

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ 212.224.15,
созданного на базе федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России,
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 06.11.2019 № 5

О присуждении **Шайдулиной Алине Азатовне**, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Разработка технологии получения цеолитов и гидроксидов алюминия при переработке нефелинового концентрата» по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ принята к защите 29.08.2019 года, протокол № 3 диссертационным советом ГУ 212.224.15 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д. 2; приказ от 24.06.2019 № 826адм.

Соискатель, Шайдулина Алина Азатовна, 1992 года рождения, в 2015 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; в 2019 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

В настоящее время работает ассистентом в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России на кафедре химических технологий и переработки энергоносителей.

Диссертация выполнена на кафедре химических технологий и переработки энергоносителей в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Кондрашева Наталья Константиновна**, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, кафедра химических технологий и переработки энергоносителей, заведующая

кафедрой.

Официальные оппоненты:

Лавренов Александр Валентинович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора по научной работе;

Ламберов Александр Адольфович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, Химический институт им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»**, г. Санкт-Петербург в своем положительном отзыве, подписанном **Постновым Аркадием Юрьевичем**, кандидатом технических наук, заведующим кафедрой общей химической технологии и катализа; утвержденным **Шевчиком Андреем Павловичем**, доктором технических наук, ректором, указала, что тема диссертационной работы, затрагивающая вопрос вовлечения алюмосиликатного сырья в синтез низкомолекулярных цеолитов и бёмитного гидроксида алюминия, является актуальной на сегодняшний день для комбинатов по производству глинозема и катализаторных заводов, научные результаты получены с применением современных методов анализа, имеют теоретическую и практическую значимость.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 3 работы в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в том числе 1 работа в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент на изобретение. Материалы диссертации отражены в следующих печатных работах, опубликованных соискателем:

1. Шайдулина А.А. Изучение свойств отечественных цеолитсодержащих катализаторов крекинга / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, Э.Ю. Георгиева // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. №. 38. С. 64-68. (ВАК).

Соискателем проведен анализ существующих методов по оценке

свойств цеолитсодержащих систем и проведена работа по применению данных методов к цеолитсодержащим катализаторам крекинга нефтяного сырья.

2. Шайдулина А.А. Алюминатный раствор глиноземного производства в синтезе цеолита типа LTA / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. №. 42. С. 49-53. (ВАК).

Соискателем приведены данные по исследованию свойств низкоконцентрированного алюминатного раствора глиноземного производства и описан способ получения низкомолекулярного цеолита типа А (LTA) из кремнещелочных реакционных смесей, полученных с использованием данного алюминатного раствора с подбором оптимальных условий синтеза (температура, время синтеза, мольное соотношение компонентов в реакционной смеси).

3. Шайдулина А.А. Нефелиновый концентрат в синтезе низкомолекулярных цеолитов / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, Н.А. Ершова, В.В. Васильев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. №. 48. С. 96-100. (ВАК).

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников, описывающих возможность вовлечения природного силикатного и алюмосиликатного сырья в синтез низкомолекулярных цеолитов.

4. Sheidulina A.A. The nepheline concentrate in synthesis of NaX-type zeolites / N.K. Kondrasheva, A.A. Shaidulina, D.O. Kondrashev, E.Y. Georgieva, V.V. Vasil,ev // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector. Challenges and Prospects. Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference. 2018. P. 407-412. (SCOPUS).

Шайдулина А.А. Нефелиновый концентрат в синтезе цеолита типа NaX / Н.К. Кондрашева, А.А. Шайдулина, Д.О. Кондрашев, Э.Ю. Георгиева, В.В. Васильев // Инновационное развитие минерально-сырьевого комплекса. Проблемы и перспективы. Материалы XI Российско-Германской конференции. 2018. P. 407-412. (SCOPUS).

Соискателем выполнены и описаны результаты экспериментальных исследований, посвященных получению низкомолекулярного цеолита типа X с использованием в качестве основного сырьевого материала нефелинового концентрата.

5. Шайдулина А.А. Возможность получения цеолитсодержащих катализаторов из глиноземсодержащего сырья / А.А. Шайдулина,

Н.К. Кондрашева, Дубовиков О.А. // Нефть и газ: сб. тезисов 70-ой международной молодежной научной конф. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ), 2016. С. 219.

Соискателем описана возможность получения цеолитсодержащих систем из различного алюминийсодержащего сырья.

6. Scheidulina A.A. Komplexe Verarbeitung von aluminiumhaltigen Rohstoff mit der Erzeugung von Katalysatoren / A.A. Scheidulina, N.K. Kondraschewa // Scientific Reports on Resource Issues 2016. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, 2016. P. 293-297.

Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья с получением каталитических систем / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева // Научные доклады по вопросам ресурсосбережения. Фрайберг, Фрайбергская горная академия, 2016. Т.1. С. 293-297.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников, описывающих современные методы получения синтетических цеолитов и направления их использования в различных областях промышленности.

7. Шайдулина А.А. Перспектива получения цеолитов из алюминатных растворов глиноземного производства / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, А.А. Баранова // Научно-технические проблемы функционирования функциональных материалов: сб. тезисов докладов III международной научно-технической конференции. – СПб.: СПГИКиТ, 2016. С. 22-23.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников, описывающих возможность вовлечения алюминатного раствора глиноземного производства в синтез низкомолекулярных цеолитов.

8. Кондрашева Н.К. Цеолиты в структуре современных катализаторов крекинга / Н.К. Кондрашева, А.А. Шайдулина., Н.А. Ершова // Инновационные процессы в химии, нефтехимии и нефтепереработке: сб. трудов международной научной конф. СПб. 2017. С. 46-47.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников, изучающих структурные типы синтетических цеолитов, используемых в качестве компонентов катализаторов.

9. Шайдулина А.А. Получение цеолита NaA из алюминатного раствора глиноземного производства / А.А. Шайдулина, Э.Ю. Георгиева, Н.А. Ершова // сб. трудов XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Томск: НИТПУ, 2017. Т.2. С. 435-437.

Соискателем приведены данные по получению цеолита типа А с

использованием в качестве основного сырьевого материала – модельного синтетического низкоконцентрированного алюминатного раствора.

10. Шайдулина А.А. Синтез порошкообразного цеолита типа LTA с использованием кремнещелочного алюминатного раствора переработки нефелинового концентрата / А.А. Шайдулина, Н.К. Кондрашева, Э.Ю. Георгиева, Н.А. Ершова // Химия и материаловедение: сб. трудов Кольского научного центра РАН. Апатиты: КНЦ РАН, 2018. Т.9. №2. С. 374-377.

Соискателем приведены данные по получению цеолита типа А с использованием в качестве основного сырьевого материала промышленного низкоконцентрированного алюминатного раствора глиноземного производства.

11. Патент 2683102 РФ. Способ переработки нефелинового концентрата / Н.К. Кондрашева, А.А. Шайдулина, Д.О. Кондрашев, В.В. Васильев, Огубл. 26.03.2019 Бюл. № 9.

Соискателем описывается способ получения цеолита типа X с использованием термически активированного нефелинового концентрата в присутствии каустической щелочи.

В диссертационной работе Шайдулиной А.А. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах соискателя, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Основные положения и результаты исследований освещались на международных научных конференциях и других научных мероприятиях, в том числе:

Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2016». (24 мая 2016 г., Уфа). Тема доклада: «Цеолитсодержащие катализаторы крекинга».

11 Freiberg – St. Petersburger Kolloquium junger Wissenschaftler (8-10 June 2016, Freiberg, Germany). Topic: «Komplexe Verarbeitung von aluminiumhaltigen Rohstoff mit der Erzeugung von Katalysatoren».

11 Фрайбергско–Санкт-Петербургский Коллоквиум молодых ученых (8-10 июня 2016 г., Фрайберг, Германия). Тема доклада: «Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья с получением каталитических систем».

III Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие технологии функциональных материалов» (5-7 октября 2016 г., Санкт-Петербург). Тема доклада: «Перспектива получения цеолита типа А из алюминатных растворов глиноземного производства».

III Всероссийская научно-техническая конференция «Инновационные

материалы и технологии в дизайне» (23-24 марта 2017 г., Санкт-Петербург). Тема доклада: «Перспектива получения цеолита типа А и X при переработке нефелинового концентрата».

III Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» ИХТРЭМС КНЦ РАН (16-20 апреля 2018 г., Апатиты). Тема доклада: «Синтез порошкообразных цеолитов типа NaA и NaX с использованием кремнещелочного алюминатного раствора глиноземного предприятия».

На диссертацию и автореферат поступили отзывы: старшего научного сотрудника доцента, к.х.н. **Н.М. Добрынкина** и зам. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», профессора, д.т.н. **А.С. Носкова**; заведующего кафедрой химии и химической технологии материалов, профессора, д.т.н. **О.Б. Рудакова** и доцента кафедры химии и химической технологии материалов ФГБОУ ВО Воронежского государственного технического университета, к.х.н. **О.В. Артамоновой**; ведущего инженера ООО «РРТ», к.х.н. **С.Ю. Девяткова**; инженера ООО «СК «Петро-Альянс», к.т.н. **Д.А. Логинова**; инженера-исследователя АО «Пикалевская сода», к.т.н. **Е.В. Тихоновой**; старшего научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», к.т.н. **С.М. Маслобоевой**, начальник Управления научно-технического развития Дирекции нефтепереработки ПАО «Газпром нефть», д.т.н. **А.В. Клейменова**.

