

В диссертационный совет РХТУ.05.03
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Пьяе Пью**
«Гетерофазный синтез гидроксидов циркония»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Гидроксид циркония является прекурсором наноструктурированных оксидов циркония (в том числе низкотемпературного метастабильного тетрагонального ZrO_2), используемых в производстве катализаторов и их носителей, люминофоров, керамики, кристаллов и т.п. Наиболее часто гидроксид циркония получают осаждением из водных растворов солей растворами оснований. Образующиеся в результате синтеза осадки являются гелеобразными и плохо фильтруются, и отмываются от примесей. Поэтому в промышленной практике стремятся получать менее гидратированные осадки. Так, на АО «ЧМЗ» применен метод гетерофазной конверсии (ГК), основанный на обработке твердой соли циркония раствором основания, что позволяет получать маловодный гидроксид с высоким содержанием циркония. Этим методом проводят конверсию гексафтороцирконата калия в гидроксид, который является полупродуктом и используется при переходе от кристаллизационного варианта технологии разделения циркония и гафния к экстракционному. Полученный таким методом гидроксид медленнее стареет, дольше сохраняет способность растворяться в кислотах, обладает ионообменными свойствами. Кроме гексафтороцирконата калия, другим широко применяемым соединением циркония является оксихлорид, который также может быть конвертирован в гидроксид методом гетерофазной конверсии.

Несмотря на очевидные достоинства метода, информация о кинетических закономерностях процесса конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, в частности, фтороцирконатов щелочных элементов и аммония, отсутствует. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Пьяе Пью, посвященной установлению влияния условий гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения и очистки циркония от примесей, на степень их конверсии в

кристаллоподобный гидроксид циркония, его характеристики (состав, морфология, удельная поверхность и др.) и термоэволюцию в ZrO_2 , **очевидна**.

Предварительная механическая активация твердых веществ как эффективный метод интенсификации процессов активно изучается, но ее широкое применение в технологии сдерживается зачастую отсутствием необходимого оборудования.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. Изучено влияние условий гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония на синтез гидроксида циркония, а также температуры термообработки на фазовый состав и характеристики продуктов термоэволюции. Показано, что фазовый состав оксида циркония определяется главным образом температурой процесса ГК и температурой термообработки гидроксида.

2. Впервые исследовано влияние состава фтороцирконатов на их гетерофазную конверсию в кристаллоподобный гидроксид циркония. Установлено, что в сопоставимых условиях степень конверсии в гидроксид циркония зависит от ионного радиуса катиона фтороцирконата и увеличивается в ряду $K^+ < NH_4^+ < Cs^+$. Синтезированный из гексафтороцирконатов гидроксид близок по составу к δ -форме ($ZrO_{1,5}(OH)$), а из гептафтороцирконатов является смесью γ - ($ZrO(OH)_2$) и δ -формы. Показано наследование кристаллоподобным гидроксидом морфологии кристаллов прекурсоров.

3. Изучено влияние природы, концентрации, температуры основания, а также соотношения реагентов на кинетику гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид циркония. Показано, что процесс ГК протекает в диффузионной области. Рассчитаны константы скорости по уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана, изменяющиеся в пределах от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-1}$ мин^{-1} в зависимости от условий проведения ГК, и энергия активации процесса (50,1 кДж/моль).

4. Изучено влияние концентрации, количества и температуры раствора основания (NH_4OH , $NaOH$, KOH) на процесс гетерофазной конверсии кристаллогидратов оксихлорида циркония разного состава в гидроксид циркония, а также на его состав и характеристики. Установлено, что переход гидроксида циркония из гелеобразного в кристаллоподобное состояние происходит в интервале концентраций основания 0,4-0,6 моль/л, при этом состав гидроксида меняется с α -($Zr(OH)_4$) на β -форму ($ZrO_{0,5}(OH)_3$), а в более концентрированных растворах – на γ -форму.

