing calcite from deep-sea bamboo coral / E. Balan, J. Aufort, S. Pouillé, M. Dabos, M. Blanchard, et al. // *European Journal of Mineralogy*. – 2017. – Vol. 29, № 3. – P. 397–408.
131. Spectral properties of Ca-sulfates: Gypsum, bassanite, and anhydrite / J. Bishop, M. Lane, et al. // *American Mineralogist*. – 2014. – Vol. 99, № 10. – P. 2105–2115.

132. Structure and content analysis of raw materials for production of trimanganese tetraoxide pigment / R. Z. Safarov, J. B. Kargin, Y. K. Aibuldinov et al. // *Crystals*. – 2021. – Vol. 11, № 12. – Art. 1460.
133. Coupled substitutions in natural MnO(OH) polymorphs: Infrared spectroscopic investigation / N. V. Chukanov, D. A. Varlamov, I. V. Pekov, et al. // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11, № 9. – Art. 969.
134. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures / Kang L., Zhang M., Liu Z. H., Ooi K. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 67, № 3–4. – P. 864–869.
135. Julien, C. M. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures / Julien C. M., Massot M., Poinignon C. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 60, № 3. – P. 689–700.
136. Novel understanding of simultaneous extraction of vanadium and manganese from vanadium slag and low-grade pyrolusite based on selective oxidation–reduction roasting / Wen J., Jiang T., Sun H., Yu T. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 8, № 15. – P. 5927–5936.
137. Mn₂(V₂O₇): A 3D manganese vanadate built by Mn–O layers and two types of pillars of V₂O₇ and en bridges / Cao G. J., Zheng S. T., Fang W. H., Yang G. Y. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2010. – Vol. 13, №7. – P. 834–836
138. **Варфоломеева, С. В.** Стеновая керамика, модифицированная марганецсодержащими техногенными отходами / С. В. Варфоломеева. // В сборнике: «Образование. Наука. Производство. Сборник докладов XVI Международного молодежного форума. Белгород, 2024. С. 11-15.
139. *Акст, Д. В.* Стеновые керамические материалы объемного окрашивания с матричной структурой / Д. В. Акст, А. Ю. Столбоушкин, О. А. Фомина // *Строительные материалы*. – 2021. – № 12. – С. 9–16.
140. Плазмохимическое модифицирование облицовочного композиционного материала на основе полых стеклянных микросфер с защитно-декоративным покрытием / Д. О. Бондаренко, В. В. Строкова, Т. И. Тимошенко, И. В. Роздольская // *Перспективные материалы*. – 2018. – № 8. – С. 72–80.

141. *Шеремет, М. А.* Комплекс для получения силикатного расплава из золоотходов / М. А. Шеремет, А. А. Никифор, О. Г. Волокитин // *Стекло и керамика.* – 2007. – № 9. – С. 23–26.
142. Исследование плазменной технологии получения силикатных тугоплавких расплавов / А. А. Никифоров, Е. А. Маслов, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 159–163.
143. Получение силикатных расплавов с высоким силикатным модулем из кварц-полевошпатсодержащего сырья по плазменной технологии / О. Г. Волокитин, В. И. Верещагин, Г. Г. Волокитин [и др.] // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2014. – Т. 57, № 1. – С. 73–77.
144. Минеральное волокно, полученное в агрегатах низкотемпературной плазмы из продуктов сжигания каменного угля и горючих сланцев / О. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, Г. Г. Волокитин [и др.] // *Строительные материалы.* – 2013. – № 11. – С. 44–47.
145. *Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов / В. В. Полляк, П. Д. Саркисов, В. Ф. Солинов, М. А. Царицын.* – М: Стройиздат, 1983. – 432 с.
146. Патент № 2797301 Российская Федерация, МПК С03С 6/02 (2006.01), С03С 10/04 (2006.01), С03С 4/02 (2006.01). Шихта для получения марблита на основе отходов промышленности: № 2022124184 : заявл. 13.09.2022 : опубл. 01.06.2023 / Бессмертный В. С., Исаенко Е. В., Тарасова Е. Е., Здоренко Н. М. – 5 с.
147. Патент №2588240 Российская Федерация, МПК С03С 4/02 (2006.01), С03С 6/00 (2006.01). Шихта для получения марблита черного цвета: № 2015107586 : заявл. 04.03.2015; опубл. 27.06.2016 / Бессмертный В. С., Здоренко Н. М., Бондаренко Н. И., Роздольская И. В. – 5 с.
148. **Варфоломеева С. В.** Синтез марблита с использованием высококонцентрированных источников энергии / С. В. Варфоломеева, В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, А. П. Гаевой // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки.* – 2025. – № 3. – С. 106-110.

