



ЧМЗ
РОСАТОМ

ОРГАНИЗАЦИЯ АО «ТВЭЛ»
Акционерное общество
«Чепецкий механический завод»
(АО ЧМЗ)

ул. Белова, д. 7, г. Глазов,
Удмуртская Республика, 427622
Телефон (34141) 3-60-70
E-mail: chmz@rosatom.ru
ОКПО 07622265, ОГРН 1021801092158
ИНН 1829008035, КПП 183701001



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

АО «Чепецкий механический завод»,

к.т.н.

←

«28» 01/

Чинейкин С.В.
2021 г.

№ _____

На № _____ от _____

Отзыв на диссертацию

Отзыв ведущей организации

на диссертацию ПьяоПью на тему: «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 исходным соединением для получения различных оксидов циркония (низкотемпературного метастабильного тетрагонального ZrO_2 , тетрагонального, кубического), используемых во многих современных отраслях: производстве катализаторов и их носителей, люминофоров, керамики и т.п. Для получения материалов на основе диоксида циркония с заданными свойствами порошки должны обладать целым рядом необходимых свойств: наряду с заданным фазовым составом, иметь высокую дисперсность (высокую удельную поверхность), определенную морфологию частиц, быть активными к спеканию и др.

Наиболее распространенным на практике методом получения гидроксида циркония является осаждение из водных растворов его солей растворами оснований, однако получающиеся при этом осадки являются гелеобразными, плохо фильтрующимися и отмывающимися от примесей. Не стабильность состава гидроксида отрицательно сказывается на свойствах получаемого из него оксида циркония. Поэтому изучение закономерностей

гетерофазного синтеза гидроксидов циркония, которому посвящена диссертационная работа аспиранта кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, с которой АО «ЧМЗ» связывают длительные плодотворные отношения, представляет несомненный интерес для нашего предприятия. Твердофазная конверсия фтороцирконатов калия с помощью едкого кали в гидроксид циркония с последующим растворением его в азотной кислоте и разделением с помощью ТБФ циркония и гафния позволила на АО ЧМЗ в свое время перейти от перекристаллизационного варианта технологии к более высокопроизводительному экстракционному.

Наряду с гексафтороцирконатами калия, в технологии широко применяют другое соединение циркония – его оксихлорид. Поэтому актуальность диссертационной работы ПьяэПью, посвященной установлению влияния условий гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения и очистки циркония от примесей, на степень конверсии этих соединений в кристаллоподобный гидроксид циркония, изучению его характеристик (состав, морфология, удельная поверхность и др.) и термоэволюцию в ZrO_2 , не вызывает сомнений.

Для достижения поставленной цели диссидентанту необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать фтор- и хлорсодержащие соединения циркония заданного состава и морфологии;
- установить влияние состава галогенсодержащего прекурсора, природы, концентрации и температуры основания, соотношения реагентов на степень конверсии соединений циркония в гидроксид;
- определить химический и фазовый состав синтезированных гидроксидов циркония;
- изучить термоэволюцию рентгеноаморфного гидроксида при разной температуре;
- изучить продукты гетерофазной конверсии и продукты их термообработки физико-химическими методами (рентгенофазовый анализ,

сканирующая электронная сканирующая микроскопия, дифференциальнопротермический анализ и др.);

- установить режимы гетерофазной конверсии, обеспечивающих синтез кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония (γ - или δ -формы), термообработка которого приводит к получению метастабильного $t\text{-ZrO}_2$.

Научная новизна диссертационная работы ПьяеПью несомненна и состоит в следующем:

1. Изучено влияние условий гетерофазной конверсии важнейших для практики 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 фтороцирконата на его 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 диффузационной 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 (аммиак, $NaOH$, 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 диссертационной работы ПьяэПью заключается в установлении режимов проведения гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения и очистки циркония от примесей, обеспечивающих получение кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония заданного состава с удельной поверхностью 170-250 м²/г, термообработка которого при температуре $\leq 700^{\circ}C$ приводит к получению монофазного метастабильного наноструктурированного t - ZrO_2 (размер кристаллитов менее 20 нм). Полученные результаты 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 носителей катализаторов, и других функциональных материалов.

Диссертационная работа ПьяэПью состоит из введения, литературного обзора, методической части, пяти экспериментальных глав, выводов и списка цитируемой литературы (82 источника), изложена на 145 страницах, содержит 12 таблиц, 113 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность работы, ее цель, сформулированы научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и аprobации работы.

В **первой главе** рассмотрены и обсуждены публикации по применению гидроксида и диоксида циркония, формам существования гидроксида циркония, методам его синтеза. Проанализировано влияние условий синтеза гидроксида циркония на его состав и термоэволюцию, механизм образования метастабильного тетрагонального диоксида циркония.

Во **второй главе** (методическая часть) приведены исходные вещества и реагенты, методики проведения экспериментов, приборы и аппараты; представлена информация о методах анализа (содержание OH-групп,

циркония, щелочных элементов, хлорид- и фторид-ионов) и исследования образцов (оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ-МС), рентгенофазовый анализ (РФА), лазерная гранулометрия, удельная поверхность ($S_{уд}$)). Представлены уравнения для расчета стехиометрически необходимого количества (СНК) основания для конверсии галогенсодержащих соединений циркония в гидроксид и расчета величины степени конверсии.