Практическая значимость полученных Пьяе Пьо результатов заключается в том, что они могут быть использованы в технологии циркония при создании новых и совершенствовании существующих технологических схем получения гидроксида и диоксида циркония, используемых для создания керамических материалов, сорбентов, катализаторов или носители катализаторов, и других функциональных материалов, поскольку установлены режимы проведения гетерофазной конверсии фтор- и

хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения и очистки циркония от примесей, обеспечивающие получение кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония заданного состава с удельной поверхностью 170-250 м²/г, термообработка которого при температуре ≤700°C приводит к получению монофазного метастабильного t-ZrO₂ с размером кристаллитов менее 20 нм.

Так, например, исследована ГК гексафторцирконата калия K₂ZrF₆, который является продуктом на первой стадии фторидного метода очистки циркониевых концентратов.

Надежность и достоверность результатов, полученных в работе основана на внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования: дифференциально-термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции, спектрофотометрия, потенциометрическое и кондуктометрическое титрование, оптическая и электронная микроскопия.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 12 таблиц, 113 рисунков. Список литературы включает 82 наименований.

Во **введении** сформулированы актуальность и цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также информация о достоверности результатов и выводов, апробации работы.

Глава 1 посвящена аналитическому обзору научно-технической литературы, в которой обсуждается применение гидроксида и диоксида циркония, формы существования гидроксида циркония, методы его получения и влияние условий синтеза на его термозволюцию. Показано, что исследований кинетических закономерностей гетерофазной конверсии соединений циркония ранее не проводилось.

В **Главе 2** (Методическая часть) приведены характеристики исходных веществ и реактивов, сведения о методиках проведения экспериментов, приборах и аппаратах, а также о методах химического анализа и современных физических и физико-химических методах исследования образцов, использованных в работе. В главе показаны методики синтеза фторцирконатов и оксихлоридов циркония, которые были впоследствии подвергнуты гетерофазной конверсии, и характеристики полученных материалов с точки зрения их примесной чистоты (по 15 примесям) и фазового состава.

В **Главе 3** приведены результаты изучения гетерофазной конверсии фторсодержащих соединений циркония в гидроксид циркония водными растворами щелочей и аммиака.

Объектами исследования являлись фтороцирконаты калия, цезия и аммония с близким размером кристаллов, синтезированные диссертантом. Экспериментально подтверждено наследование гидроксидом морфологических особенностей кристаллов прекурсоров. На основании исследования кинетических закономерностей, фазового состава продуктов конверсии и их химического состава были высказаны предположения, что степень конверсии фтороцирконатов в гидроксид циркония зависит от ионного радиуса катиона и увеличивается в ряду K_2ZrF_6 (1,33Å) < $(NH_4)_2ZrF_6$ (1,43Å) < Cs_2ZrF_6 (1,67Å) и по реакционной способности их можно расположить в ряд: $K_2ZrF_6 \ll (NH_4)_2ZrF_6 \sim (NH_4)_3ZrF_7 < K_3ZrF_7 < Cs_2ZrF_6$. Показано, что из наиболее важного для технологии циркония фтороцирконата – K_2ZrF_6 достигнуть полноты конверсии в гидроксид за 2 часа при комнатной температуре не представляется возможным.

Поэтому на его примере было исследовано влияние природы и концентрации основания, соотношения реагентов и температуры процесса с целью его интенсификации.

Изучение кинетики взаимодействия K_2ZrF_6 с растворами оснований при разной температуре позволило уточнить механизм процесса и определить энергию активации, которая составила около 50кДж/моль. Показано, что наиболее эффективным основанием является КОН, увеличение концентрации которого, приводит к ускорению процесса и увеличению степени конверсии. Повышение концентрации и количества КОН в 2 раза, а также увеличение температуры процесса с 25 до 85°C способствует увеличению константы скорости реакции в 332 раза. Кроме того, как было установлено, на степень конверсии фтороцирконата в гидроксид оказывает влияние размер кристаллов, уменьшение которого также способствует ее повышению.

Немаловажным является установление факта увеличения удельной поверхности гидроксида с 4 до 180 м²/г при повышении температуры процесса.

