

1. ДОБЫЧА ТОРИЕВОЙ РУДЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОРИЯ

1.1 Руды и месторождения тория

Торий встречается во многих минералах (известно 12 собственных минералов): редкоземельный минерал монацит ($3,5-10\% \text{ ThO}_2$), торит (до 77%), торионит ($45-93\%$). Очень богат торием минерал **торит** - минерал подкласса островных силикатов, ThSiO_4 . Примеси U, PЗЭ, Fe, Ca, Mn, P, Al, Ti и др. Оранжевые и черные кристаллы, агрегаты. Твердость 4,5-5; плотность 4,1-6,7 г/см³. Радиоактивен. Часто метамиктный. Встречается в пегматитах, нефелиновых сиенитах, гранитах. Промышленные скопления в россыпях. Однако он редок, так же как и другой богатый ториевый минерал - торианит $(\text{Th,U})\text{O}_2$, содержащий от 45 до $93\% \text{ ThO}_2$. Торий содержится также в монаците, уранините, цирконе, апатите, ортите и др. **Уранинит** - минерал, безводный оксид урана. Состав непостоянен (U^{4+} окисляется до U^{6+}); примеси Th, PЗЭ, Pb, Fe, Zr. Твердость 6-7; плотность 8-10 г/см³. Радиоактивен. Разновидности по структуре: кристаллический уранинит - бриггерит (содержит 6-15% ThO_2) и клеветит ($3-16\% \text{ PЗЭ}_2\text{O}_3$ и $3-8\% \text{ ThO}_2$); колломорфный - настуран, или урановая смолка; аморфные - урановые черни. Главный минерал урана, руда тория, радия. Промышленные месторождения в основном осадочного, осадочно-метаморфогенного, гидротермального, скарнового происхождения. Основной промышленный источник тория - **монацитовые россыпи** (морские и континентальные).

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



Рис. 1. Монацит

Монацит, минерал, фосфат редких земель и тория, $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ (иногда он содержит ещё празеодим и другие редкие земли (содержание PЗЭ иногда доходит до 50%), а также уран (до $6,6\% \text{ U}_3\text{O}_8$). Главный рудный минерал тория и важный источник получения цериевых редких земель. Название происходит от нем. Monazit (греч. monázō — бываю один, живу один; уединяться). Кристаллизуется в моноклинной системе, образуя пластинчатые, иногда толстотаблитчатые кристаллы, неправильные зёрна, зернистые массы. В кристаллической структуре монацита изолированные группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ связаны с ионами PЗЭ^{3+} в девятирной координации. Обычно сильно радиоактивен. Цвет монацит от жёлтого, жёлто-зелёного до коричневого, красно-бурого и розового. Твердость по минералогической шкале 5—5,5. Плотность колеблется в зависимости от состава от 4900 до 5500 кг/м³. Блеск жирный (смоляной) или стеклянный, от непрозрачного до полупрозрачного, хрупок. Встречается как аксессуарный минерал, рассеянный в виде небольших зерен в гранитах и гранито-гнейсах, значительно реже образует скопления в гранитных пегматитах и в гидротермальных жилах.

Торий— характерный элемент верхней части земной коры — гранитного слоя и осадочной оболочки, где его в среднем содержится соответственно $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ и $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. В земной коре его $8 \cdot 10^{-4}\%$, примерно столько же, сколько свинца (тория в природе больше чем урана). В ничтожных количествах он встречается даже в гранитах. Торий сравнительно слабомигрирующий элемент; в основном он участвует в магматических процессах, накапливаясь в гранитах, щелочных породах и пегматитах. Способность к концентрации слабая. В природных водах содержится особенно мало тория: в пресной воде $2 \cdot 10^{-9}\%$, в морской воде $1 \cdot 10^{-9}\%$. Он очень слабо мигрирует в биосфере и гидротермальных растворах.

Собственно ториевые месторождения неизвестны; Th извлекается попутно из комплексных полиметалльных руд обычно совместно с Nb, Ta, Zr, U, PЗЭ 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. Среди генетических типов ториеносных месторождений выделяются эндогенные и экзогенные. В группе эндогенных месторождений известны магматические, пегматитовые, карбонатитовые, альбититовые, скарновые и гидротермальные. Все они обнаруживают связь со щелочными магматическими породами. К крупнейшим пегматитовым относятся месторождения района Банкрофт (Канада). Из карбонатитовых выделяется торийсодержащее редкоземельное месторождение Маунтин-Пасс в Калифорнии. Максимальные содержания тория в рудах ($3-6\%$) известны на гидротермальном редкоземельном месторождении Стинкампскрааль в ЮАР. Экзогенные месторождения представлены разнообразными (элювиальными, аллювиальными и прибрежно-морскими современными и погребёнными) монацитовыми россыпями. Они являются главным источником тория. Крупнейшие прибрежно-морские россыпи известны в Индии (среднее содержание монацита в песках $0,75\%$) и Бразилии (от 2 до 5%). Самое известное месторождение ураноторианита находится на острове Мадагаскар.