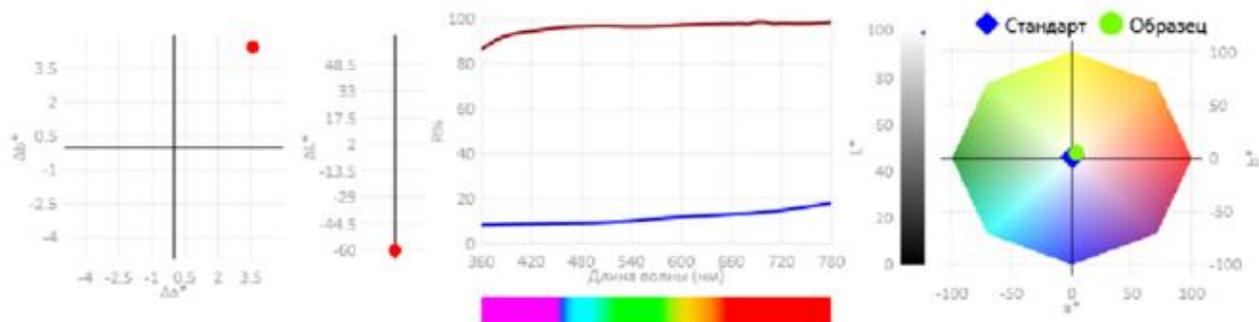
149. *Бессмертный, В.С* Синтез марблита в плазменной стекловаренной печи / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, М. А. Бондаренко, **С. В. Варфоломеева**, А. В. Черкасов // *Стекло и керамика*. – 2025. – Т. 98, № 8. – С. 51-55.
150. *Бессмертный, В.С*. Плазменный синтез керамического пигмента черного цвета на основе отхода ванадиевого производства / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, М. А. Бондаренко, **С. В. Варфоломеева**, А. П. Гаевой // *Стекло и керамика*. – 2025. – Т. 98, № 5. – С. 25-31.
151. Коган, В. Е. Способ синтеза стекла / В. Е. Коган, Т. С. Шапаронова // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2014. – № 3-1(22). – С. 34.
152. *Аппен, А. А.* Химическая технология стекла и ситаллов: справочник. 2-е изд., перераб. и доп. / Аппен А. А. – М: Химия, 1978. – 768 с.
153. *Куликов, И. С.* Термодинамика оксидов / И. С. Куликов И. С. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
154. *Джадд, Д.* Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецкий. пер. с англ.; под ред. Л. Ф. Артюшина. – М.: Мир, 1978. – 592 с.
155. Цвет в промышленности / под ред. Р. Мак-Дональда; пер. с англ. И. В. Пеновой, П. П. Новосельцева; под ред. Ф. Ю. Телегина. – М.: Логос, 2002. – 596 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

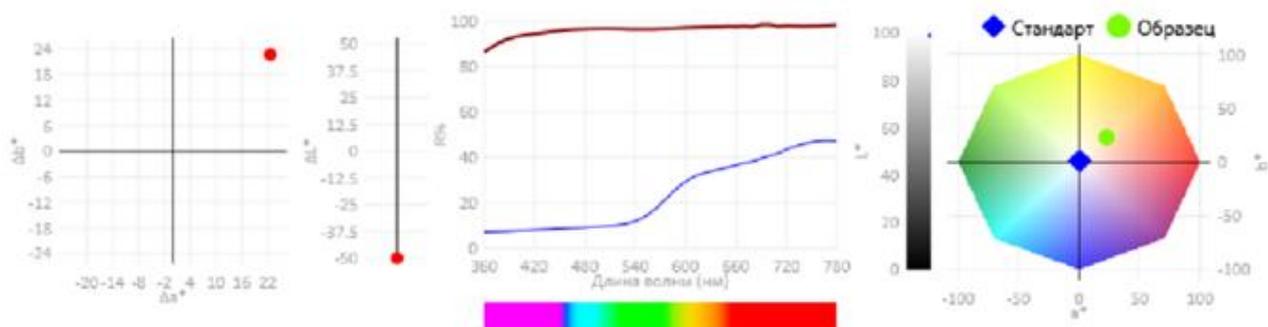
Калькуляция единицы продукции с использованием разработанного пигмента

Наименование статей затрат	Ед. изм.	Наименование изделия		
		Кирпич облицовочный Кротовский КЗ Красный 250*120*65 мм	Кирпич облицовочный Кротовский КЗ Черный 250*120*65 мм	На основе разработанного состава с применением пигмента на основе отхода ванадиевого производства
		Без использования пигмента	С использованием зарубежного пигмента	С использованием разработанного пигмента
Сырье и материалы	Руб.	2,07	2,24	2,11
Вспомогательные материалы	Руб.	0,75	0,77	0,73
Покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты	Руб.	-	-	-
Основная заработная плата производственных рабочих	Руб.	3,23	9,74	6,64
Отчисления на соцстрахование	Руб.	2,44	7,36	5,02
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	Руб.	0,36	0,39	0,37
Цеховые расходы	Руб.	-	-	-
Общезаводские расходы	Руб.	4,86	14,61	9,96
Прочие производственные расходы	Руб.	-	-	-
Потери от боя и брака	Руб.	-	-	-
Производственная себестоимость	Руб.	14,06	46,62	30,97
Внепроизводственные расходы	Руб.	2,60	2,60	2,60
Полная себестоимость	Руб.	16,66	49,22	33,57
Рентабельность	Руб.	30	30	30
Прибыль	Руб.	6,94	20,09	14,24
Оптовая цена	Руб.	23,9	72,6	47,3
Налог на добавленную стоимость	Руб.	24,5	73,9	49,9
Свободная отпускная цена единицы продукции	Руб.	25,2	75,8	51,7
Свободная отпускная цена 1000 шт.	Руб.	25200	75800	51700

