

На правах рукописи



ВАРФОЛОМЕЕВА СОФЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ
МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ
ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова»

Научный руководитель:

Бессмертный Василий Степанович

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

Официальные оппоненты:

Яценко Елена Альфредовна

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова», заведующая кафедрой «Общая химия и технология силикатов»

Скрипникова Нелли Карповна

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

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится «04» июня 2026 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, ауд. ГК 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В. Г. Шухова и на сайте: http://gos_att.bstu.ru/dis/Varfolomeeva

Автореферат разослан: «06» апреля 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор технических наук



В. А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Хромоформными 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 хромоформных 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 биксбиту Mn_2O_3 при 200°C гаусманита $MnMn_2O_4$ и пиролюзита MnO_2 , в интервале 500–600°C пиролюзита, при 700°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 (350–2500 нм) марганецсодержащего отхода ванадиевого производства, заключающиеся 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°C до 700°C.

Теоретическая и практическая значимость. Предложен механизм образования хромофорных кластеров состава якобсита при модифицировании стеновой керамики тетраоксидом марганца, заключающийся в образовании в интервале температур 900–950 °C за счет твердофазных реакций хромофорных кластеров первого типа размером 50–70 мкм и образовании хромофорных кластеров второго типа размером 20–30 мкм в интервале температур 950–1050°C за счет кристаллизации якобсита из жидкой фазы 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°C в диапазоне 700–980 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°C, который имеет черный цвет, связано с образованием ванадата марганца $Mn_2V_2O_7$ и приводит к повышенной до 60–90% 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; сведениях 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 380–750 нм марганецсодержащих отходов ванадиевого производства исследовали методами ИК-Фурье-спектromетрии. Гиперспектры диффузионного отражения отходов проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области (UV-VIS-NIR) в диапазоне 250–2500 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 марганец-содержащих отходов в интервале температур 200–700°C;

– 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), Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство (Старый Оскол, 2024), 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 марганецсодержащим 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель, задачи работы, отражена научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены и проанализированы имеющиеся в научной литературе сведения в области использования техногенных отходов промышленности, в частности в модифицировании стеновой керамики марганецсодержащими отходами.

Во второй главе описаны объекты исследований и методики по изучению спектральных характеристик отходов, фазового состава, макро- и микроструктуры стеновой керамики, модифицированной оксидами марганца, в том числе и в составе отходов.

Предпосылками для разработки технологии стеновой керамики, модифицированной соединениями марганца, стали теоретические сведения в области спектральных кривых поглощения и хромофорных свойств марганца, ванадия и железа; результаты исследований отечественных и зарубежных ученых в области модифицирования керамики соединениями марганца, в том числе и в составе техногенных отходов промышленности.

В связи с этим научной гипотезой исследований явилось предположение, что при модифицировании стеновой керамики тетраоксидом марганца в интервале температур 900–950 °С в результате твердофазных реакций будут образовываться хромофорные кластеры состава якобсита первого типа; а в интервале температур 950–1050 °С в результате образования легкоплавких эвтектик за счет процессов зародышеобразования в жидкой фазе будет появление хромофорных кластеров второго типа состава якобсита.

В третьей главе представлены результаты исследования фазового состава стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца (Mn_3O_4)

«Manganaseoxide – Mn_3O_4 » Color-K/S компании Kimre (Франция). Объектом исследований служила мусковитовая глина. Для подтверждения рабочей гипотезы в керамическую массу вводили Mn_3O_4 в количестве от 2,5% до 7,5%. Отформованные образцы в виде кубиков размером 30x30x30 мм и балочек размером 8x18x60 мм сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы и обжигали в силитовой печи при постоянной температуре 1050 °С в течение 2-х часов. После обжига изучали физико-химические показатели, фазовый состав, макро- и микроструктуру (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства стеновой керамики

Шифр состава	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %	Усадка огне-вая, %	Плотность, кг/м ³
M0	3,2	11,78	1,8	1869
M2,5	4,1	9,90	2,3	1891
M5	4,8	9,21	2,7	1904
M7,5	5,9	8,27	3,1	1966

В процессе термообработки Гжельской глины с содержанием 7,5% Mn_3O_4 в ней образуется якобит и вюстит нестехиометрического состава (рисунок 1).

