

Лекция 7.
Ториевый ЯТЦ

Добыча ториевой руды и извлечение тория

12 собственных минералов тория:

Монацит; торит; торионит; уранинит; циркон; апатит ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$).

Уранинит $\text{U}(\text{Th})\text{O}_2$: биггерит, клеветит, настуран, урановая смолка, урановые черни.

Ториевые руды - условное название природных минеральных образований, содержащих Th в таких соединениях и концентрациях, при которых промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно.

Руды и месторождения тория

Собственно ториевые месторождения неизвестны; Th извлекается попутно из комплексных полиметалльных руд обычно совместно с Nb, Ta, Zr, U, РЗЭ и др. элементами. Содержание Th в таких рудах колеблется от сотых до десятых долей %.

Минеральными носителями тория в рудах являются силикаты, простые и сложные оксиды (титано-тантало-ниобаты), фосфаты и карбонаты, в которых он присутствует в качестве изоморфной примеси.

Мировые запасы тория (доступные для добычи)

Страна	Запасы (в тоннах)
--------	-------------------

Австралия	300000
Индия	290000
Норвегия	170000
США	160000
Канада	100000
Южная Африка	35000
Бразилия	16000
Прочие страны	95000
Всего	1200000

Россыпи монацита – один из важнейших минеральных видов редкоземельных россыпей - основной источник получения оксидов цериевой группы и важный источник получения диоксида тория.



1. Аллювиальные монацитосодержащие россыпи тантало-ниобатов, связанные с массивами гранитоидов и, как правило, не распространяющиеся за их пределы, с содер. монацита первые сотни граммов на кубический метр (Бэр-Велли в США).
2. Аллювиальные россыпи монацита и циркона, формирующиеся на удалении от коренного источника, часто сопровождающиеся эоловыми россыпями. Содержание монацита обычно первые сотни граммов на кубический метр, иногда до нескольких килограммов на кубический метр; отношение монацита к циркону может быть переменным (Малайзия, Пакистан, о-в Тайвань, Бразилия)

3. Современные комплексные прибрежно-морские россыпи в береговой зоне конечных бассейнов седиментации (дельтовые, пляжные, дюнные, подводного склона и морских террас). Их протяженность может достигать десятков километров при мощности песков в современных россыпях 0,5-1,5 м, в древних 6-10 м.

В большинстве таких россыпей монацит содержится в резко подчиненном количестве по отношению к ильмениту и циркону (3-3,5 кг/т). Существенно монацитовые россыпи с содержанием монацита 150-200 кг/т известны на западном побережье о-ва Шри-Ланка.

В 1949 на месторождении монацитовых песков (запасы тория более 1000 тонн) в Алданском районе Якутской АССР была начата добыча тория.

В 1977 г. ОАО «Химико-металлургический завод» (ОАО «ХМЗ») Красноярский край был создан участок по получению оксида тория и металлического тория.

В 1985 была проведена реконструкция ториевого производства и освоен новый вид продукции – нитрат тория.

В настоящее время наиболее перспективным считается расположенное в Томской области Туганское месторождение тория. Оно способно обеспечить переход на ториевый цикл всех 30 энергоблоков России.

На складах предприятия ГУ "Уралмонацит" г. **Красноуфимск** (Свердловская область) 50 лет хранится 82 000 тонн монацитового концентрата. Монацитовый песок собирался на месторождениях России, Монголии, Китая и Вьетнама.

В состав монацитового концентрата входят ThO_2 (7,8 %) и редкоземельные металлы, в том числе
La(13%), Ce(23%), Pr(3%), Nd(11%),
Sm(1%), Eu(0,1%), Gd(0,6%), Tb(0,4%),
Dy(0,2%), Ho(0,05%), Er(0,2%), Tm(0,05%),
Yb(0,03%), Lu(0,05%), Y(0,8%).

Переработка ториевой руды

1. Получение чистого монацитового концентрата.

- Черновое разделение на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями.
- Тонкое разделение методами электромагнитной и электростатической сепарации.

Магнитная сепарация приводит к разделению монацитового песка на три фракции:

сильномагнитную — *ильменит* (FeTiO_3),

слабомагнитную — *монацит*

и немагнитную — *циркон* (ZrSiO_4), *кварцевый песок* (SiO_2), *рутил* (TiO_2) и *гранат* ($\text{R}^{2+}_3 \text{R}^{3+}_2 [\text{SiO}_4]_3$, где R^{2+} - Mg, Fe, Mn, Ca; R^{3+} - Al, Fe, Cr.).

Переработка ториевой руды

2. Вскрытие ториевых руд

- Кислотный способ

- Щелочной способ

Однократное сплавление обеспечивает почти полное разложение таких минералов, как *монацит*, *циркон*, *касситерит* (SnO_2 , до 9% Nb, Ta, Zr, Sc, W, Fe), *ильменит*, *сфен* (CaTiSiO_5) и *пирохлор* $(\text{Ca,Na,U,Ce,Y})_{2-m}(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6(\text{OF})_{1-m} \times n\text{H}_2\text{O}$ (*бетафит*, *менделеевит*, *микролит*).

Отделение тория от RE

Метод нейтрализации кислого раствора после кислотного вскрытия руды или кислотного растворения осадка после щелочного вскрытия руды позволяет получить:

- (1) концентрат тория, содержащей некоторое количество редкоземельных элементов, урана, железа, титана, кремния, фосфора и хлора,**
- (2) концентрат редкоземельных элементов.**

Сульфатное концентрирование тория:

Гидроксид тория и редкоземельных элементов обрабатывают 50%-ной H_2SO_4 так, что в осадок выделяется сульфат тория с примесями редкоземельных элементов, урана, железа, фосфора и кремния.