**Отчет о цветовом различии образца стеновой керамики, модифицированной
5% и 10% пигмента на основе отхода ванадиевого производства**



Сведения об образце		
	Стандарт	Образец
Название	Standard1	5%
Материал		
Условие измерения	Ф8мм, SCI, UV Без УФ фильтра	Ф8мм, SCI, UV Без УФ фильтра
Дата/время	31.10.2024 13:38:44	31.10.2024 13:40:21



Сведения об образце		
	Стандарт	Образец
Название	Standard1	10%
Материал		
Условие измерения	Ф8мм, SCI, UV Без УФ фильтра	Ф8мм, SCI, UV Без УФ фильтра
Дата/время	31.10.2024 13:38:44	31.10.2024 13:52:06

Расчет минералогического состава глины Гжельского месторождения

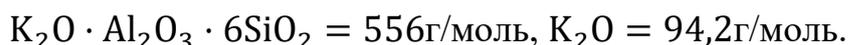
Расчет выполняем, принимая во внимание, что по минералогическим признакам глина Гжельского месторождения относится к монтмориллонит-гидрослюдистому типу и содержит примеси каолинита, кварца, полевых шпатов и гетита. При определении минералогического состава дополнительно учитывают потери массы при прокаливании (п.п.п). Исходные данные приведены в табл. В.1.

Таблица В.1 – Химический состав глины Гжельского месторождения

Содержание оксидов, мас. %							Ппп, %	Сумма, %
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
57,1	19,72	5,94	2,87	2,94	5,39	0,23	5,8	100

1. Определение содержания ортоклаза $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ по оксиду K_2O . Для расчета доли ортоклаза принимаем $K_2O = 2,69$ мас. %, поскольку оставшаяся часть K_2O относится к минералу мусковиту.

Относительные молекулярные массы:



Тогда количество ортоклаза в 100 мас. ч. глины определяем по соотношению:

94,2 г/моль K_2O соответствует 556 г/моль ортоклаза

2,69 мас. ч. K_2O соответствует X мас. ч. ортоклаза

$$X = (556 \times 2,69) / 94,2 = 15,9 \text{ мас. ч. ортоклаза}.$$

Далее находим вклад Al_2O_3 и SiO_2 в рассчитанном количестве ортоклаза (556 г/моль):

102 г/моль Al_2O_3 приходится на 556 г/моль ортоклаза

X_1 мас. ч. Al_2O_3 приходится на 15,9 мас. ч. ортоклаза

$$X_1 = (15,9 \times 102) / 556 = 2,91 \text{ мас. ч. } Al_2O_3.$$

(6 × 60) г/моль SiO_2 приходится на 556 г/моль ортоклаза

X_2 мас. ч. SiO_2 приходится на 15,9 мас. ч. ортоклаза

$$X_2 = (15,9 \times 360)/556 = 10,28 \text{ мас. ч. } \text{SiO}_2.$$

2. Определение содержания альбита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ по оксиду Na_2O .

Молекулярные массы: альбит – 524, Na_2O – 62. Количество альбита в 100 мас.

ч. глины:

62 г/моль Na_2O соответствует 524 г/моль альбита

0,23 мас. ч. Na_2O соответствует X мас. ч. альбита

$$X = (524 \times 0,23)/62 = 1,94 \text{ мас. ч. альбита.}$$

Далее определяем содержание Al_2O_3 и SiO_2 в найденном количестве альбита (524 г/моль):

102 г/моль Al_2O_3 соответствует 524 г/моль альбита

$$X_1 = (1,94 \times 102)/524 = 0,38 \text{ мас. ч. } \text{Al}_2\text{O}_3.$$

360 г/моль SiO_2 соответствует 524 г/моль альбита

$$X_2 = (1,94 \times 360)/524 = 1,34 \text{ мас. ч. } \text{SiO}_2.$$

3. Определение содержания анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ по оксиду CaO .

Молекулярные массы: анортит – 278, CaO – 56.

Количество анортита в 100 мас. ч. глины:

52 г/моль CaO соответствует 278 г/моль анортита

2,87 мас. ч. CaO соответствует X мас. ч. анортита

$$X = (278 \times 2,87)/52 = 14,25 \text{ мас. ч. анортита.}$$

Далее рассчитываем Al_2O_3 и SiO_2 в этом количестве анортита (278 г/моль):

102 г/моль Al_2O_3 соответствует 278 г/моль анортита

$$X_1 = (14,25 \times 102)/278 = 5,23 \text{ мас. ч. } \text{Al}_2\text{O}_3.$$

120 г/моль SiO_2 соответствует 278 г/моль анортита

$$X_2 = (14,25 \times 120)/278 = 6,15 \text{ мас. ч. } \text{SiO}_2.$$

4. Определение содержания мусковита $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по оксиду K_2O .

