

## Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

## № 8



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1955 г.

WWW.RIFSM.RU

WWW.JOURNAL-CM.RU

АВГУСТ

2020 г. (783



Bongioanni Macchine S.p.A. - 12045 Fossano - Italy  
Tel. +39 0172 650511 - [info@bongioannimacchine.com](mailto:info@bongioannimacchine.com)  
**[www.bongioannimacchine.com](http://www.bongioannimacchine.com)**

РУССКИХ Тамара Tel.: +7 915 125 63 80 WhatsApp: +7 915 125 63 80 E-mail: [russia@bongioannimacchine.com](mailto:russia@bongioannimacchine.com)

**Керамические строительные материалы**

В.А. СЫРОМЯСОВ, Т.В. ВАКАЛОВА, Г.И. СТОРОЖЕНКО

**Практика принятия решений при выборе способа производства керамического кирпича ..... 4**

А.В. КОТЛЯР, Ю.И. НЕБЕЖКО, Ю.А. БОЖКО, Р.А. ЯЩЕНКО, Н.И. НЕБЕЖКО, В.Д. КОТЛЯР

**Клинкерный кирпич на основе отсевов дробления песчаников Ростовской области ..... 9**

А.Н. БЕСКОПЫЛЬНЫЙ, Х.С. ЯВРУЯН, Е.С. ГАЙШУН, А.В. КОТЛЯР, А.С. ГАЙШУН

**Высокоэффективные керамические камни из отсевов переработки терриконигов Восточного Донбасса ..... 16**

В.А. ГУРЬЕВА, А.А. ИЛЬИНА

**Влияние техногенных отходов на структуру и свойства керамического кирпича ..... 25**

**Итальянская компания BONGIOANNI (Бонджиоанни) забивает еще один гол**

**в Центральной Африке (Информация) ..... 30**

В.А. ВЛАСОВ, Н.К. СКРИПНИКОВА, М.А. СЕМЕНОВЫХ, О.Г. ВОЛОКИТИН, В.В. ШЕХОВЦОВ

**Стеновые керамические материалы с использованием техногенного железосодержащего сырья ..... 33**

А.Ю. СТОЛБОВУШКИН, Д.В. АКСТ, О.А. ФОМИНА

**Разработка модели формирования цвета и распределения красящего компонента**

**при обжиге керамики каркасно-окрашенной структуры ..... 38**

Б.Ч. МЕСХИ, Ю.А. БОЖКО, Ю.В. ТЕРЁХИНА, К.А. ЛАПУНОВА

**Brick-дизайн и его основные элементы ..... 47**

**Греческая компания SABO<sub>5</sub>A. очередной раз расширила свою географию на мировом рынке**

**и завершила строительство нового кирпичного завода в Узбекистане (Информация) ..... 52**

Я.В. ЛАЗАРЕВА, А.В. КОТЛЯР

**Расчет составов керамических масс для производства черепицы на основе аргиллитов ..... 54**

Б.В. ТАЛПА, А.Э. ОВСЕПЯН

**Роль армянских промышленников в развитии кирпичных производств Юга Российской империи ..... 59**

Б.Э. ЮДОВИЧ, А.И. ЗВЕЗДОВ, Х.А. ДЖАНТИМИРОВ

**Сухие смеси на основе наномодифицированного цемента и стекловолокнистых материалов.**

**Способ получения ..... 66**

**Founder of the journal:**  
 «STROYMATERIALY»  
 Advertising-Publishing Firm, OOO  
 Registration certificate PI № 77-1989  
 Included in the list of journals of  
 the Higher Attestation Commission  
 (Russia), Project Russian Science  
 Citation Index (Russia), Russian  
 Science Citation Index on the platform  
 Web of Science

**Editorial address:**  
 9/3 Dmitrovskoye Highway,  
 127434, Moscow, Russian Federation

# STROITEL'NYYE MATERIALY®

Founded in 1955

**№ 8**

(783) August 2020

Tel.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36

mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

## Ceramic building materials

V.A. SYROMYASOV, T.V. VAKALOVA, G.I. STOROZHENKO

**Decision-Making Practice When Choosing the Method of Production of Ceramic Bricks ..... 4**

A.V. KOTLYAR, Yu.I. NEBEZHKO, Yu.A. BOZHKO, R.A. YASHCHENKO, N.I. NEBEZHKO, V.D. KOTLYAR

**Clinker Brick Based on Screenings Crushing of Sandstones of the Rostov Region ..... 9**

A.N. BESKOPYLNY, K.S. YAVRUYAN, E.S. GAISHUN, A.V. KOTLYAR, A.S. GAISHUN

**High-Performance Ceramic Stones from Waste Disposal sites in Eastern Donbass ..... 16**

V.A. GURIEVA, A.A. IL'INA

**Influence of anthropogenic waste on the structure and properties of ceramic bricks ..... 25**

**Italian Company BONGIOANNI Scores Another Goal in Central Africa (Information) ..... 30**

V.A. VLASOV, N.K. SKRIPNIKOVA, M.A. SEMENOVYKH, O.G. VOLOKITIN, V.V. SHEKHOVTSOV

**Wall Ceramic Materials Using Technogenic Iron-Containing Raw Materials. .... 33**

A.Yu. STOLBOUSHKIN, D.V. AKST, O.A. FOMINA

**Development of a Model for Color Formation and Distribution of a Coloring Component During  
of the Firing of Ceramics of Frame-Painted Structure ..... 38**

B.Ch. MESKHI, Yu.A. BOZHKO, Yu.V. TEREKHINA, K.A. LAPUNOVA

**Brick-Design and its Main Elements ..... 47**

**Greek Company SABO<sub>S.A.</sub> Has Once Again Expanded its Geography on the World Market  
and Completed the Construction of a New Brick Factory in Uzbekistan (Information) ..... 52**

Ya.V. LAZAREVA, A.V. KOTLYAR

**Calculation of Compositions of Ceramic Masses for Production of Tiles Based on Argillites ..... 54**

B.V. TALPA, A.E. OVSEPYAN

**The Role of Armenian Industrialists in the Development of Brick Production in the South of the Russian Empire .... 59**

B.E. YUDOVICH, A.I. ZVEZDOV, Kh.A. DZHANTIMIROV

**Dry Mixes on The Basis of Nano-Modified Cement and Fiberglass Materials. Production Method ..... 66**

The authors of published materials are responsible for the accuracy of the submitted information, the accuracy of the data from the cited literature and for using in articles data which are not open to the public. The Editorial Staff can publish the articles as a matter for discussion, not sharing the point of view of the author. Reprinting and reproduction of articles, promotional and illustrative materials are possible only with the written permission of the editor-in-chief. The Editorial Staff is not responsible for the content of advertisements and announcements.