Третья глава посвящена изучению гетерофазной конверсии (ГК) фтороцирконатов различной природы и изучению характеристик кристаллоподобного гидроксида циркония (ГЦ), полученного с помощью 2,7М раствором KOH. С этой целью докторантом были синтезированы монофазные фтороцирконаты состава $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, K_2ZrF_6 , Cs_2ZrF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, K_3ZrF_7 с близким средним размером кристаллов (по ширине) – 100÷109 мкм.

Показано, что по реакционной способности изученные фтороцирконаты образуют ряд: $\text{K}_2\text{ZrF}_6 \ll (\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6 \sim (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 < \text{K}_3\text{ZrF}_7 \sim \text{Cs}_2\text{ZrF}_6$. При достижении степени конверсии близкой к 100% состав синтезированного из гексафтороцирконатов гидроксида приближается к δ -форме ($\text{ZrO}_{1.5}(\text{OH})$), тогда как из гептафтороцирконатов образуется смесь δ - и γ -формы ($\text{ZrO}(\text{OH})_2$). Вследствие возникающих в процессе ГК микронапряжений наблюдается частичное разрушение кристаллов гидроксида циркония. Более детальное изучение влияния условий ГК на степень конверсии и характеристики синтезируемого гидроксида показало, замена KOH на NaOH или $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отрицательно сказывается на процессе ГК. Установленные закономерности наиболее хорошо описываются диффузионными уравнениями, рассчитаны константы скорости процесса.

Наряду с природой основания, на процесс ГК в гидроксид влияет концентрация KOH, температура раствора основания и размер кристаллов фтороцирконата. Сделано предположение о механизме взаимодействия.

Четвертая глава посвящена изучению гетерофазной конверсии хлорсодержащих соединений циркония – оксихлорида с различным

содержанием кристаллизационной воды, протекающей со значительно более высокой скоростью, чем во фторсодержащих соединениях. Полученные гидроксиды представляют собой смесь δ - и γ -формы. Показано, что в отличие от системы с K_2ZrF_6 повышение температуры раствора оснований (2,7 моль/л, 100% избыток от СНК) до 85°C в системе с ОХЦ не оказывает значительного влияния на степень конверсии. Развитие процесса приводит к дроблению кристаллов на более мелкие фрагменты. Высказаны соображения о механизме конверсии ОХЦ в гидроксид.

Пятая глава содержит результаты изучения термоэволюции кристаллоподобного гидроксида циркония, синтезированного из фтор- и хлорсодержащих соединений циркония

Показано, что метастабильная тетрагональная фаза в диокside циркония, полученном из синтезированного из K_2ZrF_6 при 85°C гидроксида, устойчива вплоть до 750°C, а ее устойчивость зависит от длительности гетерофазной конверсии (оптимальное время 30 мин). При использовании в качестве прекурсора ОХЦ, из гидроксида, полученного при 25°C растворами оснований с концентрацией 2,7 моль/л, содержание $t\text{-}ZrO_2$ при 700°C не превышает 5-8%. Независимо от типа основания с увеличением температуры термообработки гидроксидов наблюдается снижение содержания метастабильного $t\text{-}ZrO_2$, а при увеличении температуры процесса ГК содержание $t\text{-}ZrO_2$ возрастает. Поскольку повышение температуры термообработки приводит к росту размера кристаллитов, то удельная поверхность снижается с 250 м²/г (при 100°C) до 4 м²/г (при 1000°C).

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В диссертационной работе показано, что тетрагональный диоксид циркония с размером кристаллитов не более 20 нм получен при термообработке при температуре не более 700 градусов. В то же время при получении керамических изделий на основе диоксида циркония используются более высокие температуры прокалки. Судя по представленным данным, при практическом использовании в условиях АО «ЧМЗ» таких гидроксидов заявленные параметры не будут получены.

2. В работе нет информации по поведению примесных элементов в процессе гетерофазного синтеза. В то же время кристаллы ФЦК, получаемые в АО «ЧМЗ», могут содержать в качестве примесей такие элементы как

железо, кремний, алюминий, олово, титан, концентрация которых в готовой продукции строго регламентирована.

3. В связи с предполагаемым переходом на хлоридную технологию для практического применения в АО ЧМЗ интересно в качестве прекурсоров использование ТХЦ, который, как компонент, в работе не рассмотрен.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений, поскольку базируется на применении многочисленных современных методов исследования, результаты которых не противоречат друг другу.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения в курсах по химии и технологии редких элементов(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Уральский федеральный университет, ФГАОУ ВО НИ Томский Политехнический университет др.) и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях Топливной компании «ТВЭЛ» ГК «Росатом», в частности, в АО «Чепецкий механический завод».

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 8 научных конференций и опубликованы в 3 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

По своему содержанию диссертационная работа ПьяоПью соответствует паспорту научной специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности 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 ПьяоПью представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические разработки в области совершенствования технологии получения соединений

циркония, имеющие существенное значение для развития атомной отрасли Российской Федерации.

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 ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на кандидатскую диссертацию Пьяе Пью был рассмотрен и одобрен на заседании циркониевой секции научно-технического Совета акционерного общества «Чепецкий механический завод» 20.01.2021 г. (протокол № 19-101/22-Прс).

Доктор технических наук,
Зам. технического директора-руководитель
проекта по перспективной продукции
АО «Чепецкий механический завод»
Штуца Михаил Георгиевич

121.01.2021

АО «Чепецкий механический завод» (АО ЧМЗ)
ул. Белова, д. 7, г. Глазов, Удмуртская Республика, 427622
Тел: +7 912 8566443
E-mail: MGShuttsa@rosatom.ru