

## ОТЗЫВ

**официального оппонента, доктора химических наук Лавренова Александра Валентиновича о диссертационной работе Шайдулиной Алины Азатовны на тему: «Разработка технологии получения цеолитов и гидроксида алюминия при переработке нефелинового концентрата», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ**

Работа Шайдулиной А.А. посвящена получению промышленно важных химических продуктов – цеолитов А и X, а также гидроксида алюминия бемитной (псевдобемитной) структуры на основе переработки «хвостов» обогащения апатит-нефелиновых руд.

Нефелиновый концентрат (высокремнистый алюмосиликат) сегодня практически не используется промышленностью за исключением глиноземных предприятий. Основным способом переработки нефелинового концентрата является его спекание с известняком при температурах до 1200 °С и последующее выщелачивание с получением низкоконцентрированных алюминатных растворов. Из полученных алюминатных растворов сегодня получают металлургический глинозем, соду, поташ и цемент. При этом происходит накопление отходов, содержащих миллионы тонн нефелина в своем составе.

Автором работы предложено использование исходного нефелинового концентрата для получения цеолитов структурного типа X, а для цеолитов структурного типа А и гидроксида алюминия также алюминатного раствора. Цеолиты А и X являются высокоактивными сорбентами в технологиях переработки нефти и газа, в процессах разделения воздуха и других сред. Гидроксид алюминия бемитной (псевдобемитной) структуры составляет основу для получения активного оксида алюминия, который находит широкое применение как в сорбционной технике, так и для производства катализаторов. Необходимость расширения сырьевой базы для производства цеолитов и оксида алюминия в полной мере определяет актуальность и своевременность выполнения рассматриваемой диссертационной работы.

Результаты исследования по получению низко модульных цеолитов и бемита (псевдобемита) с использованием нефелинового концентрата получены впервые. Проведено сравнение осаждения гидроксида алюминия из алюминатного раствора методом карбонизации и с использованием в качестве осадителей азотной кислоты или раствора азотнокислого алюминия. Существенным преимуществом работы является оценка

*N 346-10  
от 22.10.2019*

применимости полученных в результате разных вариантов осаждения гидрооксидных масс в процессе экструзионного формования. Показано, что гидроксид алюминия, пригодный для производства гранулированных сорбентов или носителей катализаторов, может быть получен при осаждении азотной кислотой или раствором нитрата алюминия.

В диссертационной работе впервые были получены цеолитсодержащие продукты из нефелинового концентрата. Данный способ был опробован в лабораторном масштабе, и по результатам экспериментальных исследований получен патент РФ «Способ переработки нефелинового концентрата».

С использованием алюминатного раствора предложен способ получения цеолита типа А. Способ основан на взаимодействии алюминатного раствора глиноземного производства с раствором силиката натрия в течение 8-16 часов и температуре до 100 °С. Полученный цеолитный материал был исследован на возможность использования в качестве осушителя и проявил сорбционные свойства на уровне промышленных аналогов.

Все экспериментальные исследования, представленные в диссертации, выполнены с привлечением современного оборудования. Текст диссертации отличается полнотой изложения и соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения.

Во введении обоснована актуальность темы, а именно получения бемитного гидроксида алюминия и низкомолекулярных цеолитов типа А и X при переработке нефелинового сырья, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан анализ современной российской и зарубежной литературы по проблеме, изучаемой в данной диссертационной работе. Рассмотрена схема переработки нефелинового сырья, выполнен анализ существующих промышленных способов получения активного гидроксида алюминия для катализаторной промышленности, а также рассмотрены варианты традиционного и нетрадиционного получения низкомолекулярных цеолитов, с использованием различных источников силикатного и алюмосиликатного сырья. Приведенный литературный обзор показал, что на сегодняшний день актуальным вопросом является рассмотрение нефелинового концентрата и алюминатного раствора, полученного на его основе, в качестве сырья для получения низкомолекулярных цеолитов и гидроксида алюминия.

Во второй главе описаны объекты исследования, а именно:

1. Кольский нефелиновый концентрат;
2. Щелочной алюминатный раствор глиноземного производства, полученный при переработке Кольского нефелинового концентрата;
3. Гидроксиды алюминия, полученные осаждением алюминатного раствора с использованием различных осадителей и параметров осаждения;
4. Цеолиты, полученные взаимодействием алюминатного раствора раствором силиката натрия;
5. Цеолиты, полученные гидротермальным способом с использованием в качестве основного сырья Кольского нефелинового концентрата.