УДК 666.714

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-783-8-38-46>

А.Ю. СТОЛБОУШКИН<sup>1</sup>, д-р техн. наук (stanyr@list.ru), Д.В. АКСТ<sup>1</sup>, инженер (daniel\_axt@mail.ru);  
О.А. ФОМИНА<sup>1, 2</sup>, канд. техн. наук (soa2@mail.ru)

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет (654007, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

<sup>2</sup> Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (101990, г. Москва, Малый Харитоньевский пер., 4)

## Разработка модели формирования цвета и распределения красящего компонента при обжиге керамики каркасно-окрашенной структуры

Показана заинтересованность производителей в увеличении выпуска лицевого и декоративного кирпича в общей структуре керамических стеновых материалов. Приведены распространенные способы получения декоративных керамических изделий: объемное окрашивание, ангобирование, глазурирование, флеш-обжиг и др. Указана актуальность использования техногенных отходов, содержащих цветообразующие оксиды и соли металлов, для объемного окрашивания керамических масс. Приведены результаты исследования химического, гранулометрического и минерального составов глинистого сырья и красящей техногенной добавки (пыль газоочистки от производства ферросиликомарганца). Показана модель формирования цветовой окраски керамики из глины с добавками-модификаторами цвета из концентрированных пигментов и техногенных отходов, содержащих оксиды металлов-хромофоров. Разработаны схемы распределения и влияния концентрации красящих компонентов на цвет керамического материала при добавке модификаторов цвета в глину. Обоснована и экспериментально подтверждена необходимость введения в шихту красящих отходов в количестве не менее 25–50% для объемного окрашивания керамических образцов по традиционной технологии. Предложена модель формирования каркасно-окрашенной структуры керамики за счет агрегирования глинистого сырья в гранулы и формирования вокруг них оболочки из красящего компонента с последующим прессованием и обжигом изделий. Показано влияние избыточной концентрации хромофоров на поверхности керамических ядер на окраску декоративной керамики при добавке техногенных отходов с пониженным содержанием хромофоров.

**Ключевые слова:** декоративный керамический кирпич, каркасно-окрашенная структура, модель формирования цвета, техногенные модификаторы цвета, марганецсодержащие отходы с пониженным содержанием хромофоров, цветообразующие оксиды и соли металлов.

Результаты исследования получены при поддержке стипендии Президента России, исследовательский проект SP-4752.2018.1.

**Для цитирования:** Столбоушкин А.Ю., Акст Д.В., Фомина О.А. Разработка модели формирования цвета и распределения красящего компонента при обжиге керамики каркасно-окрашенной структуры // *Строительные материалы*. 2020. № 8. С. 38–46.  
DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-783-8-38-46>

A.Yu. STOLBOUSHKIN<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering) (stanyr@list.ru), D.V. AKST<sup>1</sup>, Engineer (daniel\_axt@mail.ru);

O.A. FOMINA<sup>1, 2</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (soa2@mail.ru)

<sup>1</sup> Siberian State Industrial University (42, Kirova Street, Novokuznetsk, 654007, Russian Federation)

<sup>2</sup> Mechanical Engineering Research Institute of the RAS, (4, Maly Kharitonievsky side Street, Moscow, 101990, Russian Federation)

### Development of a Model for Color Formation and Distribution of a Coloring Component During the Firing of Ceramics of Frame-Painted Structure

It has been shown the manufacturers interest in increasing the output of facing and decorative bricks in the overall structure of ceramic wall materials. Common methods for producing decorative ceramic products are given: bulk staining, engobing, glazing, flash firing, etc. The relevance of using industrial waste containing color-forming oxides and metal salts for volumetric staining of ceramic materials is indicated. It has been presented the results of a study of the chemical, particle size and mineral compositions of clay raw materials and coloring technogenic additives (gas cleaning dust from ferrosilicon manganese production). It was shown a model for the color formation of ceramic from clay with additives, color modifiers from concentrated pigments and industrial waste containing oxides of chromophore metals. The distribution schemes and the influence of the concentration of coloring components on the color of the ceramic material with the addition of color modifiers in clay have been developed. It was experimentally confirmed the need for introducing into the mixture of coloring waste in an amount of at least 25–50% for volumetric staining of ceramic samples by traditional technology. A model was proposed for the formation of a frame-painted structure of ceramics due to aggregation of clay raw materials into granules and the formation of a shell around them from a coloring component with subsequent pressing and firing of products.

**Keywords:** decorative ceramic brick, frame-painted structure, color formation model, technogenic color modifiers, manganese-containing wastes with a reduced content of chromophores, color-forming oxides and metal salts.

The current study was carried out with supporting of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Russian President Scholarship, research project SP-4752.2018.1).

**For citation:** Stolboushkin A.Yu., Akst D.V., Fomina O.A. Development of a model for color formation and distribution of a coloring component during of the firing of ceramics of frame-painted structure. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 8, pp. 38–46. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-783-8-38-46>

Многообразие цветовой палитры окружающего нас мира обусловлено корпускулярно-волновой природой света и способностью фотонов, слагающих его, взаимодействовать с материальными предметами при определенных условиях. Иными словами, цветовое восприятие предметов глазом человека зависит от поглощения поверхностью материала части спектра падающего на нее видимого белого света (электромагнитные колебания с длиной волны в диапазоне 380–780 нм). Базовый цвет строительных керамических материалов, представляющих собой многокомпонентные полиминеральные системы, будет формироваться прежде всего оптически активными центрами на поверхности твердой фазы, как и для большинства кристаллических структур [1].

Традиционная керамика из глины имеет «красный кирпичный» цвет — название, давно ставшее нарицательным. Окрасивание материала происходит в процессе обжига при температурах более 750–800°C и обеспечивается главным образом за счет красящих оксидов в глине [2, 3]. В соответствии со стандартами к глинистому сырью это оксиды железа и титана. От их количества, а также химико-минералогического состава сырья, примесей, температуры и условий обжига красный цвет керамического черепка может иметь широкую гамму оттенков от коричнево-красных до светло-розовых [4–7].

Несмотря на кризисные явления последних лет, определенным спросом на строительном рынке пользуется лицевой и декоративный кирпич [8], в связи с увеличением доли нетипового и коттеджного строительства в общей структуре возводимого жилья, а также отказом от мокрых штукатурных процессов при отделке зданий. Поэтому особое внимание кирпичных заводов сегодня направлено на выпуск цветного кирпича.

В производстве стеновых керамических изделий используют различные способы и технологические приемы, например ангобирование, глазурирование, флеш-обжиг и др. [9–13]. Однако по-прежнему доминирует объемное окрашивание краснотелующихся керамических масс введением тугоплавкого светложущегося глинистого сырья, различных минеральных добавок (мела, доломита, известняка) или цветообразующих оксидов и солей металлов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) [14–17].

Осветление керамических масс с помощью тонкодисперсных карбонатов требует особой осторожности из-за возможного образования при их избыточности свободного  $\text{CaO}$ , не участвующего в высокотемпературных реакциях формирования новых минеральных фаз: силикатов и алюмосиликатов кальция. Впоследствии при неизбежном попадании воды внутрь происходит его гидратация с переходом в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которая приводит к образованию микротрещин и нарушению целостной структуры материала.