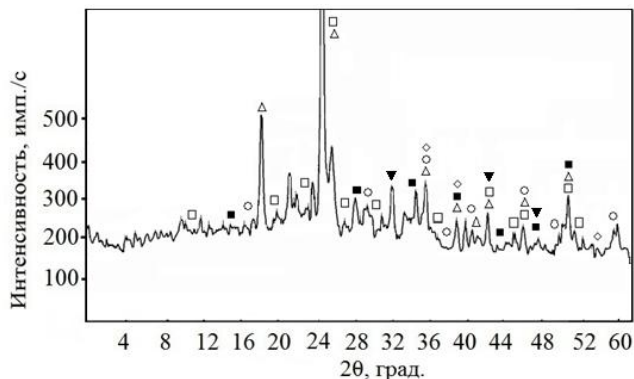


Рисунок 1 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма обожженной керамики при 1050 °С с содержанием 7,5% тетраоксида марганца;

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 ; $MnMn_2O_4$ – \square (гаусманит); $(Mn, Fe)_2O_3$ (биксбит) – \blacktriangledown

Микроструктура стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца представлена на рисунке 2.

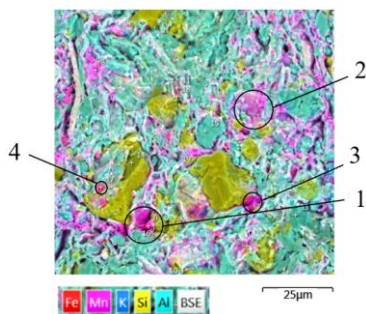


Рисунок 2 – Многослойная карта ЭДС стеновой керамики, модифицированной тетраоксидом марганца; 1 – хромофорные кластеры, содержащие якобит $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$; 2 – гаусманит $MnMn_2O_4$; 3 – вюстит $Fe_{0,9}O_{1,1}$; 4 – биксбиит $(Mn, Fe)_2O_3$

Энергодисперсионные спектры хромофорных кластеров в керамическом черепке представлены на рисунке 3.

При термической обработке Mn_2O_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 якобита нестехиометрического состава.

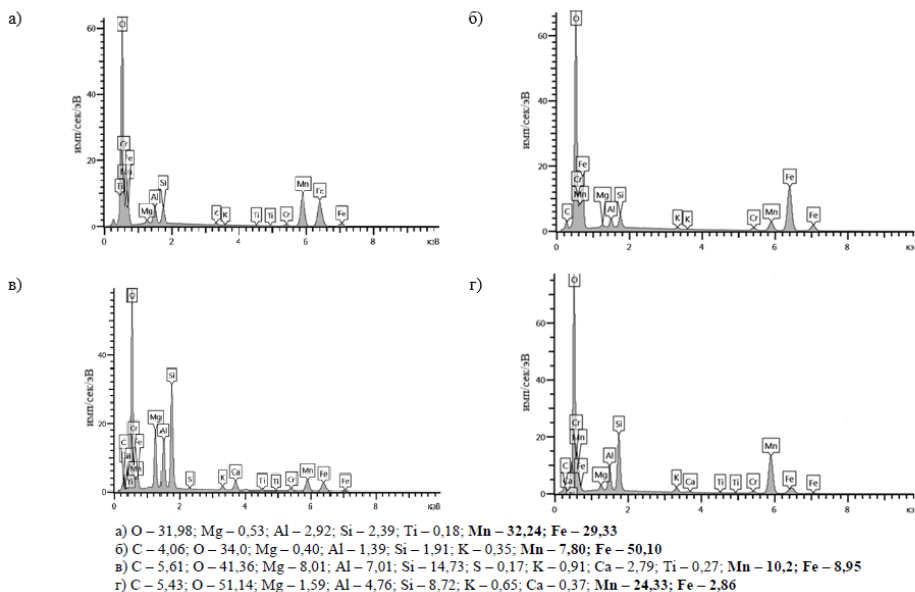











Рисунок 3 – Энергодисперсионные спектры отдельных участков керамического черепка с тетраоксидом марганца: а) якобит (хромофорный кластер I типа), биксбиит; б) вюстит, биксбиит; в) якобит (хромофорный кластер II типа), биксбиит; г) гаусманит, биксбиит

Влияние температуры обжига и содержания тетраоксида марганца на цветовые характеристики стеновой керамики представлено в таблице 2.