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

Месторождения монацита связаны обычно с гранитными пегматитами, реже — с гидротермальными карбонатными жилами в щелочных гранитах, сиенитах. Добывается монацит в основном из речных (аллювиальных) и прибрежно-морских россыпей (например, в Индии (юго-западное побережье, Траванкор), Шри-Ланка, Бразилии, Австралии, Малайзии (аллювиальные оловоносные россыпи), США (прибрежно-морские россыпи монацита во Флориде)), куда он попадает при размыве гранитов и гнейсов, содержащих монацит в качестве характерного акцессорного минерала. Известны и жильные месторождения монацита - на юге Африки.

Россыпи монацита – PzE_2O_3 один из важнейших минеральных видов редкоземельных россыпей; основной источник получения оксидов цериевой группы и важный - ThO_2 .

Монацит – минерал прочный, устойчивый против выветривания. При выветривании горных пород, особенно интенсивном в тропической и субтропической зонах, когда почти все минералы разрушаются и растворяются, монацит не изменяется. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами – цирконом, кварцем, минералами титана. Волны морей и океанов довершают работу по разрушению и сортировке минералов, накопившихся в прибрежной зоне. Под их влиянием происходит концентрирование тяжелых минералов, отчего пески пляжей приобретают темную окраску. Так на пляжах формируются монацитовые россыпи.

В силу разнообразия коренных источников монацита, его устойчивости в зоне гипергенеза и высокой миграционной способности россыпи монацита характеризуются широким генетическим сектором: от элювиальных до прибрежно-морских (последние играют главную роль). Большинство россыпей монацита являются комплексными. По фациально-генетическим признакам и парагенезису россыпеобразующих м-лов различаются следующие типы россыпей монацита.

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 и другие 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 содер. монацита 150-200 кг/т известны на западном побережье о-ва Шри-Ланка.



Рис.2. Пляж Копакабаны (Бразилия) с монацитовыми песками

В основном монацит добывают в Австралии (75% мировой добычи): «чёрные» пески, насыщенные монацитом в ассоциации с рутилом, ильменитом и цирконом, распространены на восточном и западном побережьях Австралии. Монацит Индии, добываемый с берега Малабара и из Траванкара содержит от 8 до 10% ThO_2 .

Бразильские месторождения монацита с берегов Байи и Эсперито Санто содержат в среднем около 6% ThO_2 .

Монацит в США получают из дюновых песков вблизи Джаксонвилля, Флорида, в штатах Калифорния, Колорадо, Орегон и Вашингтон, а также из золотоносного песка в Центральном Айдахо. Содержание диоксида тория в тайванском монаците колеблется от 4,21 до 6,79%. На Украине монацит добывают из титано-циркониевых россыпей (месторождения на юге Донецкой области).



Рис.3. «Чёрные пески» на пляже г.Мариуполя (Украина).

В России активная добыча ториевых руд началась после окончания 2-ой Мировой войны. В августе 1946 года Л.П. Берия направил И.В. Сталину письмо с представлением на утверждение проекта постановления СМ СССР об организации в Министерстве цветной металлургии Второго главного управления. Задачей этого управления было руководство предприятиями по добыче ториевых руд, получению окиси тория и металлического тория для наработки ^{233}U в специальных ядерных реакторах. Проект предусматривал выплавку 70 тонн металлического тория к середине 1949 года и производство солей тория около 130 тонн в год.



Рис.4. Монацитовый песок.

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 29 энергоблоков России и 40 энергоблоков бывших стран СЭВ.

На складах предприятия ГУ "Уралмонацит" в 12 км к северо-востоку от г. Красноуфимска (Свердловская область) близ станции Зюря у же почти 50 лет хранится 82000 тонн монацитового концентрата. Объект имеет гордое имя "Каменный пояс". Монацитовый песок собирался на месторождениях России, Монголии, Китая и Вьетнама. Первоначально его предполагалось использовать для нужд атомной промышленности, но выбор уран-плутониевого цикла привел к утрате интереса к монацитам, как к источнику ториевого сырья. 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%).

После распада СССР Россия потеряла многие сырьевые источники получения РЗЭ, а также и часть предприятий, на которых это сырье перерабатывалось. Поэтому в 1997 г. Правительство Свердловской области - собственник монацитового концентрата, совместно с Минатомом России - основной производитель РЗЭ в бывшем СССР, приняли решение о создании комплекса по переработке монацитового концентрата. С целью реализации этого проекта создано ОАО "Урал-Евро", головное предприятие по проекту в целом - ФГУП "НИКИЭТ". Предполагается, что предприятие переработает монацитовый песок, выделит и разделит редкоземельные элементы, начнёт производство наукоёмкой продукции с участием РЗЭ, а также произведёт ториевое топливо для АЭС. Переработка запасов монацитого песка продлится 20 лет.