Использование светложущейся глины дает выраженный эффект изменения окраски при введении

ее в количестве не менее 25–30 мас. % в состав шихты. Такой объем переводит ее из разряда добавки в разряд основного сырья. Учитывая дефицит месторождений и, как следствие, более высокую стоимость «белых» глин, а также нередко их значительную удаленность от керамических предприятий (протяженность транспортных перевозок зачастую составляет не одну сотню километров), применение этого способа приводит к значительному удорожанию себестоимости продукции и экономически не всегда оправданно. Тем не менее отдельные производители керамических строительных материалов осознанно идут на эти издержки из-за высоких физико-механических показателей и декоративных свойств готовой продукции, значительно обогащающих цветовую палитру выпускаемых изделий (слоновая кость, солома, абрикос и др.) [18–20].

Применение концентрированных керамических пигментов — так называемых модификаторов цвета имеет свои особенности и также значительно поднимает цену кирпича. Прежде всего это высокая стоимость самих высококачественных порошков, состоящих из красящих соединений железа, титана, марганца и других металлов-хромофоров. Как правило, их производство требует больших финансовых затрат, связано с высокотемпературным синтезом и необходимостью использовать дорогое высокосортное сырье [21–23]. Определенные технологические сложности возникают и в процессе равномерного распределения небольшого количества (1–3%) пигментов в общей массе керамического сырья, приводящего к различным цветовым оттенкам в пределах одной партии изделий, градиентной окраске, разводам и пятнам на них.

Указанные причины привели к активным научным исследованиям по объемному окрашиванию керамических масс так называемыми техногенными модификаторами цвета, изготовленными из техногенных отходов, содержащих в своем составе красящие оксиды металлов [24–28]. Вопросам получения декоративной керамики с использованием нового способа рационального распределения техногенных модификаторов цвета в структуре материала посвящены исследования, изложенные в настоящей статье.

**Цель исследований** заключалась в разработке модели формирования цветовой окраски и распределения красящего компонента в виде концентрированных и техногенных добавок-модификаторов цвета при обжиге керамики каркасно-окрашенной структуры.

**Методы исследований.** В работе использовались стандартные и прецизионные методы анализа керамического сырья. Химический состав материалов определялся валовым химическим и рентгенофлуоресцентным волнодисперсионным анализами (спектрометр Shimadzu XRF-1800). Гранулометрический состав — методами ситового анализа и дифракции лазерного излучения суспензий (лазерный анализатор Mastersizer 2000). Исследование фазового состава и структуры материалов проводилось комплексом

**Таблица 1**  
**Table 1**

**Химический состав сырьевых материалов**  
**The chemical composition of raw materials**

| Сырьевые материалы | Массовое содержание, % (после прокаливании) |                                |                                |      |      |      |                   |                  |                  |      |                               |                  |      |
|--------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|------------------|------|
|                    | SiO <sub>2</sub>                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | S    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO <sub>2</sub> | ППП  |
| Глина              | 57,45                                       | 14,62                          | 5,97                           | 0,89 | 5,66 | 3,11 | 0,59              | 2,79             | 0,83             | 0,01 | 0,04                          | 0,18             | 7,28 |
| Пыль газоочистки   | 37,22                                       | 2,05                           | 0,43                           | –    | 5,63 | 4,11 | 1,35              | 3,58             | –                | 0,23 | 0,06                          | 33,53            | –    |

**Таблица 2**  
**Table 2**

**Гранулометрический состав сырьевых материалов**  
**Granulometric composition of raw materials**

| Сырьевые материалы | Размер частиц материалов, мм, и их массовое содержание, % |           |            |             |        |
|--------------------|-----------------------------------------------------------|-----------|------------|-------------|--------|
|                    | >0,06                                                     | 0,06–0,01 | 0,01–0,005 | 0,005–0,001 | <0,001 |
| Глина              | 0,37                                                      | 35,12     | 22,56      | 36,46       | 5,49   |
| Пыль газоочистки   | 4,71                                                      | 39,93     | 34,07      | 15          | 6,29   |

методов, включая рентгеновскую дифрактометрию, оптическую и электронную микроскопию (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, РЭМ JSM-6460LV).

**Объекты исследований.** В качестве объектов исследований использовались среднепластичная легкоплавкая глина Ленинск-Кузнецкого месторождения (Кузбасс), а также марганецсодержащие добавки в виде концентрированного керамического пигмента (MnO<sub>2</sub>) и пыли газоочистки от производства ферросиликомарганца ООО «Западно-Сибирский электрометаллургический завод» (г. Новокузнецк, Кузбасс). Оценка цветовой окраски проводилась по керамическим образцам полусухого прессования, отпрессованным и обожженным по одинаковому режиму при 1000°C.

Химический, гранулометрический и минеральный составы исходных материалов представлены в табл. 1–3.

В соответствии с общепринятой классификацией для глинистых пород (ГОСТ 9169–75) по химическому составу (табл. 1) ленинск-кузнецкая глина относится к полукислому глинистому сырью (концентрация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в прокаленном состоянии – 14,62%) с высоким содержанием красящих оксидов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>=8,75%) и свободного кремнезема (30,6%).

По гранулометрическому составу (табл. 2) глина относится к низкодисперсному сырью (количество частиц размером менее 0,005 мм не превышает 30–40%, из них содержание частиц менее 0,001 мм не более 5%) с низким содержанием крупнозернистых включений (частиц размером более 0,5 мм содержится менее 1%). В ее составе присутствуют вкрапления железистых минералов, гипса и фрагменты горных пород. Марганцевую пыль газоочистки можно отнести к пылевой супеси и также причислить к группе низкодисперсного сырья.

Минеральный состав глины Ленинск-Кузнецкого месторождения (табл. 3) представлен глинистыми минералами групп иллит, монтмориллонита и

**Таблица 3**  
**Table 3**  
**Минеральный состав сырьевых материалов**  
**Mineral composition of raw materials**

| Сырьевые материалы | Преобладающие минералы                  |                                                               |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                    | глинистые                               | непластичные                                                  |
| Глина              | Гидромусковит, монтмориллонит, каолинит | Кварц, альбит, хлорит, кальцит                                |
| Пыль газоочистки   | –                                       | Браунит, гаусманит, кварц, франклинит, авгит, анортит, альбит |

каолинита. Из примесей наблюдаются кварц, хлорит, карбонаты и натриевый полевой шпат. Пыль газоочистки от производства марганцевых сплавов имеет полиминеральный состав и при полном отсутствии глинистых минералов содержит браунит, гаусманит, кварц, франклинит, авгит, анортит, альбит и примеси.

**Результаты и обсуждение.** На первом этапе при создании модели вначале был выработан механизм взаимодействия двух компонентов – частиц глины и концентрированного пигмента. Учитывая сопоставимые размеры частиц обоих компонентов, исчисляемые в микрометрах, и малое количество пигмента по сравнению с глиной, а также принимая во внимание их тщательное перемешивание в процессе массоподготовки, можно предположить, что каждая частица пигмента будет целиком окружена глиняными частицами (рис. 1).