Таблица 2 – 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			

Эксперименты показали, что при вводе в керамические массы 2,5% Mn_3O_4 черепок приобретает слабый серый оттенок. При введении в керамические массы 5% Mn_3O_4 керамика приобретает черно-серый оттенок. Введение в состав 7,5% Mn_3O_4 и более нецелесообразно как по экономическим, так и по органолептическим показателям; цветовые характеристики по сравнению с массой 5% Mn_3O_4 визуально практически остаются неизменными. Микроструктура стеновой керамики, содержащая хромофорные кластеры состава якобсита первого и второго типа представлена на рисунке 4. Идентифицированные кубические кристаллы якобсита представлены на рисунке 5.

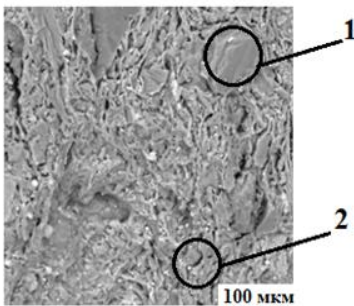


Рисунок 4 – Микроструктура керамики с 7,5% тетраоксида марганца:
1 – хромофорный кластер размером 50–70 мкм; 2 – хромофорный кластер размером 20–30 мкм

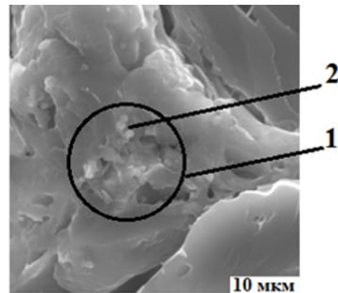


Рисунок 5 – Элементы хромофорного кластера размером 20–30 мкм:
1 – зона с кубическими кристаллами якобсита;
2 – кристаллы якобсита

Хромофорные кластеры первого типа размером 50–70 мкм и второго типа размером 20–30 мкм по результатам анализа энергодисперсионных спектров

содержат элементы марганца и железа при соотношении, близком к 1:2. Это свидетельствует в совокупности с данными рентгенофазового анализа о наличии в хромофорных кластерах якобита 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 якобита нестехиометрического состава первого 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 образованием кластеров второго 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.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния термической обработки марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на его фазовый состав и спектральные характеристики. Химический состав отхода ванадиевого производства (таблица 3).

Таблица 3 – Химический состав отхода ванадиевого производства

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

Фазовый состав отхода представлен: двуводным гипсом, оксидом марганца (III), незначительным количеством кальцита и гроутита.

Для получения пигмента для объемного окрашивания стеновой керамики, проводили термообработку отхода при 200 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С. Данные температуры термообработки выбраны в связи с тем, что эндотермические эффекты ряда глинистых минералов лежат в интервалах 105–600 °С, а ванадат марганца образуется при 670 °С. При 200 °С по данным РФА 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, а полуводный частично переходит в ангидрит. При 600 °С и 700 °С основной фазой в отходе является ангидрит (Ca_2SO_4) (рисунок 6).

