Лекция 7.

Ториевый ЯТЦ

Добыча ториевой руды и извлечение тория

12 собственных минералов тория:

Монацит; торит; торионит; уранинит; циркон; апатит ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2$).

Уранинит $U(Th)O_2$: биггерит, клевеит, 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 полиметальных 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 танталониобатов, 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%), Tu(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* ($R^{2+}_3 R^{3+}_2 [SiO_4]_3$, 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* $(Ca,Na,U,Ce,Y)_{2-m}(Nb,Ta,Ti)_2O_6(OF)_{1-m}\times nH_2O$ (*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 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 реэкстракции 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:

$$Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + O_2 \rightarrow ThO_2 + 4CO_2 + 2H_2O$$

Тетрафторид тория:

$$ThO_2 + 4HF \xrightarrow{560^\circ C} ThF_4 + 2H_2O$$

$$Th(NO_3)_4 + 4HF \xrightarrow{95^\circ C,\, H_2O} ThF_4 \cdot xH_2O + 4HNO_3$$

$$ThO_2 + 2CCl_2F_2 \rightarrow ThF_4 + 2COCl_2$$

Тетрахлорид тория:

$$4Th(C_2O_4)_2 + 4Cl_2 \xrightarrow{327^\circ C} 2ThO_2 + 2ThCl_4 + 12CO_2 + 4CO$$

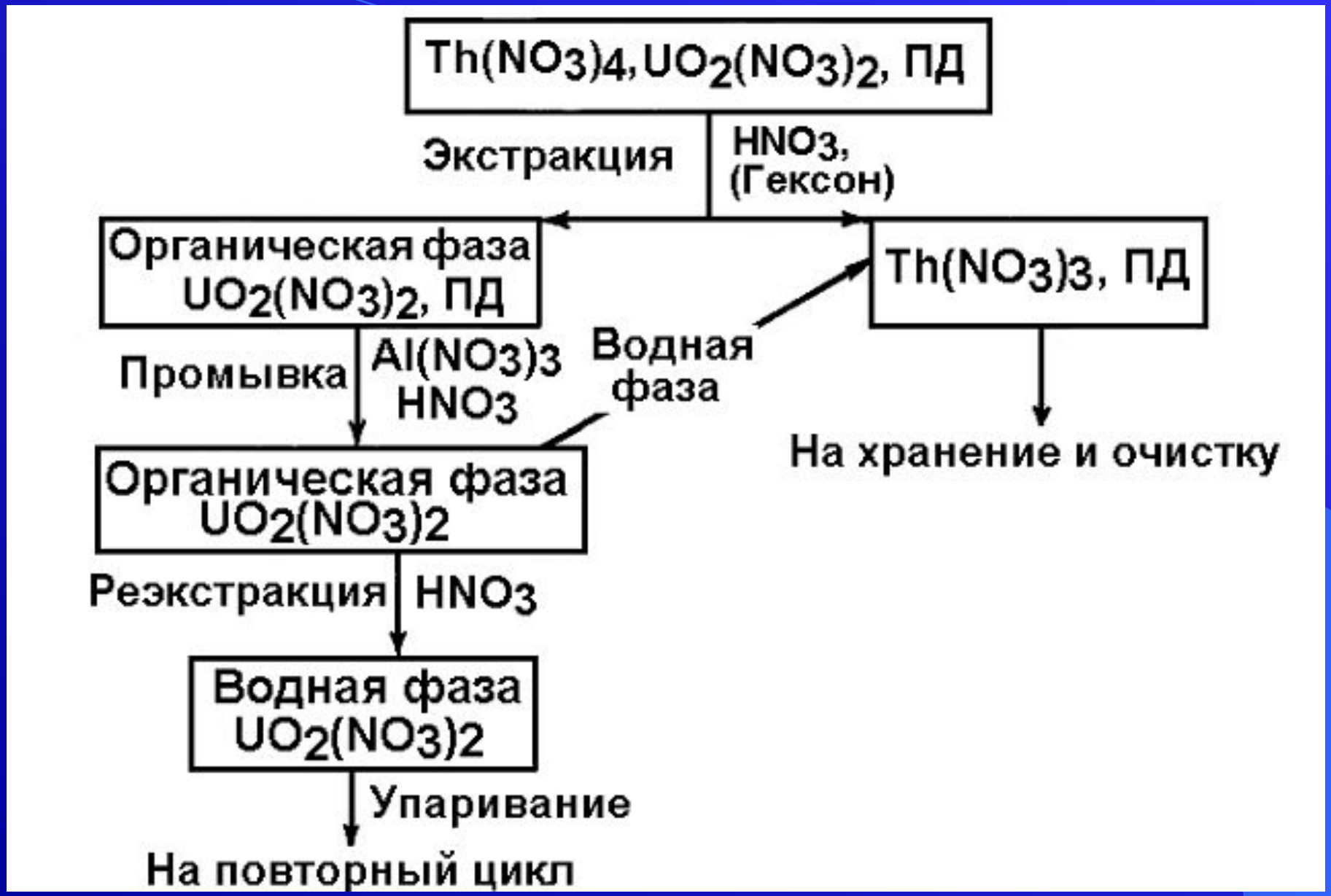
$$2ThO_2 + 3Cl_2 + 3CO \xrightarrow{527^\circ C} ThCl_4 + ThOCl_2 + 3CO_2$$

$$ThOCl_2 + Cl_2 + C \xrightarrow{677^0 C} ThCl_4 + CO$$

$$ThO_2 + C + 4FeCl_3 \longrightarrow ThCl_4 + CO_2 + 4FeCl_2$$

$$4FeCl_2 + 2Cl_2 \rightarrow 4FeCl_3$$

Получение металлического тория


Th(NO3)4,UO2(NO3)2, ПД
Экстракция
HNO3,
(Гексон)
Органическая фаза
UO2(NO3)2, ПД
Th(NO3)3, ПД
Промывка
Al(NO3)3
HNO3
Водная
фаза
На хранение и очистку
Органическая фаза
UO2(NO3)2
Реэкстракция
HNO3
Водная фаза
UO2(NO3)2
Упаривание
На повторный цикл