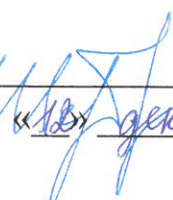


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени  
Д.И. Менделеева»



«УТВЕРЖДАЮ»  
Проректор по науке  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

  
А.А. Щербина  
«12» декабря 20 22 г.

**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА  
ПО НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

**2.6.8. ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**

Москва 2022 г

Программа составлена заведующим кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, д.х.н., проф. Степановым Сергеем Илларионовичем и заведующим кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, к.х.н. Магомедбековым Э.П.

Программа рассмотрена и одобрена на расширенном заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе и химии высоких энергий и радиоэкологии протокол №1 от «21» октября 2022 г.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

### 1. Переработка рудных концентратов.

Активация концентратов редких металлов – перевод в более реакционноспособную форму. Высокотемпературные методы вскрытия: термическое активирование (обжиг, окислительный обжиг, нагрев с последующей закалкой); спекание концентратов минералов с различными соединениями, химические реакции. Шихта. Особенности твердофазной реакции. Отличие спекания от сплавления. Сульфатизация концентрированной серной кислотой. Методы вскрытия концентрированным раствором щелочи. Пульпа. Топохимические реакции. Общие недостатки высокотемпературных методов вскрытия.

Отличие процессов выщелачивания от растворения. Роль химической реакции и термодинамическая оценка вероятности ее протекания. Кинетика выщелачивания. Пути ее интенсификации. Организация процесса выщелачивания. Выщелачивание агитационное и перколяционное. Перколяционное выщелачивание в аппаратах и кучное. Перколяционное выщелачивание с кислотным замесом. Подземное выщелачивание: условия его возможности, плюсы и минусы. Принципиальная схема обычного процесса выщелачивания. Выщелачивающие реагенты. Пересчет концентраций растворенного вещества, выраженных различными способами. Сравнение кислотного и карбонатного выщелачивания урановых руд. Общий недостаток методов выщелачивания концентратов редких металлов – присутствие воды в системе и, как следствие, попадание кислорода в финальный продукт, снижающий пластичность металла.



«Сухие» методы вскрытия. Хлорирование концентратов. Термодинамика процесса в отсутствие и в присутствии углерода. Температуры кипения (или возгонки) хлоридов редких металлов. Условия проведения процесса. Разделение летучих продуктов при конденсации. Очистка летучих продуктов от «вульгарных» примесей. Разделение хлоридов близких по свойствам элементов – пары Ta-Nb и пары Zr-Hf. Достоинства и недостатки метода хлорирования. Фторирование. Физико-химические свойства некоторых фторидов. Фториды урана.

## **2. Технология извлечения редких элементов методом жидкостной экстракции.**

Жидкостная экстракция в технологии редких металлов как метод концентрирования и разделения близких по свойствам элементов. Классификация экстрагентов, применяемых в этом процессе. Нейтральные экстрагенты. Экстракция минеральных кислот и металлов нейтральными экстрагентами. Экстрагенты кислотного типа. Хелатирующие реагенты. Экстрагенты – основания. Алкиламины и четвертичные аммониевые основания. Соли этих соединений. Экстракция кислот и металлов основными экстрагентами. Экстракция смесями экстрагентов. Синергетный и антагонистический эффекты. Влияние строения экстрагентов на их экстракционную способность. Экстракционное равновесие. Правило фаз. Изотерма экстракции. Коэффициент распределения. Закон действующих масс применительно к процессам экстракции. Константы равновесия: термодинамическая, эффективная и концентрационная. Высаливание при экстракции. Кинетика экстракции. Двухпленочная с применением дистанционных образовательных технологий модель массопередачи, ее плюсы и минусы. Коэффициент массоотдачи и коэффициент массопередачи. Возможность определения коэффициента массопередачи экспериментальным способом. Состояние границы раздела фаз. Процессы, происходящие на границе раздела фаз. Причины образования структурно-механического барьера. Требования, предъявляемые к экстрагенту при использовании процесса экстракции в промышленном масштабе. Селективность процесса экстракции. Коэффициент разделения. Факторы, влияющие на коэффициент разделения. Разбавители, их роль в экстракционном процессе. Требования, предъявляемые к разбавителю.