По результатам анализа $K_2O = 5,39$ мас. ч.; из них 2,7 мас. ч. K_2O отнесено к ортоклазу, следовательно, на мусковит приходится $5,39 - 2,69 = 2,7$.

Молекулярные массы: мусковит – 592,28, K_2O – 94,2.

Количество мусковита: 94,2 г/моль K_2O соответствует 592,28 г/моль мусковита

2,7 мас. ч. K_2O соответствует X мас. ч. мусковита

$$X = (592,28 \times 2,7) / 94,2 = 14,25 \text{ мас. ч. мусковита.}$$

Далее определяем Al_2O_3 и SiO_2 , приходящиеся на рассчитанное количество мусковита (592,28 г/моль): 102 г/моль Al_2O_3 соответствует 592,28 г/моль мусковита

$$X_1 = (14,25 \times 102) / 592,28 = 5,23 \text{ мас. ч. } Al_2O_3.$$

(6 × 60) г/моль SiO_2 соответствует 592,28 г/моль мусковита

$$X_2 = (14,25 \times 360) / 592,28 = 6,15 \text{ мас. ч. } SiO_2.$$

5. Определение содержания монтмориллонита $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ по оксиду MgO .

Молекулярные массы: монтмориллонит – 400, MgO – 40,3.

Количество монтмориллонита в 100 мас. ч. глины: 40,3 г/моль MgO соответствует 400 г/моль монтмориллонита

2,94 мас. ч. MgO соответствует X мас. ч. монтмориллонита

$$X = (400 \times 2,94) / 40,3 = 29,20 \text{ мас. ч. монтмориллонита.}$$

Затем находим количество Al_2O_3 и SiO_2 в рассчитанной доле монтмориллонита: 102 г/моль Al_2O_3 соответствует 400 г/моль монтмориллонита

$$X_1 = (29,20 \times 102) / 400 = 7,44 \text{ мас. ч. } Al_2O_3.$$

(4 × 60) г/моль SiO_2 соответствует 400 г/моль монтмориллонита

$$X_2 = (29,20 \times 240) / 400 = 17,51 \text{ мас. ч. } SiO_2.$$

6. Расчет содержания каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ по остаточному Al_2O_3 (молекулярная масса каолинита 258 г/моль).

Для определения количества каолинита из валового содержания Al_2O_3 вычитаем Al_2O_3 , связанное в альбите, ортоклазе, анортите, мусковите и монтмориллоните.

Суммарно связанного Al_2O_3 : $0,38+2,91+5,23+1,73+7,44=17,69$ масс. ч. Al_2O_3 .

Итого по анализу $Al_2O_3 = 19,72$ масс. ч., тогда остаток: $19,72-17,69 = 2,02$ масс. ч. Al_2O_3 .

По пропорции: 102 г/моль Al_2O_3 соответствует 258 г/моль каолинита

2,02 мас. ч. Al_2O_3 соответствует X мас. ч. каолинита

$X = (2,02 \times 258)/102 = 5,12$ масс. ч. каолинита.

Связанное с каолинитом SiO_2 определяем аналогично: 120 г/моль SiO_2 соответствует 258 г/моль каолинита

X мас. ч. SiO_2 соответствует 5,12 мас. ч. каолинита

$X = (120 \times 5,12)/258 = 2,38$ мас. ч. SiO_2 .

7. Определение содержания свободного кварца SiO_2 .

Содержание свободного кремнезема находим как разность между валовым SiO_2 и количеством SiO_2 , входящим в полевые шпаты, мусковит, монтмориллонит и каолинит:

$SiO_{2\text{своб.}} = 57,1 - (6,15+10,28+1,34+6,11+17,51+2,38) = 13,33$ мас. ч. SiO_2 .

8. Определение содержания гетита $FeO(OH)$ по Fe_2O_3 .

Молекулярные массы: $FeO(OH)$ – 88,9, Fe_2O_3 – 160.

Тогда: 160 г/моль Fe_2O_3 соответствует 88,9 г/моль гетита

5,94 мас. ч. Fe_2O_3 соответствует X мас. ч. гетита

$X = (88,9 \times 5,94)/160 = 3,30$ мас. ч. гетита.

Итоговый расчетный минералогический состав глины Гжельского месторождения (табл. В.2) представлен следующими количествами минералов, мас. ч.:

Таблица В.2 – Расчетный минералогический состав глины

Минералы		Мас.ч.
Свободный кремнезем	(β - SiO ₂)	13,33
Каолинит	(Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O)	5,12
Монтмориллонит	(MgO·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·nH ₂ O)	29,20
Мусковит	(MgO·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·nH ₂ O)	16,95
Ортоклаз	(K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂)	15,9
Альбит	(Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂)	1,94
Анортит	(CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	14,25
Гетит	FeO(OH)	3,30
Итого	100,0	

Акт испытаний пигмента на основе отхода ванадиевого производства

«Утверждаю»

Генеральный директор

АО "ОЭЗ "ВЛАДМИВА"

В.П.Чуев

февраля 2025 г.