С точки зрения равномерного распределения красящего компонента объемом 1–2% в общей массе глины наиболее предпочтительными в результате лабораторных исследований являются, на наш взгляд, сушильно-помольный способ подготовки сырьевых материалов и процесс полусухого прессования сырца. Он отличается существенным сокращением технологического цикла, возможностью тщательного перемешивания близких по свойствам ма-

териалов и способностью их целенаправленной пространственной организации для структурного окрашивания изделий.

При прессовании сырца вокруг каждой частицы пигмента группируются концентрические слои глиняных частиц (рис. 1, *a*). По аналогии со схемой строения сорбированного комплекса, состоящего из водной оболочки и зерна глинообразующего минерала по Е.А. Галабутской [29], в процессе термической обработки будет происходить взаимодействие между зерном пигмента и глиняными частицами с окрашиванием последних. При этом по мере удаления от центра хромофорного комплекса степень красящего действия оксида металла будет ослабевать (рис. 1, *b*).

Рассмотрим представленную модель более подробно. В центре системы (рис. 1, *b*) формируется I концентрический слой, состоящий из частиц 5, находящихся в зоне прямого контакта с хромофором 3 и поэтому окрашенных наиболее сильно. Далее формируется II концентрический слой из частиц 6, непосредственно соприкасающихся с частицами 5 прямого контакта и также подвергнутых значительному красящему действию пигмента. По мере удаления от зерна концентрированного пигмента 3 обожженные частицы глины 6, 7 начинают окрашиваться неравномерно и образуют III так называемый разноцвет-

ный слой. Следом за ним формируется более растянутый без четкой границы IV слой, в котором наряду с «неокрашенными» частицами 2 встречаются слабоокрашенные частицы 8. Следует уточнить, что на самом деле частицы 2 имеют естественную кирпично-красную окраску после обжига в зависимости от вида глинистого сырья.

Для удобства характеристики и лучшего понимания разработанной модели назовем схематично выделенные на рисунке белой пунктирной линией концентрические слои:

I — монохромный слой с сильной окраской частиц (прямого контакта с хромофором);

II — монохромный слой со средней окраской частиц;

III — полихромный слой;

IV — диффузный слой.

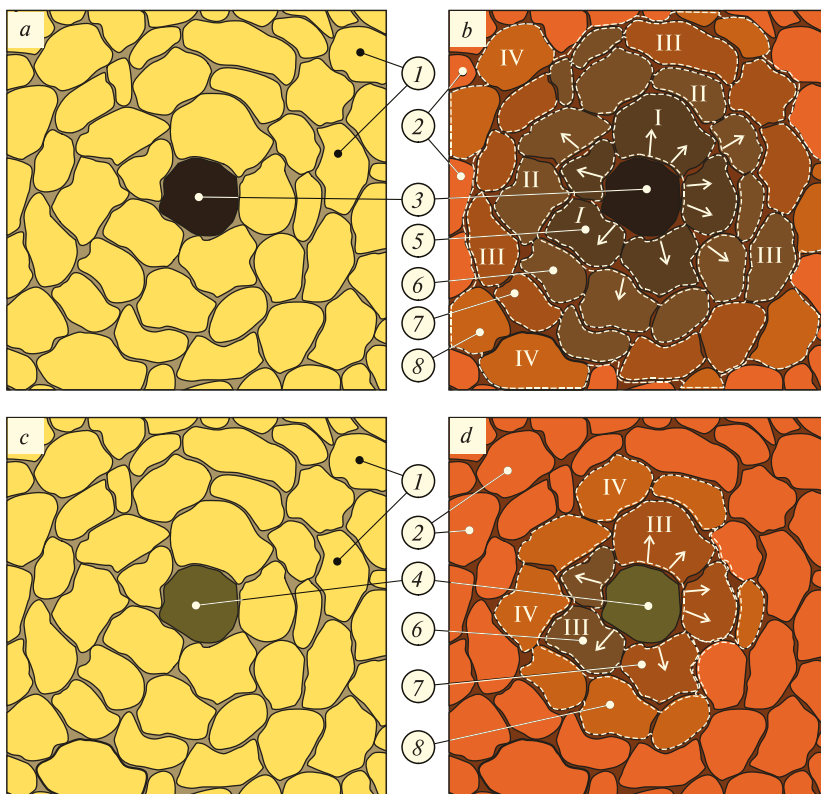
Далее при разработке модели был рассмотрен механизм взаимодействия частиц глины с модификатором цвета из техногенных отходов (рис. 1, *c, d*). Как и в первом случае, схема взаимодействия между ними имеет схожий характер, однако в отличие от концентрированного пигмента окрашивание керамического черепка техногенными отходами протекает менее эффективно. Это обусловлено тем, что в химическом составе отходов присутствует большое количество

примесей, а содержание красящих оксидов металлов-хромофоров, как правило, значительно ниже (в 3–20 раз), чем в концентрированных пигментах.

При подробном рассмотрении можно отметить, что в центре хромофорного комплекса (рис. 1, *d*) уже на границе контакта с частицей красящих отходов 4 формируется только III концентрический полихромный слой, состоящий из частиц 6 и 7, имеющих окраску разной интенсивности. Следом образуется более узкий по сравнению с пигментом IV слой, состоящий из частиц естественной окраски 2 и слабоокрашенных частиц 8.

На втором этапе исследования были разработаны схемы распределения и влияния концентрации красящих компонентов на цветовую окраску керамического материала после обжига при добавке к глинистому сырью различного количества модификаторов цвета из концентрированных пигментов и техногенных отходов, содержащих оксиды и соли металлов-хромофоров (рис. 2).

В большинстве случаев для интенсивного окрашивания керамического кирпича достаточно введения в глинистое сырье концентрированного пигмента-хромофора в количестве 2–5 мас. % [30]. При этом эталонный



**Рис. 1.** Модель формирования цветовой окраски керамики из глины с добавками-модификаторами цвета из концентрированных пигментов (*a, b*) и техногенных отходов (*c, d*), содержащих оксиды и соли металлов-хромофоров: 1 — необожженная частица глины; 2 — обожженная частица; 3 — зерно пигмента; 4 — зерно из техногенных отходов; 5, 6, 7, 8 — частицы соответственно I, II, III, IV концентрических слоев

**Fig. 1.** A model for the color formation of ceramic from clay with color modifier additives from concentrated pigments (*a, b*) and industrial waste (*c, d*) containing oxides and salts of chromophore metals: 1 — an unburnt clay particle; 2 — burnt particle; 3 — pigment grain; 4 — grain from industrial waste; 5, 6, 7, 8 — particles of concentric layers I, II, III, IV

цвет и марочная прочность обожженного изделия достигаются при условии равномерного распределения красящего пигмента по всему объему шихты. В случае использования минеральных отходов, содержащих оксиды и соли металлов-хромофоров, при том же массовом содержании и удельном распределении в смеси получение насыщенной окраски не представляется возможным согласно модели (рис. 1).

При разработке схемы (рис. 2) были приняты условия обязательного равномерного распределения красящих частиц в общем объеме материала и применения техногенных отходов, имеющих по химическому составу 25–35 мас. % оксидов металлов-хромофоров (3–4-кратное снижение хромофоров по сравнению с концентрированными пигментами). Проведенные ранее исследования показали, что использование техногенных отходов с меньшим количеством хромофоров (менее 20 мас. % по химическому составу вещества) для объемного окрашивания керамики нецелесообразно [31].