## **3. Технология извлечения редких элементов методом ионного обмена.**

Сорбционные процессы в технологии редких металлов. Неорганические и органические иониты. Синтетические иониты. Катиониты и аниониты. Матрица и ионогенные группы. Природа матрицы и типы

ионогенных групп. Противоионы и коионы. Макропористые и гелевые иониты. Классификация ионитов по Никольскому Б.П. (по степени диссоциации ионогенных групп). Примеры наиболее известных синтетических сорбентов. Набухание сорбентов. Причины этого явления и величина набухания. Депрессоры. Равновесие ионного обмена для однозарядных и разнозарядных обменивающихся ионов. Реакции обмена. Селективность ионита, коэффициент избирательности. Коэффициент равновесия. Изотермы ионного обмена. Изотермы Ленгмюра, Фрейдлиха. Закон Генри. Выражение ионообменного равновесия через эквивалентные доли. Кинетика ионного обмена. Отличие ионообмена в сорбенте от экстракционного ионообмена. Модель пленки, предложенная Нернстом. Пленочная с применением дистанционных образовательных технологий диффузия. Внутренняя диффузия. Определение лимитирующей стадии. Обменная емкость как основное свойство ионита. 3 вида обменной емкости (полная, статическая и динамическая). Отличие статических условий сорбции от динамических. Проскоковая концентрация. Выходная кривая сорбции и определение динамической обменной емкости. Динамика сорбции ионов в колонках. Формирование работающего слоя. Время защитного действия колонки. Уравнение Шилова.

Ионообменная хроматография. Фронтальный анализ. Элюентная хроматография. Вытеснительная хроматография. Ионообменная сорбция в технологии урана для извлечения из слабо концентрированных растворов. Создание непрерывного сорбционно-десорбционного цикла. Колонны для непрерывной сорбции из пульп. Сравнение процессов сорбции урана на катионитах и анионитах. Разделение РЗЭ методом ионообменной хроматографии с применением комплексообразователей. Наиболее часто используемые комплексообразователи и прочность образуемых ими с РЗЭ комплексов.

Ионы- замедлители ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Механизм их действия. Принципиальная схема комплексной переработки группового концентрата РЗЭ.

Знакомство с находящимися в эксплуатации технологическими схемами. Переработка сподумена сернокислотным способом и спеканием с сульфатом калия. Переработка монацита сернокислотным способом с разделением тория и РЗЭ; и переработки сплавлением с едким натром. Вскрытие танталита колумбита двумя вариантами; сплавлением с КЩН и NaOH. Вскрытие циркона спеканием с известью и спеканием с  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Вскрытие берилла спеканием с  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Экстракционного извлечения урана из фосфорной кислоты. Экстракционного разделения урана и ванадия при



переработке карнотитовых руд. Экстракционного разделения роданидов циркония и гафния метил изобутилкетонем. Экстракционного разделения нитратов циркония и гафния трибутилфосфатом.

#### **4. Производство и рафинирование металлов и сплавов, производство изделий из них.**

Определение терминов: осаждение, кристаллизация. Явление пересыщения. Абсолютное пересыщение, относительное пересыщение, степень пересыщения. Абсолютное переохлаждение, относительное переохлаждение, степень (коэффициент) переохлаждения.

Пересыщение при осаждении. Природа осадителей. Факторы, влияющие на растворимость. «Старение» осадков. Оловые и оксомостики. Соосаждение примесей. Изоморфное замещение, адсорбция поверхностью, окклюзия. Устойчивость пересыщенных растворов, свойства соединений, влияющие на устойчивость их пересыщенных растворов. Зависимость растворимости от размера частиц. Термодинамика образования зародышей, критический размер зародышей. Характеристики процесса соосаждения (уравнение Дернье-Хоскинса, Хлопина). Эффективный коэффициент захвата примеси.

Понятие «ядерная чистота». Эффективное сечение захвата медленных нейтронов. Элементы, подходящие для использования в качестве конструкционных материалов в ядерном реакторе. Нейтронные яды. Необходимая степень очистки (допустимые содержания). Общий коэффициент нейтронной безопасности.

Способы аффинажной очистки урана. Пероксидная, карбидная очистки, экстракционный аффинаж. Достоинства и недостатки. Иодидное рафинирование циркония. Чистота элемента в истории урана и циркония.