В отзывах дана положительная оценка проведенных исследований, отмечена актуальность выбранной темы, высокая степень проработки вопроса и профессиональный подход к решению поставленных задач. В отзывах на автореферат диссертации содержатся следующие замечания:

1) В автореферате не приведен химизм протекающих реакций для изучаемых процессов, что затрудняет восприятие текста;

В автореферате присутствуют опечатки и неудачные выражения, например, «жидкие осадители», «... раствор содержал порядка 82 г/л Al_2O_3 и имел значение рН порядка 14», «при осаждении ... барботажем техническим CO_2 из алюминатного раствора...» - стр. 8 автореферата;

Неясны, каковы величины погрешности определенных на основании данных ДТА брутто –составов осадков гидроксида алюминия (табл. 2, стр.9);

Не разъяснено, при каких условиях и как проводили гидролиз нитрата алюминия с получением образца 6с, о чём упомянуто на стр. 10, и каким образом достигалась полнота гидролиза (к.х.н. **Н.М. Добрынкин** и д.т.н. **А.С. Носков**);

2) Из автореферата неясно, каким методом определяли размер частиц исходного нефелинового концентрата после измельчения в шаровой мельнице;

В чем заключался механизм активации нефелинового концентрата в присутствии NaOH (д.т.н. **О.Б. Рудаков** и к.х.н. **О.В. Артамонова**).

3) В тексте автореферата встречаются качественные характеристики, выраженные как «хороший», тем не менее, данная формулировка дает размытое понятие и является крайне относительной. Автору следует придерживаться более строгой терминологии;

В положениях, выносимых на защиту, а также в разделе «научная новизна», используется формулировка «может быть использован», при этом не указаны критерии, в каких случаях сырье или материал действительно пригодны для промышленной практики, а когда нет.

Отсутствуют данные о возможных фазовых или химических превращениях нефелинового концентрата после механохимической активации, но до активации NaOH (к.х.н. **С.Ю. Девятков**).

4) Автором указано, что осаждение всех гидроксидов алюминия велось при температурах от 20 до 80 °С. Были ли выявлены закономерности влияния роста температуры процесса осаждения на полноту осаждения гидроксида алюминия;

В автореферате и диссертации отсутствуют данные о полноте осаждения образца 6с, полученного осаждением нитратом алюминия;

По результатам исследования возможности получения низко модульного цеолита типа X с использованием Кольского нефелинового концентрата автором установлено оптимальное время синтеза 24 часа. К каким неблагоприятным последствиям приводит увеличение времени синтеза? (к.т.н. **Д.А. Логинов**).

5) Из автореферата не ясно, как могут быть переработаны/утилизированы растворы нитратов щелочных металлов, оставшиеся после осаждения бемита из алюминатных растворов;

Отечественные производители катализаторов используют импортное сырье «SASOL» из-за низкого содержания примесей и высокой воспроизводимости качественных показателей, что обеспечивается алкоголятной технологией. В автореферате не сказано, позволяет ли предлагаемый способ получить подобные результаты (к.т.н. **Е.В. Тихонова**).

б) Автором не рассматривается очистка нефелинового концентрата от железа. До каких концентраций возможна очистка данного сырья и с использованием каких методов?

Не приведена хотя бы приблизительная стоимость синтезированных автором цеолитов. На сколько она может отличаться от стоимости цеолитов, получаемых из природного силикатного и алюмосиликатного сырья (золы, диатомита, нефелинового сиенита, низкокачественного боксита, коалиновой и бентонитовой глины)?

В тексте автореферата имеются опечатки (к.т.н. **С.М. Маслобоева**).