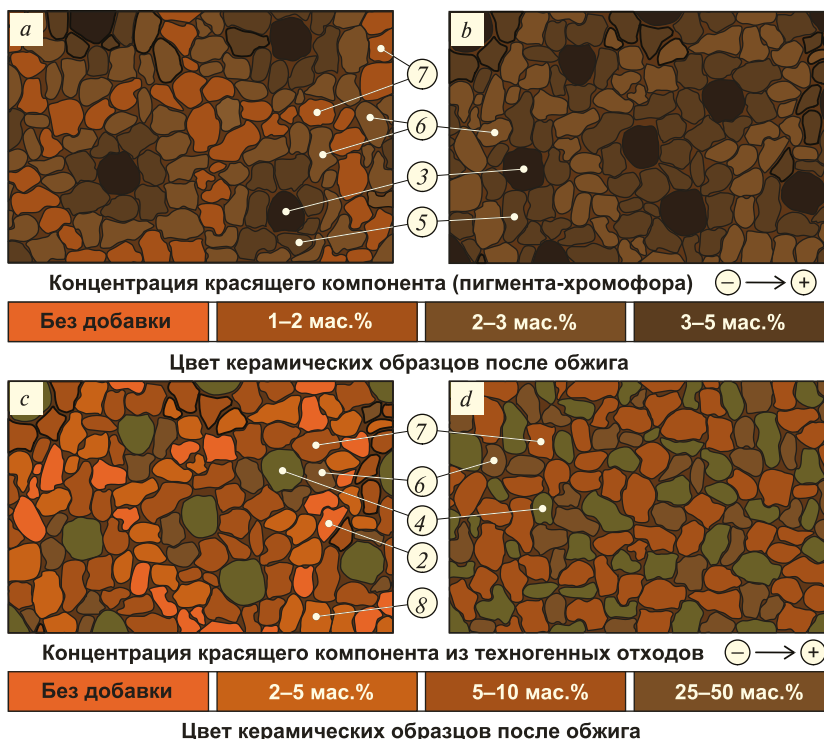
Согласно модели формирования цветовой окраски и схеме распределения хромофоров для получения сопоставимых с концентрированными пигментами результатов окрашивания необходимо повысить долю техногенных отходов в шихте до 25–50 мас. % (рис. 2, *d*), т. е. практически на порядок больше. Введение такого количества добавки, фактически превращающейся в один из основных компонентов шихты, наряду с окрашиванием керамики приводит к целому ряду негативных явлений. Например, велика вероятность высолообразования на поверхности обожженных изделий, поскольку вместе с оксидом-хромофором в сырьевой смеси также увеличится содержание сернистых и карбонатных примесей. Кроме того, критическое снижение глинистой компоненты в общем составе шихты ведет к нарушению классического процесса спекания керамики, что физически проявляется в резком снижении прочности, морозостойкости и росте водопоглощения керамических образцов [32].

Экспериментальные исследования, проведенные на лабораторных образцах полусухого прессования, подтвердили адекватность разработанной модели формирования цвета. На примере добавок, содержащих  $MnO_2$ , наблюдался выраженный окрашивающий эффект керамического материала при введении 2–5 мас. % концентрированного пигмента. При таком же количестве и удельном распределении в смеси минеральные марганецсодержащие отходы не обеспечивали получение насыщенной окраски обожженных образцов [33, 34].

На третьем этапе исследования для уменьшения количества техногенных отходов в шихте и сохранения при этом необходимой цветовой окраски керамических образцов была предложена следующая научная гипотеза: при использовании красящей добавки с пониженным содержанием хромофоров необходимо сконцентрировать ее в оболочке вокруг сырьевых гранул без распределения в общей массе изделия, обеспечив при прессовании и обжиге формирование окрашенного каркаса и требуемый цвет керамики.

В соответствии с научной гипотезой была разработана модель формирования каркасно-окрашенной структуры декоративной керамики (рис. 3). В основу пространственной организации внутреннего строения керамического материала был положен принцип агломерации базового (глинистого) сырья в гранулы сферической формы преимущественно диаметром  $D_{гр}=1–3$  мм (рис. 3, *a*) с последующим нанесением на их поверхность окрашивающей оболочки из техногенных отходов толщиной  $\delta_1=50–200$  мкм.

В результате в отпрессованных изделиях при обжиге взаимодействие между частицами глинистого сырья и красящих отходов протекает не по всему массиву изделия, а лишь в контактной зоне, соединяющей ядро и оболочку (рис. 3, *b*). Избыточная концентрация хромофоров на поверхности керамических ядер в процессе спекания позволит усилить



**Рис. 2.** Схема распределения и влияния количества красящего компонента из концентрированных пигментов (*a, b*) и техногенных отходов (*c, d*) на цвет керамических образцов после обжига: 2 – обожженная частица глины; 3 – зерно пигмента; 4 – зерно из техногенных отходов; 5, 6, 7, 8 – частицы соответственно I, II, III, IV концентрических слоев (согласно нумерации рис. 1)

**Fig. 2.** The scheme of distribution and influence of the amount of the coloring component from concentrated pigments (*a, b*) and industrial waste (*c, d*) on the color of ceramic samples after firing: 2 – a burnt clay particle; 3 – pigment grain; 4 – grain from industrial waste; 5, 6, 7, 8 – particles of concentric layers I, II, III, IV (according to the numbering of Fig. 1)

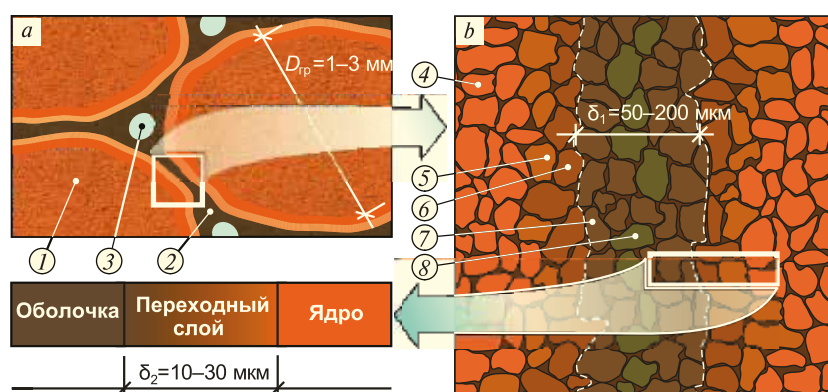
окрашивающий эффект в этой зоне согласно схеме распределения количества красящего компонента, представленной на рис. 2, *d*. Таким образом, можно снизить необходимое количество техногенных отходов с пониженным содержанием хромофоров в шихте до 5–10 мас. %.

Для проверки научной гипотезы и разработанной модели формирования цвета и распределения красящего компонента при обжиге керамики каркасно-окрашенной структуры были проведены экспериментальные исследования с использованием рассмотренных выше сырьевых материалов. Результаты исследований представлены на рис. 4. В лабораторных условиях по технологии полусухого прессования были приготовлены две серии образцов из двухкомпонентной шихты следующих составов, мас. %:

- ленинск-кузнецкая глина — 90–98;
- марганцевая пыль газоочистки — 2–10.