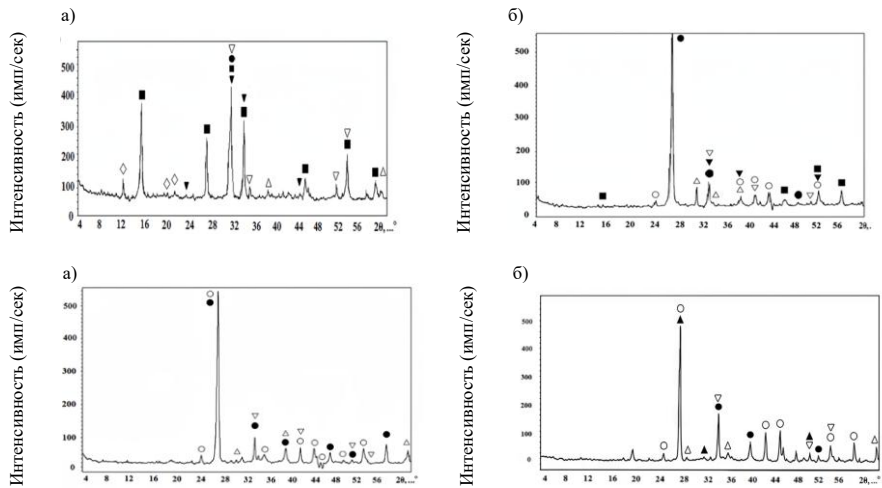


Рисунок 6 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма отхода ванадиевого производства при термообработке а) 200 °С; б) 500 °С; в) 600 °С; г) 700 °С

◊ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■ – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; ● – CaCO_3 ; ○ – CaSO_4 ; Δ – MnO_2 ; ▽ – Mn_2O_3 ; ▼ – MnMn_2O_4 ; ▲ – $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Оксиды марганца и ванадия, характеризующиеся ярко выраженными хромоформными свойствами, могут образовывать при термической обработке керамических масс соединения, окрашивающие стеновую керамику в черные цвета различных оттенков. После термической обработки при 200 °С были обнаружены слабые дифракционные максимумы гаусманита – 3,84; 2,73; 2,45 Å, биксбиита – 2,70; 1,83; 1,65 Å; а также дифракционные максимумы 3,11; 2,40 Å, которые можно отнести к пиролюзиту. При 500 °С и 600 °С обнаружены биксбиит и пиролюзит, а при 700 °С – ванадат марганца (таблица 4).

Таблица 4 – Идентифицированные фазы соединений марганца в отходе ванадиевого производства

Температура обработки, °С	Идентифицированные фазы	Основные дифракционные максимумы, Å
20	Гроутит – $\text{MnO}(\text{OH})$ 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;

Температура обработки, °С	Идентифицированные фазы	Основные дифракционные максимумы, Å
600	Биксбиит – Mn_2O_3 Пирролюзит – MnO_2	2,70; 1,83; 1,65; 3,11; 2,40;
700	Биксбиит – Mn_2O_3 Пирролюзит – MnO_2 Ванадат марганца – $Mn_2V_2O_7$	2,70; 1,83; 1,65; 3,11; 2,40; 3,43; 2,85; 1,74

До термической обработки в ИК-Фурье спектрах образцов наблюдаются полосы, характерные для двуводного гипса. При 200 °С фиксируется частичный переход гипса в полугидрат, значительные изменения происходят при нагреве до 500–700 °С: исчезают полосы воды и появляется спектр, характерный для низкотемпературного ангидрита. Параллельно уменьшается количество кальцита, о чем свидетельствует исчезновение соответствующих полос. Марганец в составе отхода присутствует преимущественно как Mn^{3+} , причем его полосы сложно различить на фоне сульфатов. После 700 °С появляются полосы, указывающие на образование ванадата марганца. Таким образом, при термической обработке происходит дегидратация, формируется ангидрит и новые фазы с участием марганца и ванадия (ванадат марганца отмечается на 782 см^{-1} и 951 см^{-1}). ИК-Фурье спектры в диапазоне $400\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ до и после термической обработки представлены в рисунке 7.

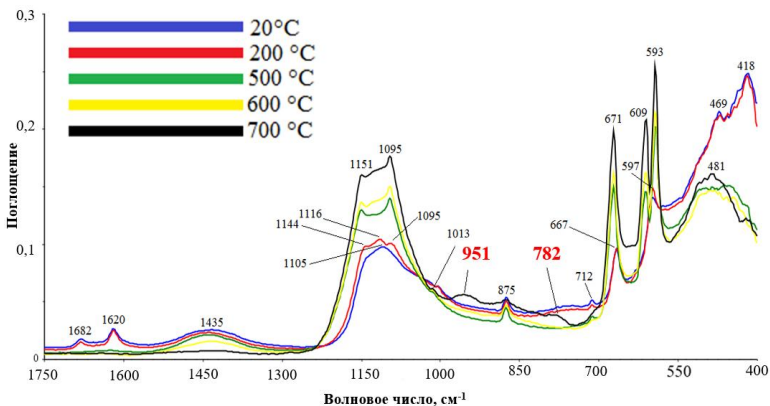


Рисунок 7 – ИК-Фурье спектры в диапазоне $400\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ до и после термической обработки при 200 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С

Цветовые характеристики отхода в системе $CIEL^*a^*b^*$ представлены в таблице 5. В системе $CIEL^*a^*b^*$ отход характеризуется низкой светлотой и красновато-желтым оттенком при средней насыщенности цвета.

