

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора
Яценко Елены Альфредовны
на диссертационную работу Варфоломеевой Софьи Владимировны на тему
«Модифицирование стеновой керамики марганецсодержащими отходами
ванадиевого производства», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы исследования. В настоящее время существенно расширилась область использования стеновой керамики, окрашенной в чёрный цвет, которая значительно повышает архитектурно-художественные достоинства зданий и сооружений. Следует отметить, что пигменты, используемые для объемного окрашивания стеновой керамики, удорожают себестоимость конечного продукта. А в настоящее время в условиях санкционной политики их поставки на российский рынок значительно сократились. В связи с этим решение подбора альтернативных путей окрашивания стеновой керамики недефицитными и доступными материалами позволит решить вопросы не только ресурсо- и энергосбережения, но и повысить конкурентоспособность отечественной продукции как на внутреннем, так и на внешнем рынке. Следует отметить, что реализуемые в диссертации задачи в полной мере вписываются в национальный проект «Экологическое благополучие» (2025–2030), пришедший на смену проекту «Экология».

Трудности использования техногенных отходов промышленности в строительной индустрии заключаются, во-первых, в различии их химического состава, во-вторых, в различии цветовых характеристик, а в данном случае в наличии в отходе элементов, способных образовывать хромофорные кластеры при термической обработке керамических масс; в-третьих, в технологических и организационных сложностях при создании дополнительных линий по переработке техногенного сырья с использованием дробильно-помольного оборудования.

Работа направлена на реализацию ряда национальных проектов, выполнена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им В. Г. Шухова и является весьма актуальной.

Структура и содержание работы. Для отзыва предоставлена диссертационная работа, объёмом 217 страниц, которая включает введение, 5 глав, 14 приложений, 75 рисунков, 48 таблиц, список литературы из 155 источников, а также автореферат объёмом 24 страницы.

Диссертация изложена технически грамотным языком, содержательна, обладает композиционным единством и, несомненно, свидетельствует о личном вкладе автора в науку. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями и нормативными положениями, предъявляемыми к работам на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Во введении традиционно представлены актуальность темы, степень разработанности проблемы, цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Приведены методология работы и методы исследования, степень достоверности результатов исследования, апробация и внедрение результатов исследования, личный вклад автора, структура и объём работы.

В первой главе на основе системного анализа опубликованных в открытой печати многочисленных исследований отечественных и зарубежных авторов изложены вопросы, посвященные современным представлениям в области физических основ цветности, хромофорных свойствах марганца, ванадия и железа; сведения о спектральных кривых поглощения и механизмах образования хромофорных кластеров в керамике. Рассмотрены вопросы использования техногенных отходов промышленности для объемного окрашивания стеновой керамики.

Во второй главе рассмотрены используемые в работе методики исследований, в частности особенности определения цветовых характеристик объемно окрашенной керамики с использованием системы CIE Lab, а также приводится характеристика объектов исследований.

В третьей главе изложены сведения о разработке рабочей гипотезы образования хромофорных кластеров в стеновой керамике на основе соединений марганца.

Разработанная методология исследований предполагала при установлении закономерностей образования хромофорных кластеров, использование традиционного пигмента на основе тетраоксида марганца производства Франции, применяемого на предприятиях керамической промышленности в досанкционный период, что подтверждает обоснованность выбранного подхода. Это позволило на данном этапе исследований установить закономерности образования якобсита нестехиометрического состава при объемном окрашивании стеновой керамики. Автором получены новые научные сведения в области образования хромофорных кластеров якобсита нестехиометрического состава первого и второго типа.

С использованием математического планирования эксперимента установлены закономерности влияния тетраоксида марганца и технологических режимов на светлоту, красноту, желтизну, насыщенность и цветовой тон объемно окрашенной керамики. Предложен механизм образования хромофорных кластеров якобсита нестехиометрического состава. Также рассмотрено влияние тетраоксида марганца на физико-химические и эксплуатационные свойства стеновой керамики.

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния термической обработки на фазовый состав и спектральные характеристики марганецсодержащего отхода. В связи с тем, что в отходе ванадиевого производства содержатся соединения марганца и ванадия, автором успешно разработана технология синтеза пигмента.

Методом рентгенофазового анализа, а также ИК-Фурье спектроскопии установлены закономерности влияния термической обработки на фазовые превращения в отходе ванадиевого производства. Показано, что при 200 °С в составе отхода присутствуют биксбиит, пиролюзит и гаусманит, при 500–600 °С в отходе образуется биксбиит и пиролюзит, при 700 °С – дополнительно образуется хромофор ванадат марганца. Таким образом разработана технология синтеза пигмента черного цвета на основе отхода ванадиевого производства.

Автором получены новые сведения и выявлены особенности влияния предварительной термической обработки на фазовые превращения отхода ванадиевого производства, а также установлены закономерности изменения цветовых характеристик отхода: светлоты, желтизны, красноты, насыщенности и цветового тона.

В пятой главе соискателем представлены результаты исследований модифицирования стеновой керамики пигментом на основе отхода ванадиевого производства. Для математического планирования эксперимента проведено значительное количество экспериментальных исследований. Установлены закономерности влияния пигмента на основе отхода ванадиевого производства на цветовые и физико-механические характеристики стеновой керамики. Ванат марганца и образовавшийся в стеновой керамике якобит оказывают существенное влияние на такие координаты в системе CIE Lab как светлоту, красноту, желтизну, насыщенность и цветовой тон. На основе таких варьирующих технологических факторов, как концентрация пигмента и температура обжига в интервале 950–1050 °С, построены 3D-поверхности зависимости светлоты, красноты, желтизны, насыщенности и цветового тона.