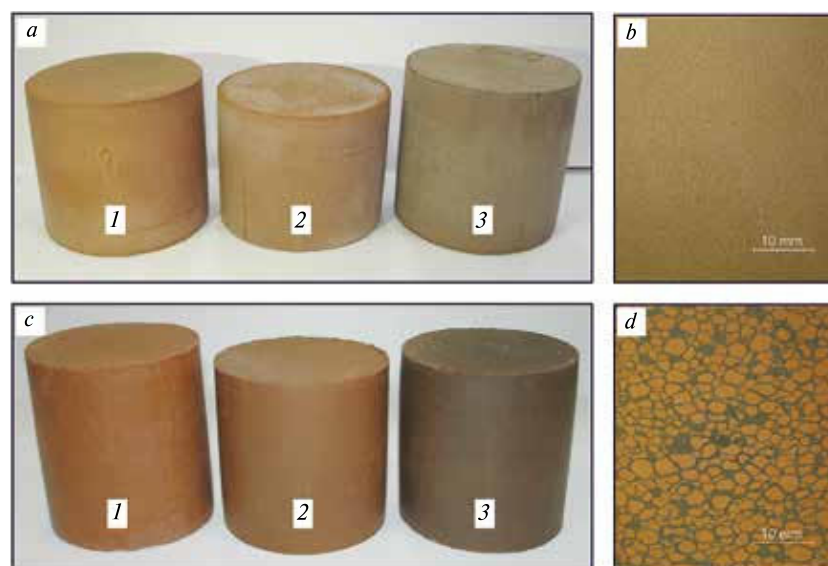
В свою очередь, внутри каждой серии образцов количество красящей добавки в шихте также последовательно менялось и составляло соответственно: 2, 5, 10 мас. %.

Первая серия образцов готовилась с использованием традиционного сушильно-помольного способа массоподготовки путем тщательного механического перемешивания компонентов шихты. Вторая серия образцов готовилась разработанным способом [35] согласно научной гипотезе формирования каркасно-окрашенной структуры строительной керамики. Для сопоставимости результатов эксперимента параметры прессования сушки и обжига керамических образцов были одинаковыми.



**Рис. 3.** Модель каркасно-окрашенной структуры (*a*) и схема перехода от ядра к оболочке (*b*) в декоративной стеновой керамике: 1 – агрегированное ядро из глинистого сырья; 2 – красящая оболочка из техногенных отходов; 3 – пора; 4 – обожженная частица глины; 5, 6, 7 – частицы полихромного и диффузного слоев; 8 – зерно из техногенных отходов

**Fig. 3.** The model of the frame-painted structure (*a*) and the transition scheme from the core to the shell (*b*) in decorative wall ceramics: 1 – aggregated core from clay raw materials; 2 – painting shell from industrial waste; 3 – pore; 4 – burnt clay particle; 5, 6, 7 – particles of polychrome and diffuse layers; 8 – grain from industrial waste



**Рис. 4.** Внешний вид и макроструктура керамических образцов из ленинск-кузнецкой глины, приготовленных сушильно-помольным (*a*, *b*) и запатентованным (*c*, *d*) способами с добавкой марганцевой пыли газоочистки в количестве, мас. %: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10

**Fig. 4.** Appearance and macrostructure of ceramic samples from Lenin-Kuznetsk clay prepared by drying and grinding (*a*, *b*) and patented (*c*, *d*) methods, with the addition of manganese dust from gas purification in the amount of: 1 – 2%; 2 – 5 %; 3 to 10% by weight

Проведенные исследования показали, что у керамических образцов первой серии, полученных при ручной гомогенизации двухкомпонентной шихты, добавка 2–10 мас. % марганецсодержащих отходов практически не дает выраженного коричневого цвета после обжига (рис. 4, *a*). Таким образом, несмотря на высокую концентрацию четырехвалентного оксида марганца в пыли газоочистки (33,53%), его красящий эффект нивелируется равномерным распределением частиц техногенных отходов по всему объему пресс-порошка из глины (рис. 4, *b*), что согласуется с предложенной схемой распределения и влияния количества красящего компонента на цвет керамики (рис. 2, *c*).

Другая картина наблюдается у образцов второй серии. При исследовании макроструктуры (рис. 4, *d*) можно отметить, что целенаправленная организация внутреннего окрашенного каркаса в теле керамики позволяет сконцентрировать цветообразующий оксид марганца только в оболочке гранул, а не по всему объему материала. При взаимодействии между частицами глины и хромофора в высокой концентрации толщина полихромного и диффузного окрашенных слоев керамики значительно возрастает с образованием схемы распределения красящего компонента и формирования цвета по типу, представленному на рис. 2, *d*. В результате происходит усиление коричневой окраски у всей линейки образцов по сравнению с образцами первой серии (рис. 4, *a*, *c*).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты подтвержда-

ют справедливость разработанных теоретических принципов формирования каркасно-окрашенной структуры декоративных керамических материалов.

**Заключение.** Согласно разработанной схеме распределения и концентрации красящего компонента теоретически обоснована и экспериментально подтверждена на примере марганецсодержащих материалов необходимость введения в глину техногенных отходов с пониженным содержанием хромофоров в количестве не менее 25–50 мас. % для получения насыщенного цвета при объемном окрашивании керамических образцов.

Для уменьшения количества техногенных отходов, содержащих оксиды и соли металлов-хромофо-

ров, при получении декоративных керамических материалов в соответствии с научной гипотезой разработана модель формирования каркасно-окрашенной структуры керамики за счет агрегирования глинистого сырья в гранулы диаметром 1–3 мм и формирования вокруг них оболочки толщиной 50–200 мкм из красящего компонента с последующим прессованием и обжигом изделий.

Установлено, что избыточная концентрация хромофоров на поверхности керамических ядер обеспечивает в процессе спекания требуемый окрашивающий эффект декоративной керамики при добавке в шихту техногенных отходов с пониженным содержанием хромофоров в количестве 5–10 мас. %.