7) В работе даны текстурные характеристики Al_2O_3 – гранул, но автор не приводит данные о прочности полученных образцов;

Характеристики продукта, полученного при осаждении раствором $Al(NO_3)_3$ выше, чем при осаждении HNO_3 . Почему в рекомендациях указано осаждение именно азотной кислотой? (д.т.н. **А.В. Клейменов**).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в соответствующей отрасли науки и наличием у них публикаций в сфере исследования, а также широкой известностью ведущей организации своими достижениями по соответствующей теме исследования отрасли науки и способностью определить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработан** способ осаждения гидроксида алюминия из низкоконцентрированного алюминатного раствора глиноземного производства, отличающийся тем, что осаждение алюминатного раствора выполняется с использованием азотной кислоты и раствора нитрата алюминия при температурах от 20 до 80 °С, начальном значении рН, разным от 12 до 14, и интенсивном перемешивании, что обеспечивает получение бёмитного гидроксида алюминия, пригодного для приготовления гранул носителей и сорбентов экструзивным способом;

- **предложен** новый подход к получению цеолита структурного типа X с использованием в качестве сырья – нефелинового концентрата;

- **доказано**, что низкоконцентрированный алюминатный раствор, полученный при переработке нефелинового концентрата также может быть использован в синтезе цеолитов структурного типа A;

- **введено** понятие «аморфизированный нефелиновый концентрат», под которым понимается нефелиновый концентрат, обработанный щелочью при температуре выше 350 °С;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано** существование закономерностей осаждения из алюминатного раствора, полученного при переработке нефелинового концентрата, хорошо окристаллизованной бёмитной фазы гидроксида алюминия при увеличении кислотной силы осадителя и температуры осаждения от 20 до 80 °С;

- **применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс методов исследования и исследовательских методик, направленных на получение гидроксидов алюминия и низкомодульных цеолитов, с последующей оценкой качества получаемых продуктов;

- **изложены** доказательства влияния мольного соотношения компонентов в реакционной смеси ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) и времени синтеза на качество получаемого цеолита структурного типа X при создании реакционных систем на основе термохимически активированного нефелинового концентрата;

- **раскрыты** закономерности кристаллизации цеолита структурного типа A с высокой степенью кристалличности в зависимости от мольного соотношения компонентов в реакционной смеси $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 0,09 до 0,25;

- **изучены** свойства коллоидно-пластичных твердообразных паст, приготовленных на основе осажденных гидроксидов алюминия, и их способность образовывать прочные гранулы Al_2O_3 ;

- **проведена модернизация** принципиальной технологической схемы переработки нефелинового концентрата с предложением возможного получения новых видов товарной продукции, а именно цеолитов структурного типа A и X и бёмитного гидроксида алюминия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработаны и внедрены** результаты работы на ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». Получено заключение предприятия об использовании гранулированных цеолитов в качестве адсорбентов для осушки водородсодержащего газа (ВСГ) на установке риформинга бензиновой фракции до требуемых концентраций по содержанию остаточной влаги (50 ppm). Используемая лабораторная установка по осаждению гидроксида алюминия **внедрена** в образовательный процесс для подготовки бакалавров, магистров и аспирантов в Санкт-Петербургском горном университете;

- **определены** перспективы и область практического использования разработанной технологии получения активного гидроксида алюминия и низкомодульных цеолитов;

- **создана** система практических рекомендаций по внедрению

предлагаемой технологии на глиноземных предприятиях, работающих по способу спекания, для получения продуктов с повышенной добавленной стоимостью;

- **представлены** методические рекомендации по оценке брутто-фазового состава осажденного гидроксида алюминия.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- **результаты** получены на современном технологическом и аналитическом оборудовании, показана воспроизводимость результатов исследования;

- **теория** построена на проверяемых данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными в открытой печати экспериментальными исследованиями по данной теме;

- **идея базируется** на анализе практики ведения процесса осаждения активного гидроксида алюминия и низкомолекулярных цеолитов в лабораторном и промышленном масштабе, а также на результатах обобщения передового опыта исследования качества продукта современными методами физико-химического анализа, включая рентгеновскую дифрактографию и сканирующую электронную микроскопию для оценки морфологии полученных образцов гидроксида алюминия и цеолитов типа А и X;

- **использовано** сравнение полученных автором результатов с аналогичными данными, полученными ранее другими исследователями;

- **установлено**, что результаты, полученные соискателем, не противоречат результатам исследований других авторов, отраженных в научно-технических трудах, опубликованных в открытой печати;

- **использованы** современные методы обработки полученных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, составлении плана исследования и проведении экспериментальных исследований, обобщении полученных результатов и их анализе. Автор принимал участие в написании и подготовке к публикации результатов работы в журналах из перечня ВАК и журналов, входящих в международные базы цитирования Scopus.

На заседании 06.11.2019 года диссертационный совет принял решение присудить **Шайдулиной Алине Азатовне** ученую степень кандидата технических наук за решение актуальной задачи по теме: «Разработка технологии получения цеолитов и гидроксида алюминия при переработке нефелинового концентрата».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 8 докторов наук по научной специальности

рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Ученый секретарь
диссертационного совета

06.11.2019 г.

Бричкин Вячеслав Николаевич

Салтыкова Светлана Николаевна