**Акт испытаний
пигмента на основе отхода ванадиевого производства
г. Белгород**

Настоящий акт составлен в присутствии представителей:

- БГТУ им. В.Г. Шухова:

Бессмертного В.С., профессора кафедры стандартизации и управления
Варфоломеевой С.В., аспиранта кафедры технологии стекла и керамики

- АО "ОЭЗ "ВЛАДМИВА":

Бузова А.А., технического директора АО "ОЭЗ "ВЛАДМИВА"

в том, что в период с 23 января по 21 февраля 2025 года были проведены испытания спектральных характеристик пигмента черного цвета на основе отхода ванадиевого производства в составе объемно окрашенной стеновой керамики и синтезированного в плазменной стекловаренной печи марблита.

Испытаниям подверглась стеновая керамика на основе глины Гжельского месторождения, содержащая 5, 7,5 и 10% пигмента и термообработанная при 950°C, 1000°C и 1050°C.

Спектральные характеристики проводили в системе CIE L*a*b*. Были определены основные спектральные характеристики: светлота – L*, краснота – a*, желтизна – b*, цветовой тон – C* и насыщенность – h*. Результаты испытаний объемно окрашенной керамики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Цветовые характеристики объемно окрашенной керамики

№ п/п	Температура обжига, °С	Содержание пигмента, %	Цветовые характеристики				
			L*	a*	b*	C*	h*
1	950	5	52,7	22,1	24,8	23,7	50,9
2	950	10	41,3	6,5	8,6	12,9	62,8
3	1050	5	46,7	16,7	17,8	17,3	53,8
4	1050	10	38,7	3,67	6,87	10,5	71,1
5	1000	7,5	41,6	6,9	10,1	12,3	60,3
6	1000	10	40,1	5,7	9,4	11,8	68,1
7	950	7,5	40,9	11,8	13,7	14,8	54,1
8	1050	7,5	39,7	6,1	8,9	11,2	67,5
9	1000	5	48,6	19,6	21,9	37,5	48,1

Были определены спектральные характеристики марблита: L* – 38,3, a* – 3,73, b* – 11,03, C* – 11,65, h* – 71,3.

Заключение: Пигмент на основе отхода ванадиевого производства интенсивно окрашивает керамические и стеклокристаллические материалы в различные оттенки черных цветов и рекомендуется для промышленного использования.

Подписи

Представители БГТУ им. В.Г.Шухова

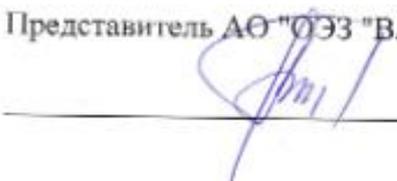


Бессмертный В.С.



Варфоломеева С.В.

Представитель АО "ОЭЗ "ВЛАДМИВА"



Бузов А.А.

Акт опытно-промышленных испытаний керамических красок на основе отходов ванадиевого производства

УТВЕРЖДАЮ

Председатель
производственного кооператива
«Артель «Старооскольский
гончарный промысел»»



А.С. Гордеев

2025 г.

АКТ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Акт составлен на производственных площадях производственного кооператива «Артель «Старооскольский гончарный промысел»» и подтверждает, что в период с 07 июля по 22 августа 2025 года проводились опытно-промышленные испытания керамических красок на основе отходов ванадиевого производства.

Изделия (опытные образцы) «Стакан» и «Яйцо» использовались для нанесения надглазурных керамических красок белого и черного цвета, на способы изготовления которых поданы Белгородским университетом кооперации, экономики и права в Роспатент заявки на выдачу патентов РФ на изобретения: № 2025117131 «Способ получения керамической надглазурной краски белого цвета», авторы: Варфоломеева С.В., Здоренко Н.М., Бессмертный В.С., Платов Ю.Т., Платова Р.А.; № 2025122878 «Способ получения керамической надглазурной краски черного цвета», авторы: Здоренко Н.М., Варфоломеева С.В., Бессмертный В.С.

Керамические надглазурные краски наносились на опытные образцы кистью. После сушки опытные образцы загружались в муфельную печь марки Rohde. Обжиг производили при 1096⁰С с выдержкой при максимальной температуре 10 минут. Технологический режим предусматривал подъем температуры до 200⁰С за 120 минут с выдержкой 10 минут; подъем температуры до 600⁰С за 120 минут с выдержкой 10 минут; подъем температуры до 1096⁰С за 120 минут с выдержкой 10 минут. Остывание изделий производили в течение 12 часов.

Оценка качества надглазурных керамических красок черного и белого цвета на изделиях показала отсутствие дефектов краски (пузыри, разрывы, плешины и др.).

Заключение: надглазурные керамические краски черного и белого цвета рекомендуется использовать для промышленного применения.

Изготовитель художественных изделий
из керамики 5-го разряда

В.А. Мельников

**Технологический регламент на керамическую краску на основе отхода
ванадиевого производства**

Производственный кооператив
«Артель «Старооскольский гончарный промысел»»
ИНН 3228106856 ОГРН 1153128003511
309503 Белгородская область, г. Старый Оскол, м-н Восточный, д. 12,
помещение 1, тел. 89103266836

УТВЕРЖДАЮ

Председатель

производственного кооператива
«Артель «Старооскольский
гончарный промысел»»



А.С. Гордеев

«СВ» 2025 г.