Таблица 5 – Оценка цвета отхода после термической обработки

Материал после обработки при температуре, °С	Координаты цвета в системе				
	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

Обжиг при 200 °С и 500 °С приводит к снижению насыщенности и интенсивности окраски вследствие процессов дегидратации и образования новых фаз с участием ванадия. При температуре 700 °С увеличиваются светлота и желтизна, а основной цветовой тон существенно не меняется. Серо-коричневую окраску отходам придают оксиды марганца и ванадат марганца. На рисунке 8 приведены образцы отхода ванадиевого производства до термообработки и после термообработки при 700 °С.

**Рисунок 8** – Образцы отхода ванадиевого производства до термической обработки (а) и после термической обработки при 700 °С (б)

Цветовые характеристики также были исследованы в UV-VIS-NIR диапазонах, полученные результаты показали, что образование ванадата марганца при обработке отхода при 700 °С приводит к повышению до 60–90% способности отражения в ближней инфракрасной области спектра.

Проведенные исследования позволили синтезировать пигмент черного цвета, содержащий ванадат марганца, а также пиролюзит, способный образовывать с соединениями железа в составе керамических масс хромофорные кластеры типа яacobсита.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния пигмента на основе термически обработанного марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на спектральные, физико-химические и эксплуатационные характеристики стеновой керамики. В керамическую массу вводили пигмент в количестве от 5% до 10%. Отформованные образцы в виде кубиков размером 30x30x30 мм и балочек размером 8x18x60 мм сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы и обжигали в силитовой

печи при постоянных температурах 950 °С, 1000 °С и 1050 °С в течение 2-х часов.

Микроструктура керамического черепка, обработанного при 1050 °С, представлена на рисунке 9.

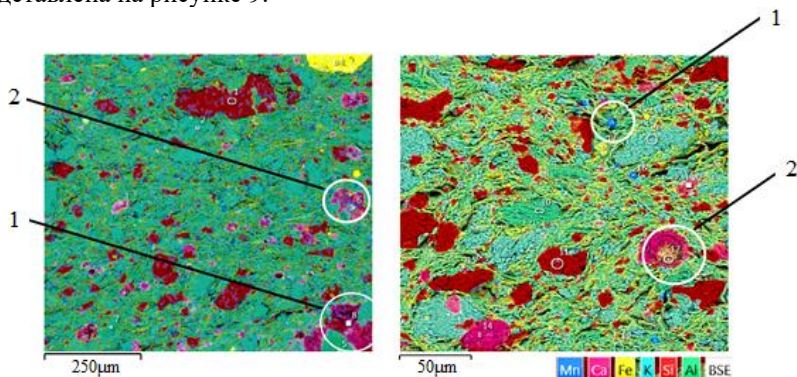


Рисунок 9 – Многослойная карта ЭДС стеновой керамики, модифицированной отходом ванадиевого производства 1 – хромофорные кластеры, содержащие якобит $Mn_{1,03}Fe_{1,97}O_4$; 2 – ванадат марганца $Mn_2V_2O_7$

Энергодисперсионные спектры обработанного при 1050 °С керамического черепка с хромоформными кластерами представлены на рисунке 10.

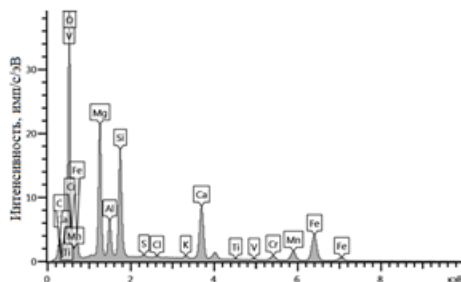




Рисунок 10 – Энергодисперсионные спектры керамического черепка с хромоформными кластерами якобита и ванадата марганца на основе отхода ванадиевого производства; С – 10,70; О – 43,41; Mg – 7,37; Al – 1,47; Si – 5,13; S – 0,32; Cl – 0,24; K – 0,40; Ca – 14,41; V – **0,20**; Mn – **2,02**; Fe – **14,34**

Методом математического планирования исследовали влияние пигмента на основе отхода ванадиевого производства на цветовые характеристики стеновой керамики (таблица 6).