### Список литературы

1. Остапенко П.Е. Технологическая оценка минерального сырья. Опробование месторождений. Характеристика сырья. М.: Недра, 1990. 272 с.
2. Арискина К.А., Арискина Р.А., Салахов А.М., Вагизов Ф.Г., Ахметова Р.Т. Влияние химико-минералогического состава глин на цвет керамических материалов // *Вестник технологического университета*. 2012. Т. 19. № 24. С. 25–28.
3. Платова Р.А., Шмарина А.А., Стафеева З.В. Многомерная колориметрическая градация каолина // *Стекло и керамика*. 2009. № 1. С. 17–22.
4. De Bonis A., Cultrone G., Grifa C., Langella A., Leone A.P., Mercurio M., Morra V. Different shades of red: The complexity of mineralogical and physicochemical factors influencing the colour of ceramics // *Ceramics International*. 2017. No. 43, pp. 8065–1851. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.127
5. Салахов А.М., Морозов В.П., Вагизов Ф.Г., Ескин А.А., Валимухаметова А.Р., Зиннатуллин А.Л. Научные основы управления цветом лицевого кирпича на заводе «Алексеевская керамика» // *Строительные материалы*. 2017. № 3. С. 90–95.
6. Valanciene V., Siauciunas R., Baltusnikaite J. The influence of mineralogical composition on the colour of clay body // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. No. 30, pp. 1609–1617. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.017
7. Maritan L., Nodari L., Mazzoli C., Milano A., Russo U. Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter // *Applied Clay Science*. 2006. No. 31, pp. 1–15. DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.007
8. Ананьев А.И., Лобов О.И. Керамический кирпич и его место в современном строительстве // *Промышленное и гражданское строительство*. 2014. № 10. С. 62–65.
9. Тарасевич Б.П. Технологическая линия Verdes-Ingicer-Solincer на заводе «Ключищенская керамика» в Татарстане // *Строительные материалы*. 2007. № 11. С. 48–51.
10. Мелешко В.Ю. Технология и установка для производства лицевого керамического кирпича с де-

### References

1. Ostapenko P.E. Tehnologicheskaja ocenka mineral'nogo syrya. Oprobovanie mestorozhdenij. Harakteristika syrya [Technological evaluation of mineral raw materials. Deposit testing. Characteristics of raw materials]. Moscow: Nedra. 1990. 272 p. (In Russian).
2. Ariskina K.A., Ariskina R.A., Salahov A.M., Vagizov F.G., Ahmetova R.T. The influence of the chemical and mineralogical composition of clays on the color of ceramic materials. *Vestnik tehnologicheskogo universiteta*. 2012. Vol. 19. No. 24, pp. 25–28. (In Russian).
3. Platova R.A., Shmarina A.A., Stafeeva Z.V. Multi-dimensional colorimetric gradation of kaolin. *Steklo i keramika*. 2009. No. 1, pp. 17–22. (In Russian).
4. De Bonis A., Cultrone G., Grifa C., Langella A., Leone A.P., Mercurio M., Morra V. Different shades of red: The complexity of mineralogical and physicochemical factors influencing the colour of ceramics. *Ceramics International*. 2017. No. 43, pp. 8065–1851. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.127
5. Salahov A.M., Morozov V.P., Vagizov F.G., Eskin A.A., Valimuhametova A.R., Zinnatullin A.L. The scientific basis of color management of face brick at the Alekseevskaya Ceramics factory. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 3, pp. 90–95. (In Russian).
6. Valanciene V., Siauciunas R., Baltusnikaite J. The influence of mineralogical composition on the colour of clay body. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. No. 30, pp. 1609–1617. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.017
7. Maritan L., Nodari L., Mazzoli C., Milano A., Russo U. Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter. *Applied Clay Science*. 2006. No. 31, pp. 1–15. DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.007
8. Anan'ev A.I., Lobov O.I. Ceramic brick and its place in modern construction. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2014. No. 10, pp. 62–65. (In Russian).
9. Tarasevich B.P. Verdes-Ingicer-Solincer production line at the Klyuchishenskaya Ceramics factory in Tatarstan. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 11, pp. 48–51. (In Russian).

- корированной поверхностью // *Строительные материалы*. 2005. № 2. С. 28–30.
11. Захаров А.И., Сурков Г.М. Основы технологии керамики. Глазури и ангобы для керамических изделий // *Стекло и керамика*. 2000. № 11. С. 3–6.
  12. Кара-Сал Б.К. Интенсификация спекания легкоплавких глинистых пород с изменением параметров среды обжига // *Стекло и керамика*. 2007. № 3. С. 14–19.
  13. Бессмертный В.С., Минько Н.И., Дюмина П.С., Соколова О.Н., Бахмутская О.Н., Симачев А.В. Получение лицевого кирпича методом плазменной обработки с использованием сырья техногенных месторождений // *Стекло и керамика*. 2008. № 1. С. 17–19.
  14. Езерский В.А., Панферов А.И. Каолинитовая глина Новоорского месторождения – эффективная добавка в производстве лицевого кирпича и клинкера // *Строительные материалы*. 2012. № 5. С. 19–21.
  15. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Гордеев А.С. Оценка эффективности карбонатсодержащей добавки в глинистое сырье для создания лицевого керамики // *Известия КазГАСУ*. 2013. № 2 (24). С. 215–220.
  16. Столбоушкин А.Ю. Улучшение декоративных свойств стеновых керамических материалов на основе техногенного и природного сырья // *Строительные материалы*. 2013. № 8. С. 24–29.
  17. Седельникова М.Б. Критерий использования природного минерального сырья для получения керамических пигментов // *Техника и технология силикатов*. 2011. Т. 18. № 1. С. 15–18.
  18. Makarov D.V., Suvorova O.V., Masloboev V.A. Prospects of processing the mining and mineral processing waste in Murmansk Region into ceramic building materials. Apatity: FRC KSC RAS. 2019. 44 p. DOI: 10.25702/KSC.978-5-91137-403-7
  19. Зубехин А.П., Довженко И.Г. Повышение качества керамического кирпича с применением основных сталеплавильных шлаков // *Строительные материалы*. 2011. № 4. С. 57–59.
  20. Loryuenyong V., Panyachai T., Kaewsimork K., Siritai C. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks // *Waste Management*. 2009. No. 29, pp. 2717–2721. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.05.015
  21. Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лepakова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа // *Стекло и керамика*. 2006. № 2. С. 20–21.
  22. Chen S., Wu C., Fang A., Lin C. Effects of adding different morphological carbon nanomaterials on super capacitive performance of sol–gel manganese oxide films // *Ceramics International*. 2016. No. 42. Iss. 4, pp. 4797–4805. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.165>
  10. Meleshko V.Ju. Technology and unit for the production of ceramic face bricks with a decorated surface. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2005. No. 2, pp. 28–30. (In Russian).
  11. Zaharov A.I., Surkov G.M. Basics of ceramic technology. Glazes and engobes for ceramic products. *Steklo i keramika*. 2000. No. 11, pp. 3–6. (In Russian).
  12. Kara-sal B.K. Intensification of sintering of fusible clay rocks with a change in the parameters of the firing medium. *Steklo i keramika*. 2007. No. 3, pp. 14–19. (In Russian).
  13. Bessmertny V.S., Min'ko N.I., Djumina P.S., Sokolova O.N., Bahmutskaja O.N., Simachev A.V. The face brick obtaining by plasma processing using raw materials from industrial deposits. *Steklo i keramika*. 2008. No. 1, pp. 17–19. (In Russian).
  14. Ezerskiy V.A., Panferov A.I. The kaolinite clay of the Novoor deposit is an effective additive in the production of face brick and clinkery. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 5, pp. 19–21. (In Russian).
  15. Bogdanov A.N., Abdrahmanova L.A., Gordeev A.S. Evaluation of the efficiency of carbonate-containing additives in clay raw materials to create face ceramics. *Izvestija KazGASU*. 2013. No. 2(24), pp. 215–220. (In Russian).
  16. Stolboushkin A.Yu. Improving decorative properties of ceramic wall materials produced of technogenic and natural resources. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 8, pp. 24–29.
  17. Sedel'nikova M.B. The criterion for the use of natural mineral raw materials for ceramic pigments. *Tehnika i tehnologija silikatov*. 2011. Vol. 18. No. 1, pp. 15–18. (In Russian).
  18. Makarov D.V., Suvorova O.V., Masloboev V.A. Prospects of processing the mining and mineral processing waste in Murmansk Region into ceramic building materials. Apatity: FRC KSC RAS. 2019. 44 p. DOI: 10.25702/KSC.978-5-91137-403-7
  19. Zubehin A.P., Dovzhenko I.G. Improving the quality of ceramic bricks using basic steelmaking slag. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 4, pp. 57–59. (In Russian).
  20. Loryuenyong V., Panyachai T., Kaewsimork K., Siritai C. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management*. 2009. No. 29, pp. 2717–2721.
  21. Radishevskaja N.I., Kasackij N.G., Chapskaja A.Ju., Lepakova O.K., Kitler V.D., Najborodenko Ju.S., Vereshhagin V.I. Self-propagating high temperature synthesis of spinel-type pigments. *Steklo i keramika*. 2006. No. 2, pp. 20–21. (In Russian).
  22. Chen S., Wu C., Fang A., Lin C. Effects of adding different morphological carbon nanomaterials on super capacitive performance of sol–gel manganese oxide films. *Ceramics International*. 2016. No. 42, pp. 4797–4805. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.05.015
  23. Radishevskaja N.I., Chapskaja A.Ju., Kasackij N.G., Lepakova O.K., Kitler V.D., Najborodenko Ju.S.,

23. Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Касацкий Н.Г., ЛепакOVA О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Синтез никельсодержащих пигментов шпинельного типа в режиме горения // *Стекло и керамика*. 2009. № 1. С. 13–14.
24. Абдрахимов В.З., Колпаков А.В. Экологические, теоретические и практические аспекты использования кальцийсодержащих отходов в производстве керамических материалов // *Известия вузов. Строительство*. 2013. № 7. С. 28–36.
25. Dengxin L., Guolong G., Fanling M., Chong J. Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. No. 155, pp. 369–377. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.070
26. Lazau R.I., Pacurariu C., Becherescu D., Ianos R. Ceramic pigments with chromium content from leather wastes // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. No. 27, pp. 1899–1903. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.078
27. Costa G., Della V.P., Ribeiro M.J., Oliveira A.P.N., Monros G., Labrincha J.A. Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials // *Dyes and Pigments*. 2008. No. 77, pp. 137–144. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.04.006
28. Русович-Югай Н.С. Влияние декстрина на свойства глазурей, керамических красок и восстановление оксида кобальта // *Стекло и керамика*. 2006. № 3. С. 20–22.
29. Галабутская Е.А. Система глина-вода. Львов: Главполиграфиздат. 1962. 212 с.
30. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М.: РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ». 2009. 224 с.
31. Бурученко А.Е. Оценка возможности использования вторичного сырья в керамической промышленности // *Строительные материалы*. 2006. № 2. С. 44–46.
32. Мойсов Г.Л. Разработка эффективных хромофорных добавок для выпуска цветного керамического кирпича на предприятиях Краснодарского края // *Строительные материалы*. 2001. № 10. С. 16–18.
33. Столбоушкин А.Ю., Акст Д.В., Фомина О.А., Сыромясов В.А. Изменение интенсивности окраски декоративных керамических материалов матричной структуры // *Труды НГАСУ*. 2017. Т. 20. № 2 (65). С. 92–102.
34. Stolboushkin A., Akst D., Fomina A., Ivanov A. Structure and properties of ceramic brick colored by manganese-containing wastes. *MATEC Web of Conferences: IV International Young Researchers Conference «Youth, Science, Solutions: Ideas and Prospects»*. Tomsk: TSUAB. 2018. Vol. 143. 02009, pp. 1–8. DOI: 10.1051/mateconf/201814302009
35. Патент РФ 2701657. *Способ получения сырьевой смеси для декоративной строительной керамики* / Акст Д.В., Столбоушкин А.Ю., Фомина О.А.; Заявл. 19.12.2018. Оpubл. 30.09.2019. Бюл. № 28.
- Vereshhagin V.I. Synthesis of nickel-containing spinel pigments in the combustion mode. *Steklo i keramika*. 2009. No. 1, pp. 13–14. (In Russian).
24. Abdrahimov V.Z., Kolpakov A.V. Ecological, theoretical and practical aspects of the use of calcium-containing waste in the production of ceramic materials. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2013. No. 7, pp. 28–36. (In Russian).
25. Dengxin L., Guolong G., Fanling M., Chong J. Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. No. 155, pp. 369–377. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.070
26. Lazau R.I., Pacurariu C., Becherescu D., Ianos R. Ceramic pigments with chromium content from leather wastes. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. No. 27, pp. 1899–1903. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.078
27. Costa G., Della V.P., Ribeiro M.J., Oliveira A.P.N., Monros G., Labrincha J.A. Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*. 2008. No. 77, pp. 137–144. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.04.006
28. Rusovich-Jugaj N.S. The effect of dextrin on the properties of glazes, ceramic paints and cobalt oxide reduction. *Steklo i keramika*. 2006. No. 3, pp. 20–22. (In Russian).
29. Galabutskaia E.A. Sistema glina-voda [Clay-water system]. L'vov: Glavpoligrafizdat. 1962. 212 p.
30. Maslennikova G.N., Pishh I.V. Keramicheskie pigmenty [Ceramic pigments]. Moscow: Stroimaterialy. 2009. 224 p.
31. Buruchenko A.E. Appraisal of the possibility of using secondary raw materials in the ceramic industry. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 2, pp. 44–46. (In Russian).
32. Mojsov G.L. The development of effective chromophore additives for the production of colored ceramic bricks at the enterprises of the Krasnodar Territory. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2001. No. 10, pp. 16–18. (In Russian).
33. Stolboushkin A.Yu., Akst D.V., Fomina O.A., Syromjasov V.A. Change in color intensity of decorative ceramic materials with matrix structure. *Trudy NGASU*. 2017. Vol. 20. No. 2(65), pp. 92–102. (In Russian).
34. Stolboushkin A., Akst D., Fomina A., Ivanov A. Structure and properties of ceramic brick colored by manganese-containing wastes. *MATEC Web of Conferences: IV International Young Researchers Conference «Youth, Science, Solutions: Ideas and Prospects»*. Tomsk: TSUAB. 2018. Vol. 143. 02009, pp. 1–8. DOI: 10.1051/mateconf/201814302009
35. Patent RF 2701657. *Sposob poluchenija syr'evoy smesi dlja dekorativnoj stroitel'noj keramiki* [The method of obtaining a raw mix for decorative construction ceramics]. Akst D.V., Stolboushkin A.Yu., Fomina O.A. Declared 19.12.2018. Published 30.09.2019. Bulletin No. 28. (In Russian).