Металлотермия, история открытия. Роль Н.Н. Бекетова. Металлы-восстановители (Ca, Na, Mg). Аппаратурное оформление процесса. Роль вакуума. Термодинамические процессы.  $\Delta G^0$  образования оксидов, фторидов и фторидов металлов. Зависимость  $\Delta G^0$  от температуры. Относительность понятий «металл-восстановитель» и «восстанавливаемый металл». Восстановление углеродом. Родство металлотермических и карботермических процессов. Причина неиспользования карботермии в технологии редких металлов. Процессы рафинирования избирательным окислением, хлорированием, фторированием. Разделение добавлением металлов. Температура начала реакции, температура реакции. Возможность расчета. Тепловой баланс плавки, влияние масштаба. Внепечные и печные процессы. Греющие (охлаждающие) добавки. Роль шлака. Разделение губки и продуктов реакции. Роль чистоты металлов – восстановителей и

восстанавливаемого соединения. Конкретные примеры металлотермических процессов в технологии редких металлов.

Электролиз. История открытия и изучения электростатических явлений. Возникновение электрического заряда при натирании янтаря. Природные «искры» молнии. Работы У. Гильберта, Стефана Грея, Ш. Дюфе, Отто фон Герике, Питера ва Мушен Брука (1692-1761), Бенжамина Франклина (1706-1790), М.В. Ломоносова (1711-1765), Джозера Пристли (1733-1804), Шерия Кулона (1736-1806), Генри Кавендина (1731-1810). Закон Кулона (Кавендима). Открытие Луиджи Гальвани (1737-1798) и Алессандро Вольты (1745-1827). Вольтов столб. Первые опыты применения источника электрического тока. Работы В.В. Петрова, Гемфри Деви. Первые опыты электролиза, электролиз растворов и расплавов.

Электрохимический ряд напряжений, процесс окисления-восстановления в гальваническом элементе. Уравнение Нернста, процесс окисления-восстановления для катионов и анионов. Нормальный электронный потенциал и равновесный потенциал. Отклонение потенциала электрода от нормального в реальных процессах. Напряжение разложения, практическое напряжение на ячейке. Токопотери и их причины. Свойства расплавов солей и металлов, участвующих в процессе электролиза. Практически используемые схемы электролиза.

Порошковая металлургия. Порошки металлов, их свойства, способы приготовления. Прессование, закономерности и применяемые аппараты. Смазка при прессовании, нагревание, способы. Горячее, холодное прессование, отжиг. Использование получаемых паковок, их свойства.

Проблемы переплавки жидких металлов, материал тигля, способы нагрева. Плавка в медноохлаждаемом тигле с расходуемым и нерасходуемым электродами.

Йодидное рафинирование. История, проблемы, роль Ван Аркеля и Де Бура, лабораторные и промышленные аппараты, конструкционные особенности. Процессы, протекающие при йодидном рафинировании. Меры, принимаемые для обеспечения непрерывного процесса. Транспортные реакции - определение и практическое воплощение.

## **Вопросы для кандидатского экзамена по научной специальности**

### **2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов**

1. Для чего нужен вакуум при металлотермическом восстановлении лития?
2. Что такое лантанотермия? Для каких металлов она применяется?



3. Почему обычно металлотермическое восстановление не применяют по отношению к оксидам редких металлов? Какие соединения используют обычно?

4. Металлотермическое восстановление  $TiCl_4$  магнием.

5. ПУРЭКС-процесс для переработки отработавшего ядерного топлива: описание, варианты, преимущества и недостатки.

6. КАРБЭКС-процесс и другие методы переработки отработавшего ядерного топлива в карбонатно-щелочных водных средах, как альтернатива ПУРЭКС-процессу.

7. Газофторидная переработка ОЯТ: описание, перспективы применения к оксидному, урановому и уран-плутониевому отработавшим топливам.

8. Химия нитратных и карбонатных растворов  $U(VI)$ ,  $Pu(IV)$  и  $Pu(VI)$ ,  $Np(IV)$ ,  $Np(V)$  и  $Np(VI)$  в процессах переработки отработавшего ядерного топлива.

9. Основное оборудование водно-химических методов переработки ОЯТ (аппараты растворители, сорбционное и экстракционное оборудование, фильтровальное оборудование, печи для получения конечных продуктов).

10. Производство редкоземельных элементов. Технологические схемы извлечения РЗЭ при переработке апатита, фосфоритов, лопарита, монацитов.

11. Разделение РЗЭ. Технологические схемы разделения коллективных концентратов РЗЭ, выделенных из минерального сырья, на групповые концентраты и индивидуальные элементы.

12. Химия экстракции РЗЭ из нитратных и хлоридных растворов основными типами экстрагентов: ТБФ, Д2ЭГФК, карбоновые кислоты, соли аминов и ЧАО.

13. Применение сорбционных процессов в технологии индивидуальных РЗЭ.

14. Оборудование сорбционных и экстракционных процессов в технологии РЗЭ.