Для дальнейшей очистки от примесей сульфат тория обрабатывают едким натром, полученные гидроксиды растворяют в серной кислоте и осаждают сульфат тория. Последний переводят в нитрат.

Сульфофосфатное концентрирование тория:

При обработке кислого раствора смесью концентрированных серной и фосфорной кислот сначала осаждается основная масса редкоземельных элементов, затем из упаренного раствора выделяется сульфофосфат тория.

Оксалатное концентрирование тория:
растворение гидроксидов тория и
редкоземельных элементов в соляной кислоте с
последующим осаждением менее растворимого
оксалата тория щавелевой кислотой.

Осадок снова переводят в гидроксид, а
гидроксид растворяют в азотной кислоте, после
чего подвергают дополнительной очистке
экстракцией ТБФ.

В промышленных условиях чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют несмешивающимся с водой трибутилфосфатом. Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной **реэкстракции**.

В качестве экстрагентов могут применяться также метилизобутилкетоны, пентаэфир, оксид мезитила, моно- и диэтилфосфаты, -дикетоны. Исключительно высокие коэффициенты распределения тория дают моно- и диалкилфосфаты в инертных растворителях. Они извлекают торий (IV), цирконий (IV), нептуний (IV), плутоний (IV). Коэффициенты распределения достигают нескольких тысяч, а избирательность извлечения достигается подбором кислотности раствора и концентрации экстрагента.

Торий от урана можно отделить с помощью диэтилового эфира, который экстрагирует только уран.

0,25 М раствор ТТА (теноилтрифтор ацетон) в бензоле при $\text{pH}=1$ и выше количественно экстрагирует **торий**, при этом **актиний** и **RE** практически не экстрагируются. Ионы урана (IV), плутония (IV), нептуния (IV), циркония (IV), гафния (IV) и (III) экстрагируются с торием, но при рекстракции водным 1 М раствором кислоты остаются в органической фазе.

Отделение тория от других элементов может осуществляться **хроматографией** на катионите и анионите.

Четырёхзарядный ион тория прочно адсорбируется катионитом и в отличие от одно-, двух- и трёхзарядных ионов, в частности ионов редкоземельных элементов, не может быть вымыт с катионита азотной и соляной кислотами любых концентраций. Для его элюирования необходимо применять **комплексообразователи**, например щавелевую, лимонную, молочную кислоту и т. п.

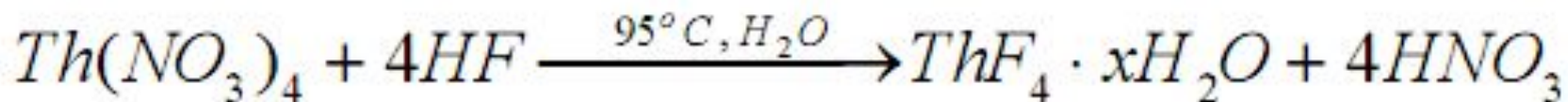
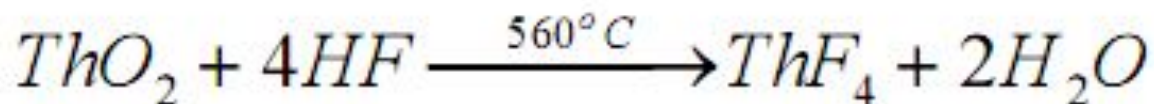
С азотной кислотой торий образует анионные комплексы, поэтому из достаточно концентрированных растворов азотной кислоты он адсорбируется на анионите и может быть отделён от щёлочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, актиния, циркония и урана. Отделение от последнего происходит при нагревании колонки. Элюирование урана ведётся 4 М HNO_3 , а тория – водой.

Получение технологически важных соединений тория

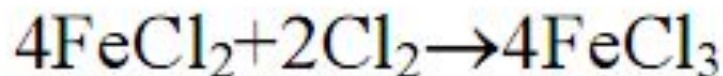
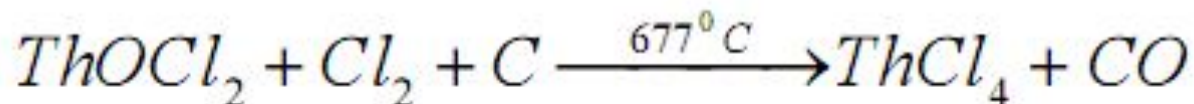
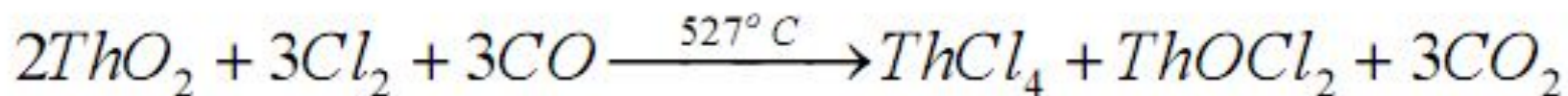
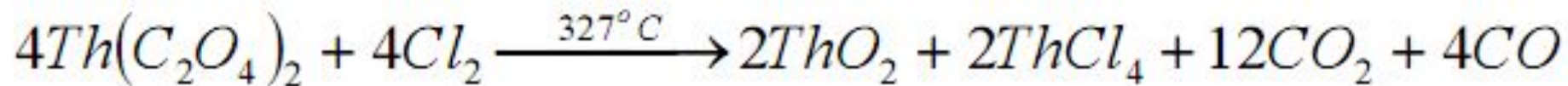
Диоксид тория:



Тетрафторид тория:



Тетрахлорид тория:



Получение металлического тория