**Технологический регламент
на керамическую краску на основе отходов ванадиевого производства**

Разработано:

Бессмертным В.С. – ведущим научным
сотрудником отдела по научной работе
НИЦ, д.т.н., проф.;

Здоренко Н.М. – начальником отдела
развития бизнес-идей НИЦ, к.т.н.

Исполнитель: Варфоломеева С.В. –
инженер ООО «БИГ».

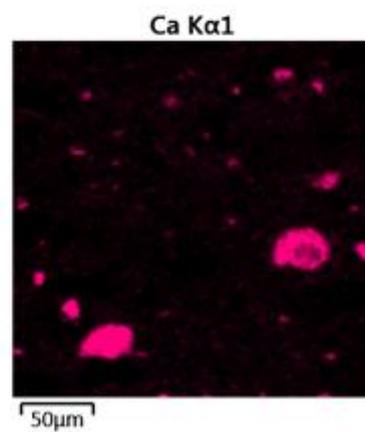
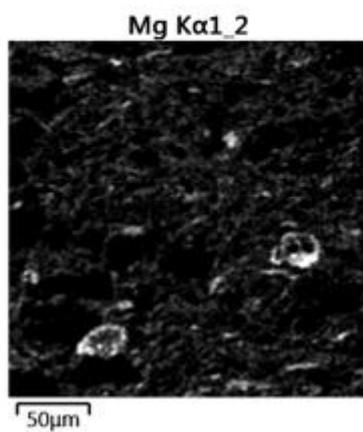
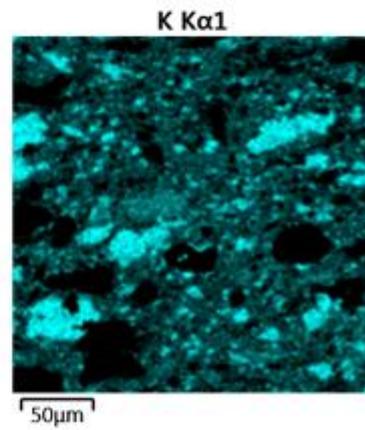
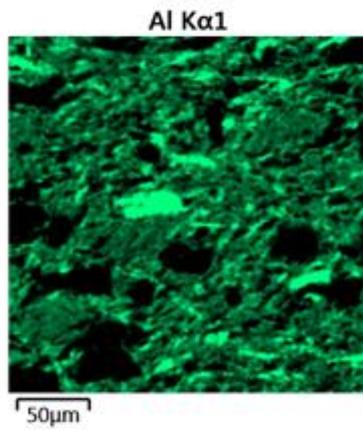
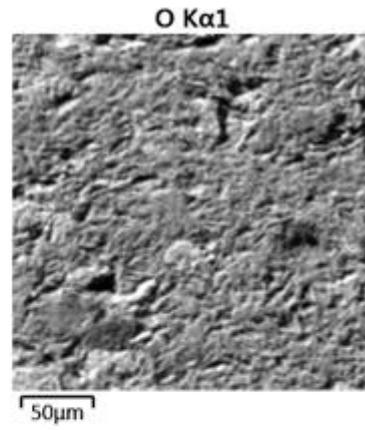
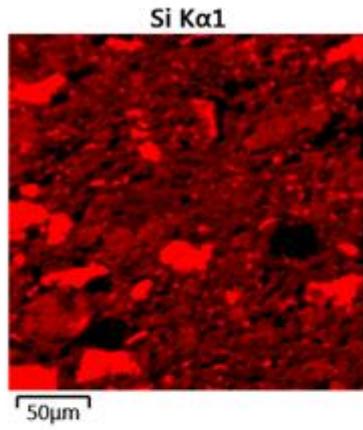
г. Старый Оскол,

2025 г.