15. Производство молибдена и вольфрама. Технологические схемы извлечения молибдена и вольфрама из минеральных и техногенных сырьевых источников.

16. Современные требования к технологическим схемам переработки минерального и техногенного редкометалльного сырья.

17. Особенности химической технологии переработки редкометалльного сырья. Современное состояние химической технологии переработки редкометалльного сырья, перспективы ее совершенствования.

18. Роль химии в создании общих принципов построения технологических схем и алгоритм переработки минерального и техногенного сырья редких элементов.

19. Общая характеристика РЗЭ: положение в Периодической системе; краткая историческая справка об индивидуальных элементах; важнейшие области применения редкоземельных металлов (РЗМ) и соединений РЗЭ. Физико-химические свойства РЗМ. Важнейшие для технологии соединения РЗЭ.

20. Минералы и руды редких элементов и методы их обогащения.

21. Кондиции на руды и концентраты редких элементов.

22. Применение магнитного и электростатического обогащения при переработке руд редких элементов.

23. Методы получения редкоземельных металлов.

24. Производство металлического тантала и ниобия.

25. Применение электролиза для получения редких металлов.

26. Индукционная плавка редких элементов.

27. Йодидное рафинирование циркония. Химические основы процесса.

28. Переработка циркона спеканием с  $K_2SiF_6$ . Кристаллизационная схема разделения циркония и гафния.

29. Технология получения металлического циркония.

30. Оборудование для получения концентратов минералов РЗЭ

31. Технологические основы комплексной переработки традиционного ренийского сырья (молибденитов, сульфидных медных руд). Операции, лимитирующие выход и качество товарных продуктов рения; критерии оптимизации их режимов.

32. Технологические основы комплексной переработки нетрадиционного ренийского сырья (горючих сланцев, вулканических газов, растворов подземного выщелачивания урановых руд) с извлечением редких элементов, органических продуктов, получением строительных материалов. Используемые процессы концентрирования рения. Критерии экономической целесообразности попутного извлечения рения.

33. Физико-химические основы сорбционных процессов в технологии рения. Области применения активированных углей, сильно- и слабоосновных анионитов, катионитов, ТВЭКСов и импрегнатов. Основные требования, предъявляемые к функционализации и структуре сорбентов, применительно к переработке конкретного вида сырья.

34. Радиоактивное равновесие. Расчет активности дочернего радионуклида по активности материнского на примере радия.



35. Применение радионуклидов в научных исследованиях и в народном хозяйстве.
36. Сорбция как метод концентрирования радионуклидов. Основные понятия сорбции. Типы применяемых сорбентов. Понятие о хроматографии. Фронтальный, элюентный и вытеснительный методы хроматографии.
37. Водно-химический режим I и II контуров реакторов ВВЭР.
38. Очистка газовых выбросов на АЭС от летучих радионуклидов.
39. Теплоносители для ядерных реакторов. Вода как теплоноситель.
40. Воздействие начального этапа ядерного топливного цикла на окружающую среду. Сравнение с добычей органического топлива.
41. Методы концентрирования радионуклидов. Соосаждение радионуклидов. Понятие об изотопных, специфических и неспецифических носителях.
42. Отверждение ЖРО на АЭС. Сравнительная характеристика методов битумирования, цементирования и остекловывания
43. Получение искусственных радионуклидов облучением нейтронами. Источники нейтронов.
44. Что такое изотопный обмен. Уравнение изотопного обмена. Основные закономерности изотопного обмена.
45. Принцип метода меченых атомов. Удельная активность. Общие положения метода «меченых» атомов.

### **Рекомендуемая литература**

#### **Основная литература**

1. Чекмарев А.М. Редкие металлы в природе. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. 84 с.
2. Чекмарев А.М. Применение редких металлов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. 48 с.
3. Чекмарев А.М. Металлотермия в технологии редких металлов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. 88 с.
4. Синегрибова О.А. Экстракция в технологии редких металлов. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 110 с.
5. Синегрибова О.А. Ионообменная сорбция в технологии редких металлов. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 96 с.

**Дополнительная литература**

1. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. Торий в ядерном топливном цикле. М.:Изд.дом. «Руда и Металлы», 2006. 359 с.
2. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 573 с.
3. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: Изд.дом «Руда и металлы». 2006. 397с.
4. Неорганическая химия. Химия элементов [Текст] : в 2 т. : Учебник / Ю. Д. Третьяков [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : МГУ ; М. : Академкнига, 2007. - (Классический университетский учебник).