

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора
Скрипниковой Нелли Карповны

на диссертационную работу Варфоломеевой Софьи Владимировны на тему: «Модифицирование стеновой керамики марганецсодержащими отходами ванадиевого производства», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы исследования. Научную задачу по разработке технологии модифицирования стеновой керамики отходами ванадиевого производства, которая решена в данной диссертационной работе, необходимо рассматривать намного шире. В настоящее время пигменты черного цвета весьма востребованы в строительной индустрии, однако их производство является не только энергоемким, но и предусматривает использование дорогостоящего и дефицитного сырья. Следует также отметить, что затраты, связанные с приобретением и транспортировкой пигментов, часто привозимых из-за рубежа, значительно повышают себестоимость стеновой керамики, что существенно снижает ее конкурентоспособность как на внутреннем, так и внешнем рынках.

Соискателем разработана технология синтеза пигмента на основе отхода ванадиевого производства путем его термической обработки. В условиях ограничения поставок пигментов черного цвета из-за рубежа, в частности тетраоксида марганца, тема диссертационной работы является весьма актуальной и решает не только задачи ресурсо- и энергосбережения, но и проблему импортозамещения.

Общая характеристика работы.

Для отзыва предоставлена диссертация, изложенная на 217 страницах, которая состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 155 источников и 14 приложений, а также автореферат объемом 24 страницы.

Во введении соискателем обоснована актуальность диссертационной работы, определена степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, положения научной новизны, теоретическая и практическая значимость, методология, методы и объекты исследования, определены положения, выносимые на защиту, показана достоверность результатов исследования, апробация и внедрения результатов работы.

Первая глава посвящена обзору научной литературы в области керамических пигментов, теоретическим сведениям в области спектральных кривых поглощения, хромофорным свойствам марганца, ванадия и железа. Особое внимание уделено анализу сведений, касающихся особенностей образования хромофорных кластеров в керамическом черепке, а также опыту использования марганецсодержащих отходов для объемного окрашивания стеновой керамики.

Во второй главе представлены оригинальные и стандартные методы исследований, а также дана развернутая характеристика объектов исследования.

В третьей главе в виде структурно-графической схемы с указанием основных этапов исследований представлена разработанная методология исследования, систематизированы предпосылки для разработки рабочей гипотезы и приведено обоснование рабочей гипотезы образования хромофорных кластеров в стеновой керамике на основе соединений марганца. Приведены результаты исследований физико-механических свойств мусковитовой глины Гжельского месторождения, а также изучены процессы дегидратации глинистого сырья при различных скоростях нагрева.

Установлены закономерности влияния тетраоксида марганца на фазовый состав, макро- и микроструктуру стеновой керамики. Предложен механизм образования хромофорных кластеров в стеновой керамике.

Значительный теоретический и практический интерес представляют результаты по образованию хромофорных кластеров якобсита нестехиометрического состава первого и второго типа. Получены новые сведения в области образования хромофорных кластеров и их распределения в стеновой керамике.

С использованием математического планирования эксперимента построены 3D-поверхности, описывающие влияние концентрации пигмента и температуры обжига на такие параметры цветности, как светлота, желтизна, краснота, насыщенность и цветовой тон.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния термической обработки на фазовый состав и спектральные характеристики отхода ванадиевого производства.

Установлено, что фазовый состав отхода представлен двуводным гипсом, а также соединениями, которые могут окрашивать стеновую керамику в черные цвета, в частности: гроутитом, оксидом марганца, оксидом ванадия.

Автором была последовательно произведена термическая обработка отхода при 200°C, 500°C, 600°C, 700°C.

Установлено влияние скорости нагрева на процессы дегидратации двухводного гипса и получены зависимости, связывающие температуру эндозффекта со скоростью нагрева.

Это позволило перевести двухводный гипс, который может образовывать такой вид брака, как высолы, в нерастворимый ангидрит, и получить в составе отхода ванадат марганца.

Установлено образование ванадата марганца в отходе после термической обработки при 700°C. Исследованы цветовые характеристики отхода, который характеризуется низкой светлотой при средней насыщенности цвета.

Пятая глава посвящена технологии модифицирования стеновой керамики пигментом на основе отхода ванадиевого производства. Установлены закономерности влияния концентрации пигмента и температуры обжига на цветовые характеристики стеновой керамики. С использованием математического планирования эксперимента построены 3D-поверхности, характеризующие зависимость параметров светлоты, красноты, желтизны, насыщенности и цветового тона.

Предложен механизм образования хромофорных кластеров в стеновой керамике, модифицированной пигментом на основе отхода ванадиевого производства.

Исследовано влияние концентрации пигмента и температуры обжига в интервале 950–1050°C на физико-химические и эксплуатационные характеристики стеновой керамики.

В заключении пятой главы автором изложены основные направления использования пигмента, в частности для вспенивающихся и глазурных красок, используемых в стекольной и керамической промышленности, плазменного синтеза пигмента и стеклокристаллических материалов.

Заключение диссертационной работы включает итоги исследования, систематизированы выводы по каждой из глав, указаны перспективы дальнейшего развития темы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Научные положения, приведенные в работе, обоснованы и согласуются с отечественными и зарубежными научными представлениями в области формирования фазового состава макро- и микроструктуры стеновой керамики при ее модифицировании марганецсодержащим пигментом на

основе ванадиевого производства, а также в области формирования хромофорных кластеров якобсита нестехиометрического состава.