Даны характеристики всем используемым химическим реактивам и детально описаны современные стандартизированные методики по оценке качества продуктов, полученных на основе нефелинового концентрата и полупродуктов его переработки.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований, которые показали, что:

- промышленный низкоконцентрированный раствор алюмината натрия глиноземного производства без дополнительной обработки может быть использован для получения гидроксида алюминия осаждением азотной кислотой при оптимальной температуре 80 °С. Доля бемитной фазы в осадке достигает 89-94 % масс. При осаждении низкоконцентрированного алюминатного раствора раствором нитрата алюминия при 80 °С образуется смесь фаз бемита и байерита, практически в равном соотношении по массе. Образцы, полученные данным образом, хорошо поддаются формовке с получением гранул (5 мм) – активного оксида алюминия с температурой обработки до 700°С. Полученные значения удельной поверхности и суммарного объема пор позволяют рекомендовать данные образцы  $Al_2O_3$  для использования в качестве сорбентов в процессах очистки промышленных газов от  $H_2S$  и  $SO_2$ . Образцы, полученные при карбонизации алюминатного раствора при 20 °С, также имели в своем составе порядка 65 % масс. бемита и 23 % масс. байерита, однако они не поддавались пептизации по причине присутствия в них соды и, соответственно, пластификации для получения формованных  $Al_2O_3$ -продуктов на их основе;

- нефелиновый концентрат, полученный из отходов производства переработки апатит-нефелиновой руды, может быть использован для получения ценного продукта – цеолита. В работе использовался нефелиновый концентрат различной крупности частиц при варьировании параметров синтеза – температуры, времени синтеза и соотношения компонентов в реакционной смеси. Нефелиновый концентрат после

активации в присутствии щелочи и после обработки при температуре 350 °С может быть легко превращён в цеолит X, в то время как необработанный нефелиновый концентрат в реакцию практически не вступает. Во всех случаях продукты имели структуры цеолитов. Влияние соотношения компонентов в реакционной смеси проявлялось лишь в степени чистоты полученных продуктов, где в качестве побочной фазы образовывался цеолит А. Определенные РФА фазы в полученных продуктах согласуются с таковыми из литературных и патентных источников. Полученные продукты могут быть использованы в качестве компонентов при формовке гранул цеолитсодержащих сорбентов.

Промышленный алюминатный раствор при содержании диоксида кремния в интервале от 6,1 до 9,2 г/л в исходной смеси и времени синтеза 12-14 часов также может быть использован для получения цеолита типа А. По окончании эксперимента диоксид кремния в маточном растворе практически отсутствует, а оксид алюминия находится на уровне 48 г/л. Полученный цеолит, характеризующийся величиной влагопоглощения равной 191 мг/г, проявляет хорошие избирательно-сорбционные свойства по отношению к водно-органическим системам.

В четвертой главе на основе полученных экспериментальных данных предложены технологические решения, которые могут быть реализованы в промышленной практике для получения бемита (псевдобемита), цеолита типа А и типа X.

По содержанию диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В тексте диссертации при описании методики синтеза цеолита типа X допущена опечатка: методики синтеза образцов серий А и В совпадают. И только при дальнейшем прочтении работы можно понять, что для образцов серии В была исключена стадия смешения нефелинового концентрата с сухим порошком NaOH, что очень затрудняет понимание работы.

2. Автор указывает, что оптимальное время проведения синтеза цеолита X (24 часа) было выявлено на основании морфологических исследований. Однако в работе приведены результаты морфологических исследований только для двух значений данного параметра – 12 и 24 ч. Как влияет дальнейшее увеличение времени синтеза на свойства получаемого цеолита?

3. Какое влияние оказывает значение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакционной среде на физико-химические свойства получаемых цеолитов?

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, представленные в диссертационной работе Шайдулиной А.А., опубликованы в 11 печатных работах, 3 из которых в журналах из перечня

изданий, рекомендованных ВАК, и 1 статья, учтенная в системе SCOPUS. Автором был получен 1 патент РФ. Результаты работы докладывались и были апробированы на 5 научных конференциях. Объем диссертационной работы адекватно отражает содержание и результаты выполненных исследований.

Диссертационная работа А.А. Шайдулиной соответствует паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ и в полной мере соответствует критериям, установленным разделом 2 «Положения о присуждении ученых степеней федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 № 839адм, а ее автор – **Шайдулина Алина Азатовна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук, профессор,  
заместитель директора по научной  
работе, директор Центра новых  
химических технологий  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский  
центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения  
Российской академии наук»



Лавренов Александр Валентинович

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Адрес: 644040, г. Омск, Нефтезаводская ул., д.54

Телефон: +7 (381) 267-33-32

E-mail:direct@ihcp.ru

16.10.2019