Таблица 6 – Матрица эксперимента влияния пигмента на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на цветовые характеристики стеновой керамики

Значение переменных					Функции отклика					Фото образцов
Кодированное			Натуральное		L*	a*	b*	C*	h*	
№ п/п	X ₁	X ₂	C, %	T, °C						
1	-1	-1	5	950	52,7	22,1	24,8	23,7	50,9	
2	1	-1	10	950	41,3	6,5	8,6	12,9	62,8	
3	-1	1	5	1050	46,7	16,7	17,8	17,3	53,8	
4	1	1	10	1050	38,7	3,67	6,87	10,5	71,1	
5	0	0	7,5	1000	41,6	6,9	10,1	12,3	60,3	
6	1	0	10	1000	40,1	5,7	9,4	11,8	68,1	
7	0	-1	7,5	950	40,9	11,8	13,7	14,8	54,1	
8	0	1	7,5	1050	39,7	6,1	8,9	11,2	67,5	
9	-1	0	5	1000	48,6	19,6	21,9	37,5	48,1	

В качестве независимых факторов выбраны предварительно термически обработанный марганецсодержащий отход ванадиевого производства, мас. % – X₁; температура обжига стеновой керамики, °C – X₂. Функциями отклика служили координаты цвета в системе CIEL*a*b*: светлота – L*, краснота – a*, желтизна – b*, цветовой тон – C* и насыщенность – h*.

По результатам проведенных вычислений, получили зависимости параметров, представленные на рисунке 11.

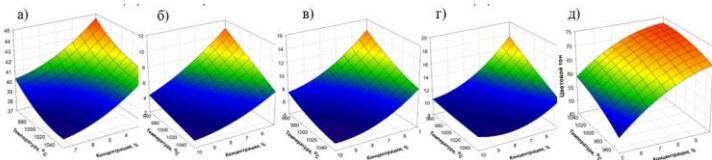


Рисунок 11 – 3D-поверхности зависимости параметров эксперимента от варьируемых факторов: а) светлоты – L* б) красноты – a* в) желтизны – b* г) насыщенности – C* д) цветового тона – h*

Как видно из рисунка 11, цветовые характеристики можно регулировать путем изменения концентрации пигмента и температуры обжига.

В таблице 7 представлены физико-механические и эксплуатационные характеристики объемно окрашенной стеновой керамики в зависимости от температуры обжига и содержания пигмента на основе отхода ванадиевого производства.

Таблица 7 – Влияние пигмента на основе отхода ванадиевого производства на эксплуатационные характеристики стеновой керамики

Содержание отхода, %	Температура обжига, °С	Физико-механические и эксплуатационные характеристики						
		R сж., МПа	R изг., МПа	B, %	П отк., %	ρ, г/см ³	У 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 7, с увеличением содержания пигмента на основе отхода ванадиевого производства в керамической массе и повышением температуры обжига (с 950 °С до 1050 °С) наблюдается рост прочности на сжатие и изгиб, а также плотности и морозостойкости керамики. При одновременном увеличении этих параметров водопоглощение и открытая пористость снижаются, а общая усадка возрастает. Оптимальных прочностных и эксплуатационных характеристик керамика достигает при содержании 10% отхода и температуре обжига 1050 °С.