Новизна научных положений, выводов и рекомендации диссертационной работы заключаются в следующем:

Соискателем 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 дополнение к биксбииту Mn_2O_3 при 200°C гаусманита $MnMnO$ и пиролюзита MnO в интервале 500–600°C пиролюзита, при 700°C ванадата марганца $MnVO$

Установлены закономерности влияния термической обработки на гиперспектры диффузного отражения (UV-VIS-NIR) в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (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 C^* и цветового тона h^* до 11,65 и 71,3 соответственно, при термической обработке с 200°C до 700°C.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Автором 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°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 научных положений, выводов и рекомендаций обеспечена на высоком уровне с использованием аттестованного и поверенного оборудования.

Приведенные в работе результаты экспериментальных исследований подкреплены их значительным объемом и теоретическим обоснованием. Массив экспериментальных данных имеет высокую воспроизводимость и обработан методами математической статистики с заданной вероятностью и доверительным интервалом.

Результаты исследований не противоречат имеющимся в литературе сведениям.

Автореферат диссертации достаточно полно и всесторонне отражает основные аспекты диссертационного исследования, актуальность работы, ее цель и задачи, положения, выносимые на защиту, теоретическую и практическую значимость и выводы по работе.

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.

При ознакомлении с материалами диссертационной работы Варфоломеевой С. В. возникли **следующие вопросы и замечания**:

1. Некоторые разделы главы 1 (подробное изложение физических основ цветности, колориметрии, оптических свойств минералов) не имеют прямой и однозначной связи с последующими экспериментальными разделами и могли бы быть сокращены без потери смысла. Кроме того, недостаточно выражены аналитические переходы между подразделами, из-за чего глава местами воспринимается как последовательность литературных выдержек, а не как критический анализ.

2. Якобсит является одним из самых распространенных соединений, исторически применяемых, например в керамике этрусков, для окрашивания керамического черепка в черный цвет, однако для образования якобсита в глине должно быть достаточное количество оксидов железа, необходимого, для образования феррита марганца. В случае дефицита железа в глине соединения марганца будут окрашивать керамику в различные оттенки коричневых цветов. В мусковитовой глине, выбранной соискателем в качестве объекта исследований, имеется достаточное количество железа, необходимого для образования якобсита. В этой связи возникает вопрос, как будет работать пигмент на основе отхода ванадиевого производства в глинах с незначительным содержанием оксидов железа, а также сколько потребуется пигмента для получения нужной окраски в таких глинах?

3. Ключевым фактором, определяющим формирование черного цвета керамики, является наличие хромофорных кластеров состава якобсита и ванадата марганца. В этой связи в работе не изучены особенности их совместного влияния на цветовые характеристики керамики.

4. Синтезированный в отходе ванадиевого производства хромофор ванадат марганца окрашивает керамику в различные оттенки черных цветов. Однако в обзорной части диссертационной работы отсутствуют сведения по использованию ванадата марганца для объемного окрашивания стеновой керамики. Производится ли в настоящее время синтез ванадата марганца?

5. Как известно, пигменты имеют широкий спектр применения, в частности, не только для объемного окрашивания керамики, но и в качестве надглазурных и подглазурных красок для керамических изделий, а также в составе силикатных красок для стекла. В этой связи возникает вопрос, можно

ли синтезированный пигмент на основе отхода ванадиевого производства использовать для глазурных красок черного цвета?

6. В главе 3, стр. 92, на рисунке 3.8 диссертации не обозначена стеклофаза, в которой образуется якобит второго типа.

7. В 5 главе работы синтез пигмента произведен с использованием плазменной технологии. Однако недостаточно отражен вопрос влияния высокотемпературного воздействия плазмы на испаряемость оксидов и влияние данного процесса на химический состав пигмента.

8. В 5 главе отмечено, что при введении 10% пигмента и температуре обработки 1050°C увеличиваются эксплуатационные характеристики объемно окрашенной стеновой керамики, однако не приведены сведения о влиянии пигмента при его введении в стеновую керамику более 10%.

9. В работе отсутствуют экспериментальные данные, касающиеся устойчивости полученной керамики к образованию высолов на поверхности. Исходный отход ванадиевого производства содержит значительное количество сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ~33% SO_3 , ~37% CaO), а также соединения ванадия, которые при определенных условиях могут мигрировать к поверхности изделий и образовывать высолы. Для лицевых стеновых материалов это критический эксплуатационный и эстетический показатель. Соответственно, остается невыясненным, возможно ли применение разработанного пигмента для лицевого кирпича без дополнительной защиты или корректировки состава.

10. В диссертационной работе имеются редакционные неточности, на стр. 117 интервалы плотности метагидроксида марганца (гроутита) указаны в одних случаях до десятых, в других до сотых долей процента.

Замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертации Варфоломеевой С. В.

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

Диссертация **Варфоломеевой Софьи Владимировны** представляет собой завершенную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой **содержится решение научной задачи**, заключающейся в разработке технологии модифицирования стеновой керамики соединениями марганца, в том числе в составе марганецсодержащих отходов промышленности, обеспечивающих получение черного пигмента, **имеющей значение для развития** соответствующей отрасли знаний, а именно технологии

силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, содержащую научные результаты, выводы и рекомендации, отличающуюся новизной, а также теоретической и практической значимостью. Диссертация написана соискателем самостоятельно грамотным техническим языком, материал изложен в логической последовательности.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа на тему: **«Модифицирование стеновой керамики марганецсодержащими отходами ванадиевого производства»**, соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., № 842 (в действующей редакции)), 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,
(специальность 05.23.08 – «Технология и организация промышленного и гражданского строительства»),
профессор, профессор кафедры
«Прикладная механика и материаловедение»
ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»



Скрипникова Нелли Карповна

«06» МАЯ 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, ТГАСУ
Тел.: +7-913-108-39-57 E-mail: nks2003@mail.ru

Подпись Скрипниковой Н.К. заверяю
Ученый секретарь ученого совета
ТГАСУ



Какушкин Юрий Александрович