В **Главе 4** представлены результаты гетерофазной конверсии разных кристаллогидратов оксихлорида циркония в гидроксид с применением растворов оснований. Так же, как и в случае с фтороцирконатами, изучено влияние основных параметров процесса (природа, концентрация и количество основания, температура) на кинетические закономерности процесса, состав и характеристики гидроксида.

Показано, что процесс гетерофазной конверсии хлорсодержащих соединений циркония протекает достаточно быстро (10-15 мин) и мало зависит от природы основания и состава оксихлорида циркония. Морфология и состав гидроксида циркония в первую очередь зависит от концентрации основания.

Также, как и при использовании в качестве прекурсоров фтороцирконатов, увеличение температуры с 25 до 85°C при гетерофазной конверсии оксихлорида циркония способствует увеличению удельной поверхности гидроксида циркония до 170 м²/г при использовании водного раствора аммиака, и до 250 м²/г – при использовании щелочей.

Анализ автором кинетических закономерностей, а также данных оптической и электронной микроскопии микрочастиц синтезированного гидроксида циркония позволили уточнить механизм процесса.

Глава 5 посвящена исследованию термоэволюции гидроксида циркония, синтезированного из фтор- и хлорсодержащих соединений циркония гетерофазной конверсией и содержит большой массив результатов РФА и ДТА и их обработки. Эта глава прямо подводит к выводам о наиболее перспективных методиках ГК для различных последующих применений оксидов циркония.

Показано, на фазовый состав оксида циркония, получаемого термообработкой гидроксида, помимо температуры термообработки, оказывает влияние полнота конверсии прекурсора, его природа, а также природа основания.

Очень важным фактором является температура процесса гетерофазной конверсии, повышение которой способствует увеличению содержания целевой тетрагональной фазы диоксида циркония. Были найдены оптимальные условия синтеза гидроксида, позволяющие синтезировать метастабильный тетрагональный диоксид циркония, устойчивый при температуре 700-750°C.

По материалам диссертации имеются некоторые замечания:

1. По главам не сформулированы выводы, которые бы позволили воспринимать работу более структурировано.
2. В работе предварительно синтезированы фторцирконаты аммония, калия, натрия и цезия и оксихлориды циркония. Однако часть характеристики этих исходных материалов отнесена к Главе 2, а часть к Главам 3 и 4 соответственно, где описана их ГК.
3. В Главе 5 высказаны предположения о положительном влиянии небольших концентраций примесей калия и натрия на фазовый состав и замедление роста кристаллитов оксида циркония. Было бы интересно оценить количественно концентрацию этих примесей, поскольку данная информация может быть полезной для разработки технологий и применения оксидов циркония.
4. В работе встречаются опечатки и мелкие недостатки. Так на рис. 5.28 (с. 132) отсутствует подпись оси ординат, при ссылке на электронные ресурсы (ссылка 77) отсутствует дата обращения.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на

высоком научном уровне. Научные положения и выводы, **достоверность** полученных автором результатов подтверждается воспроизводимостью данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в образовательных и научных организациях (РХТУ им. Д.И. Менделеева, СТИ НИЯУ МИФИ и др.) в курсах по химии и технологии редких элементов, а также на предприятиях Топливной компании «ТВЭЛ» ГК «Росатом».

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в 12 печатных работах, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 3 (из них 2 в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science), в прочих печатных изданиях – 2, в сборниках тезисов докладов международных и российских научных конференций – 7.

Таким образом, можно заключить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа Пьяе Пью «Гетерофазный синтез гидроксидов циркония» соответствует паспорту научной специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности «Редкие элементы (как геохимическое и технологическое понятие). Особенности их химического поведения в технологических процессах» и области исследования «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий. Физико-химические основы синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них».

Диссертация Пьяе Пью представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки в области конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония в гидроксид, имеющие существенное значение для развития химической отрасли страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Пьяе Пью – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Профессор кафедры химии технологии кристаллов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук, доцент

10 5

Петрова Ольга Борисовна

U

125047, г. Москва, Миусская пл., д.9
Тел.: +7 495 496 92 69
e-mail: petrova@muctr.ru

Подпись руки О.Б. Петровой заверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



“20” января 2021 г.

>

(Н.К. Каминина)