Теоретические и экспериментальные результаты исследований предусматривают широкие аспекты использования пигмента в керамической и стекольной промышленности, в частности для получения глазурей и вспенивающихся красок, а также запатентованы в плазменном способе получения пигмента (пат. 2799929), способе получения марблита (пат. 2800174), и ряде устройств для синтеза пигмента (пат. 229102, пат. 2799670).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги проведенного исследования:

1. Установлено, что модифицирование стеновой керамики тетраоксидом марганца приводит к образованию хромоформных 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 °С гаусманита $MnMn_2O_4$, биксбиита Mn_2O_3 и пиролюзита MnO_2 ; в диапазоне температур 500–600 °С преобладают биксбиит и пиролюзит, а при 700 °С 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, заключающиеся 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 °С до 1050 °С 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 цветное 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 НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. **Варфоломеева, С. В.** Стеновая керамика, модифицированная тетраоксидом марганца / С. В. Варфоломеева, В. С. Бессмертный, М. А. Бондаренко, Р. А. Платова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2024. – №3. – С. 94–101.

2. **Варфоломеева, С. В.** Возможность использования отходов ванадиевого производства и отходов КМА для плазменного глазурования стеновой керамики / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, С. В. Варфоломеева, М. А. Бондаренко, А. А. Владимиров // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2024. – №4. – С. 137–145.

3. **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.

В изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ

4. **Бессмертный, В. С.** Ресурс- и энергосберегающая технология декорирования стеклоизделий вспенивающимися красками / В. С. Бессмертный,

Н. М. Здоренко, М. А. Бондаренко, А. В. Макаров, **С. В. Варфоломеева**, Н. М. Бурлаков, Д. В. Кочурин // *Стекло и керамика*. – 2022. – Т. 95, № 9. – С. 21–27. (*Web of Science Q4, Scopus Q3*)

Bessmertnyi, V. S. Resource- and Energy-Saving Technology for Using Foam Paints to Decorate Manufactured Glass Articles / V. S. Bessmertnyi, N. M. Zdorenko, M. A. Bondarenko, A. V. Makarov, **S. V. Varfolomeeva**, N. M. Burlakov, D. V. Kochurin // *Glass and Ceramics*. – 2023. – Vol. 79. №9. – P. 363–366. (*Web of Science Q4, Scopus Q3*) (*Переводная версия*)

5. *Бессмертный, В. С.* Возможность использования в технологии стеновой керамики отходов ванадиевого производства / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, А. В. Черкасов, **С. В. Варфоломеева**, М. А. Бондаренко, А. В. Макаров, Ю. Т. Платов, Р. А. Платова // *Стекло и керамика*. – 2022. – Т. 95, № 7. – С. 43–50. (*Web of Science, Scopus Q3*)

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. (*Web of Science Q4, Scopus Q3*) (*Переводная версия*)

6. *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. (*Web of Science Q4, Scopus Q3*)

Bessmertnyi, V. S. Plasma Synthesis of Black Ceramic Pigment Based on Vanadium Production Waste / V. S. Bessmertnyi, N. M. Zdorenko, M. A. Bondarenko, **S. V. Varfolomeeva**, A. P. Gaevoiy // *Glass and Ceramics*. – 2025. – Vol. 82. № 5-6. – P. 193–197. (*Web of Science Q4, Scopus Q3*) (*Переводная версия*)

7. *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. (*Web of Science Q4, Scopus Q3*)

В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

8. *Bessmertniy, V. S.* Block Foam Glass with Plasma Protective and Decorative Coatings / V. S. Bessmertniy, D. O. Bondarenko, **S. V. Varfolomeeva**, A. V. Makarov // *Materials Science Forum*. – 2019. – Vol. 974. – P. 96–100. (*Scopus Q4*)

В иных рецензируемых научных изданиях

9. *Бессмертный, В. С.* Идентификация состава окрашенного синтетического гипса, получаемого в виде отходов при производстве ванадия / В. С. Бессмертный, Р. А. Платова, Ю. Т. Платов, В. А. Рассулов,

М. А. Бондаренко, **С. В. Варфоломеева** // Экология и промышленность России. – 2023. – №27(5). – С. 28–33.

В сборниках трудов конференций

10. *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 // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: XVII Всероссийская научно-практическая конференция, Старый Оскол, 15–16 декабря 2020 года. – Старый Оскол: Старооскольский технологический институт (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 2021. – С. 563–568.

11. *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 : Сборник докладов Национальной конференции с международным участием, Белгород, 18–20 мая 2022 года. Том Часть 11. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, 2022. – С 17–20.

12. *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 : Сборник докладов, Белгород, 20–21 мая 2024 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, 2024. – С. 10–18.