Экспериментально подтверждено использование высококонцентрированных источников энергии, в частности низкотемпературной плазмы для синтеза пигмента и стеклокристаллических материалов.

Заключение диссертационной работы включает итоги и результаты выполненного исследования, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Научные положения сформулированы соискателем на основании полученных результатов исследований с использованием современных методик и методов, не противоречат результатам исследований отечественных и зарубежных авторов, а также согласуются с имеющимися в научной литературе в области образования хромофорных кластеров в керамике на основе марганецсодержащих соединений.

Научная новизна диссертационной работы Варфоломеевой Софьи Владимировны заключается в следующем:

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

Определены фазовые превращения соединений марганца при термической обработке отхода ванадиевого производства, заключающиеся в образовании в дополнение к биксбииту Mn_2O_3 при 200 °С гаусманита $MnMn_2O_4$ и пиролюзита MnO_2 , в интервале 500–600 °С пиролюзита, при 700 °С 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 °С до 700 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы. Автором предложен механизм образования хромофорных кластеров состава якобита при модифицировании стеновой керамики тетраоксидом марганца, заключающийся в образовании в интервале температур 900–950 °С 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 отхода 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°C до 1050°C 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.

Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений и обеспечена использованием современного высокоточного сертифицированного оборудования и поверенного лабораторного оборудования, достаточной воспроизводимостью экспериментальных данных; промышленной апробацией и ее положительными результатами, не противоречащими общепризнанным научным фактам и результатам других научных школ и коллективов.

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.

Оценивая диссертацию, следует отметить высокий уровень выполнения работы, комплексный подход к решению поставленных задач и большой объем новых научных результатов.

Публикации автора и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации, соответствующей специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

В ходе прочтения материалов диссертации Варфоломеевой С. В. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Синтез пигмента требует ряд технологических операций, в частности термическую обработку при 700 °C и последующий помол. Данные технологические

операции требуют дополнительных энергозатрат, что повлияет на себестоимость конечного продукта. В связи с вышеизложенным в диссертационной работе не в полной мере отражены экономические аспекты и не акцентировано внимание на целесообразность применения данного пигмента в сравнении с дорогостоящими пигментами Франции и Голландии.

2. В работе установлены закономерности образования хромофорных кластеров состава якобсита нестехиометрического состава при 1050 °С первого типа в керамическом черепке и второго типа в жидкой фазе. Возникает вопрос, согласуются ли полученные результаты исследований по образованию якобсита из жидкой фазы с имеющимися в научной литературе сведениями и образуется ли якобит второго типа при 950 °С?

3. В диссертационной работе проведены исследования многих технологических свойств стеновой керамики, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства, прочность на сжатие, прочность на изгиб, плотность и т. д. а также существенное повышение твердости керамики при введении в состав 7,5% тетраоксида марганца. Однако в работе нет должного объяснения данному факту.

4. В диссертационной работе имеются редакционные неточности (с.8-9), а также табл. 3.17 (стр. 114) значения водопоглощения выражены в одних случаях с точностью до десятых, в других с точностью до сотых долей процента.

5. В работе приведены результаты исследований модифицирования стеновой керамики пигментом на основе мусковитовой глины. Возникает вопрос, как поведет себя пигмент при использовании, например, каолинито-гидроалюминистых глин юга России?

6. Стеновая керамика, модифицированная пигментом на основе отхода ванадиевого производства, окрашивается в различные оттенки коричневых и черных цветов и может быть отнесена к облицовочным материалам, в частности лицевому кирпичу («ГОСТ 7484–78 Кирпич и камни керамические лицевые. Технические условия»). В связи с этим крайне желательно было бы привести значения соответствующего ГОСТа на лицевой кирпич, чтобы было понятно, все ли значения показателей соответствуют ГОСТу, в частности, «неравномерность окраски».

7. В диссертационной работе в таблице 4.1 (с. 116) приведен состав отхода ванадиевого производства с точностью до сотых долей процента, без каких-либо отклонений, в связи с этим возникает вопрос, учитывались в исследованиях колебаниях в составах отхода и каким образом?

Замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертация Варфоломеевой Софьи Владимировны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, заключающейся в разработке технологии модифицирования стеновой керамики пигментом, полученным на основе марганецсодержащего отхода ванадиевого производства, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний – технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Полученные в диссертации выводы обладают научной новизной, а также расширяют и дополняют теоретические представления в исследуемой области.

Текст написан автором самостоятельно, грамотным техническим языком, графический материал выполнен на высоком уровне.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа на тему «Модифицирование стеновой керамики марганецсодержащими отходами ванадиевого производства» полностью соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., № 842 (в действующей редакции с дополнениями и изменениями), предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Варфоломеева Софья Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор,
(специальность 05.17.11 – Технология
силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов), заведующий кафедрой «Общая
химия и технология силикатов»
ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический университет
(НПИ) им. М.И. Платова»

Яценко Елена Альфредовна

«22» 04 2026 г.

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Яценко Е.А.

Подпись Яценко Е.А. заверяю:

Ученый секретарь Совета вуза



Холодкова Нина Николаевна

22.04.2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова»

Адрес университета: 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, ЮРГПУ (НПИ).

Телефон: +79287639181

E-mail: e_yatsenko@mail.ru