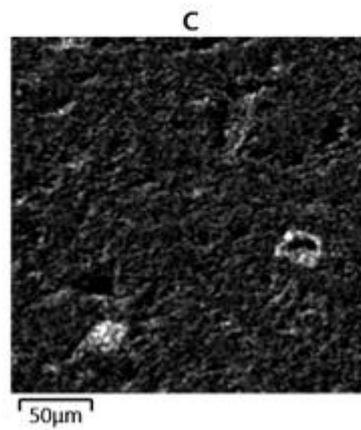
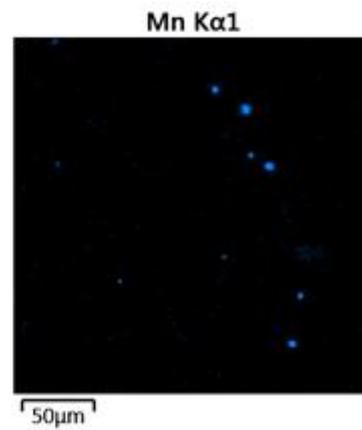
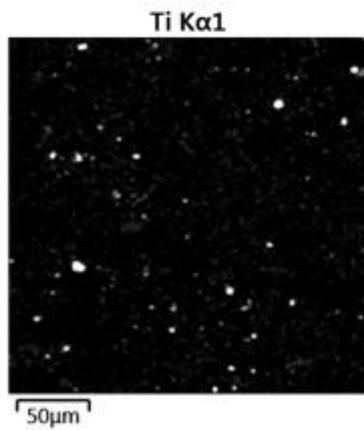
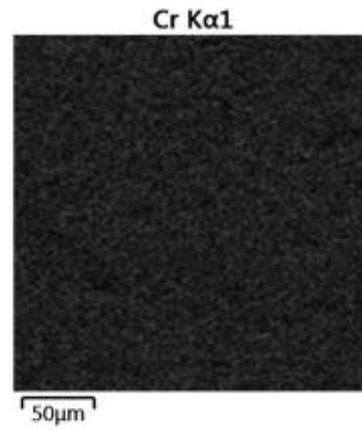
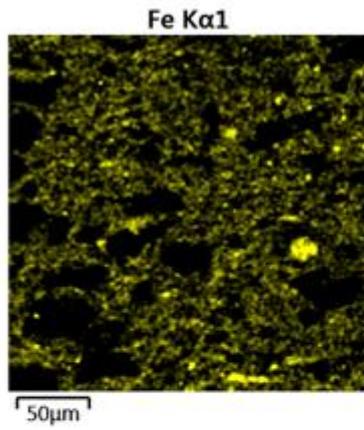
Изделия с применением керамических красок на основе отхода ванадиевого производства



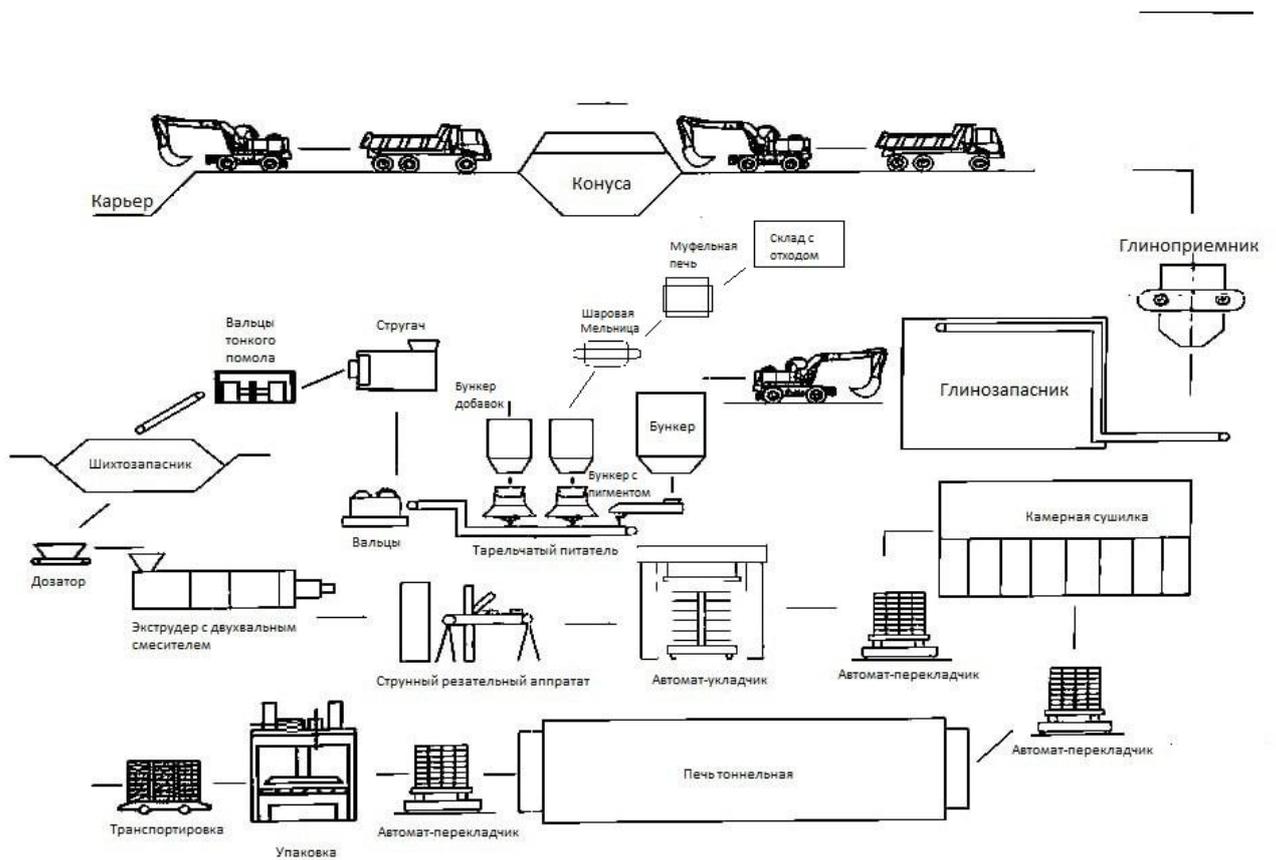
Карты ЭДС стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе термообработанного отхода ванадиеевого производства