13. *Варфоломеева, С. В.* Стеновая керамика, модифицированная марганецсодержащими техногенными отходами / С. В. Варфоломеева. // Образование. Наука. Производство: Сборник докладов XVI Международного молодежного форума, Белгород, 30–31 октября 2024 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, 2024. – С. 11–15.

14. *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 // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: материалы двадцать первой Всероссийской научно-практической конференции, Старый Оскол, 29 ноября 2024 года. – Старый Оскол: Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 2024. – С. 373–378.

15. **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 // Международная научная школа «Zero Waste» для молодых ученых, аспирантов и студентов : Тезисы докладов, Новочеркасск, 27 мая – 01 июня 2024 года. – Новочеркасск: Издательство «НОК», 2024. – С. 9–12.

16. **Варфоломеева, С. В.** Исследование влияния марганецсодержащего отхода ванадиевого производства на цветовые характеристики стеновой керамики / В. С. Бессмертный, С. В. Варфоломеева, А. П. Гаевой // Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России : сборник научных трудов IV всероссийской научно-практической конференции с международным участием / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Сибирский государственный индустриальный университет, Архитектурно-строительный институт; под общей редакцией А.Ю. Столбоушкина, – Новокузнецк, Изд. Центр СибГИУ – 2025. – С. 221–225.

17. **Варфоломеева, С. В.** Возможность использования отходов ванадиевого производства для синтеза марблита / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, С. В. Варфоломеева // Новые тенденции в керамике и стекле. Международная научная конференция, посвященная памяти академика РАН Шевченко Владимира Ярославовича. Новочеркасск, 29 сентября – 3 октября 2025 г.: Тезисы докладов / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова. – Новочеркасск: Изд-во «НОК», 2025. – С. 218–222.

Объекты интеллектуальной собственности

18. Пат. 2799670 РФ. Способ варки стекла в тиглях с гарнисажным слоем керамики / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, А. В. Макаров, Н. Н. Савельев, **С. В. Варфоломеева**, Н. М. Бурлаков; Заявитель и патентообладатель: Автономная некоммерческая организация высшего образования «Белгородский университет кооперации, экономики и права». – №2022131724; заявл. 06.12.2022, опубл. 10.07.2023. – 6 с.

19. Пат. 2799929 РФ. Способ получения пигмента для стеновой керамики / В. С. Бессмертный, М. А. Бондаренко, Е. И. Евтушенко, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, **С. В. Варфоломеева**, Н. М. Бурлаков, В. М. Воронцов; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В. Г. Шухова. – №2022130740; заявл. 25.11.2022; опубл. 14.07.2023. – 5 с.

20. Пат. 2800174 РФ Шихта для получения марблита на основе техногенных отходов промышленности / В. С. Бессмертный, М. А. Бондаренко, Е. Б. Анфалова, Н. М. Бурлаков, В. М. Воронцов, А. В. Макаров, **С. В. Варфоломеева**, С.Н. Бондаренко; заявитель и патентообладатель

БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022125661; заявл. 30.09.2022; опубл. 19.07.2023. – 4 с.

21. Пат. 229102 РФ Тигельная печь для синтеза тугоплавких стекол / В. С. Бессмертный, Н. М. Здоренко, **С. В. Варфоломеева**, О. К. Омельченко; заявитель и патентообладатель Автономная некоммерческая организация высшего образования «Белгородский университет кооперации, экономики и права» №2024115405; заявл. 05.06.2024; опубл. 23.09.2024. – 5 с.

22. Пат. 2839542 РФ Способ получения железосодержащего пигмента для керамики / М. А. Бондаренко, В.С. Бессмертный, О. В. Пучка, А. П. Гаевой, В. М. Воронцов, А. В. Черкасов, Н. М. Бурлаков, **С. В. Варфоломеева**; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В. Г. Шухова. – №2024133335; заявл. 07.11.2024; опубл. 05.05.2025. – 5 с.

Автор выражает глубокую благодарность профессору, доктору технических наук Ю. Т. Платову за рекомендации в процессе обсуждения результатов исследования.

ВАРФОЛОМЕЕВА СОФЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ
МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ
ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 26.03.2026.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,3. Тираж 100 экз. Заказ № 44

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В. Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46