Карты ЭДС стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе термообработанного отхода ванадиевого производства



Технологическая схема производства стеновой керамики, окрашенной пигментом на основе отхода ванадиевого производства



**Технологический регламент на технологию декорирования
вспенивающимися красками**

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ПЛАЗМИКА»

ИНН/КПП 3123123294/312301001

308023, Белгородская область, г Белгород, пр-кт Б.Хмельницкого, д. 124
Тел. (4722) 27-67-88

«Утверждаю»
Директор ООО «ПЛАЗМИКА»
Симачев А.В.
«19» мая 2025 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
НА ТЕХНОЛОГИЮ ДЕКОРИРОВАНИЯ ВСПЕНИВАЮЩИМИСЯ
КРАСКАМИ**

РАЗРАБОТАНО:

Науч. руков.: д-р техн. наук, проф.
 В.С. Бессмертный
« 17 » 05 2025 г.

Исполнитель: аспирант кафедры ТСК
 С.В. Варфоломеева
« 12 » 05 2025 г.

Белгород
2025

Акт о внедрении материалов диссертационной работы



«Утверждаю»
 Директор ООО «ПЛАЗМИКА»
 Симачев А.В.
 « 15 » мая 2025 г.

Акт о внедрении материалов диссертационной работы Варфоломеевой С.В

Мы, нижеподписавшиеся представители Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, профессор Бессмертный В.С, аспирант Варфоломеева С.В. в период с 10 февраля по 21 марта на производственных площадях ООО «ПЛАЗМИКА» проводили выпуск опытно-промышленной партии марблита на основе техногенных отходов промышленности.

Синтез марблита осуществляли по патенту №2791054 «Шихта для получения марблита на основе техногенных отходов промышленности» от 01.03.2023.

Основные технологические операции включали:

1. Измельчение и рассев исходных компонентов через сита для получения однородной фракции.
2. Приготовление состава шихты.
3. Усреднение компонентов шихты в лопастном смесителе.
4. Варка марблита в плазменной стекловаренной печи.
- 5 Выработка расплава методом розлива в металлические формы.
5. Отжиг полученного материала для стабилизации структуры.

Спектральные характеристики (в системе CIE L*a*b) синтезированного марблита составили: L* (светлота) – 38,3, a* (краснота) – 5,7, b* (желтизна) – 8,7, C* (насыщенность) – 10,52, h* (цветовой тон) – 56,82 По спектральным характеристикам пигмент соответствует черному цвету.

Синтез марблита осуществляли в плазменной стекловаренной печи с использованием плазменной струи на промышленной плазмотроне УПУ-8м, параметры работы плазмотрона были следующие: напряжение – 32 В, сила тока – 800 А, расход плазмообразующего газа аргона – 35 л/мин, расход воды на охлаждение – 12 л /мин.

По эксплуатационным показателям марблит удовлетворял требованиям стандартов, а отход ванадиевого производства рекомендуется использовать как пигмент черного цвета.

Д.т.н., профессор

Бессмертный В.С.,

Аспирант

Варфоломеева С.В

**Технологический регламент на технологию марблита с использованием
пигмента на основе отхода ванадиевого производства**

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ПЛАЗМИКА»
ИНН/КПП 3123123294/312301001
308023, Белгородская область, г Белгород, пр-кт Б.Хмельницкого, д. 124
Тел. (4722) 27-67-88

«Утверждаю»
Директор ООО «ПЛАЗМИКА»
Симачев А.В.
«15» мая 2025 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
НА ТЕХНОЛОГИЮ МАРБЛИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИГМЕНТА
НА ОСНОВЕ ОТХОДА ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

РАЗРАБОТАНО:
Науч. руков.: д-р техн. наук, проф.
В.С. Бессмертный
«15» 05 2025 г.

Исполнитель: аспирант кафедры ТСК
С.В. Варфоломеева
«15» 06 2025 г.

Белгород
2025

Акт внедрения материалов диссертационной работы в учебный процесс

«Утверждаю»

Первый проректор БГТУ им. В.Г. Шухова
д.т.н. профессор Е.И. Евтушенко
«15» сентября 2025 г.



Акт

о внедрении в учебный процесс материалов диссертационной работы Варфоломеевой С.В.

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе к.т.н. доцента Дороганова В.А. – заведующего кафедрой технологии стекла и керамики, д.т.н. профессора Бессмертного В.С., составила настоящий акт о том, что результаты исследований диссертационной работы Варфоломеевой С.В. на соискание ученой степени кандидата технических наук внедрены в учебный процесс при подготовке студентов специальностей 18.03.01 – Химическая технология, 18.04.01 – Химическая технология (уровень магистратура) в лекционных занятиях, проведении научно-исследовательских, практических и лабораторных работ.

Зав. кафедрой технологии стекла и
керамики, к.т.н., доцент



В.А. Дороганов

Д.т.н., профессор



В.С. Бессмертный