Технология производства в Красноуфимске предусматривает вскрытие монацитового концентрата, отделение радиоактивных элементов тория и урана, а также получение суммарного дезактивированного редкоземельного концентрата и реабилитация территории, где располагались склады с концентратом. В Заречном будет создан производственный цикл, включающий разделение и получение высокочистых индивидуальных редкоземельных элементов и выпуск на их основе высокотехнологичной товарной продукции

Хранилища монацитового концентрата, расположенные в Красноуфимском районе, будут накрыты металлическими ангарами, вокруг планируется возвести бетонный забор, а по всему периметру установить систему сигнализации, видеонаблюдение и контрольно-пропускные пункты.

В 2006 г. из 19 хранилищ монацитового концентрата два были накрыты металлическими ангарами, еще четыре склада, находившиеся в наиболее аварийном состоянии, получили дополнительную защиту в 2007 году.

1.2 Переработка ториевой руды

На пляжных месторождениях монацитовый песок перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым. В состав песков кроме монацита, входят такие минералы, как циркон, ильменит, касситерит и др.

Поэтому первая стадия производства тория – получение чистого монацитового концентрата. Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Магнитная сепарация приводит к разделению монацитового песка на три фракции: сильномагнитную — ильменит, слабомагнитную — монацит и немагнитную — циркон, кварцевый песок, рутил и гранат. Полученный концентрат содержит 95...98% монацита. Он и является промышленным сырьем для производства металлического тория, его диоксида и других соединений.

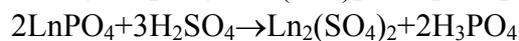
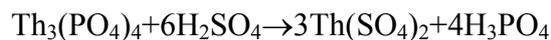
Отметим, что многочисленные сложности ториевого производства усугубляются необходимостью надежной радиационной защиты.

Анализ содержания тория в исходных и конечных продуктах проводят методом флюоресцентной рентгеновской спектроскопии или спектральным анализом порошков с применением дуги постоянного тока. Торий в монаците иногда определяют метилоксалатом и тетрахлорфталевой кислотой.

1.3 Вскрытие ториевых руд

Монацитовый концентрат вскрывают кислотным или щелочным способом. Выбор способа определяется тем, что чистый монацит легко растворяется при обработке горячей концентрированной H_2SO_4 , тогда как руды, в состав которых входят более устойчивые минералы, приходится подвергать сплавлению с КОН.

Кислотный способ. Для вскрытия минерала в промышленных условиях, монацитовый концентрат обрабатывают горячей (температура $200^\circ C$) концентрированной серной кислотой (иногда – с добавкой плавиковой кислоты)



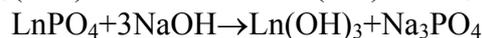
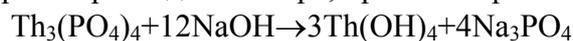
В результате получается экстракт, свободный от фосфата. Продукты сульфатизации растворяют в воде. При этом в раствор переходят растворимые в воде сульфаты тория, урана и редких земель растворимы в воде. Полученную пасту нейтрализуют и затем обрабатывают соляной кислотой. Отделение сопутствующих элементов основано на различной растворимости полученных хлоридов. Иногда используют экстракцию трибутилфосфатом, позволяющую более тонко отделить примеси.

Замечание. При разложении монацита серной кислотой избыток ее полностью не отгоняют, так как сульфат тория значительно легче растворим в смеси свободных кислот, серной и фосфорной, чем в растворе с малым содержанием кислоты; кроме того, при соответствующем разбавлении водой из последнего могут выделиться в осадок фосфаты тория.

Щелочное вскрытие. При вскрытии щелочным способом проводится сплавление монацита с едким натром ($300-400^\circ C$), карбонатом натрия ($800-900^\circ C$) или известью ($1000^\circ C$) при высокой температуре.

Замечание. Сплавление с бикарбонатами щелочных металлов в случае монацита неудобно, так как полное его разложение достигается лишь после многократного повторения операции.

Плавы выщелачивают содой, содержащей ионы фтора. Возможна и обработка при повышенной температуре концентрированным раствором едкого натра, при этом протекают следующие реакции:



В случае щелочного вскрытия ценнейшие компоненты монацита остаются в осадке в виде твердых гидроокисей, которые затем превращают в растворимые соединения. Продукты вскрытия обрабатывают водой для удаления соединений фосфора.

Однократное сплавление обеспечивает почти полное разложение таких минералов, как монацит, циркон, касситерит, ильменит и бетафит.

Кроме описанных разработаны способы хлорирования монацита, восстановления фосфатов в электродуговой печи коксом в смеси с известью и полевым шпатом, сплавления с фторосиликатами, экстракция тория окисью мезитила (применима к разнообразным типам руд, как, например, монацит, торианит, торит, эвксенит и эшенит), выделение тория из монацита гидролизом мочевины в присутствии муравьиной кислоты, выделение тория из монацита и ураноторианита методом распределительной хроматографии на целлюлозе и др.

Для выделения тория из монацита, при получении чистых соединений тория рекомендуют проводить несколько последовательных осадений теплым раствором тиосульфата натрия с окончательным выделением тория в виде оксалата.

1.4 Отделение тория

Выделение тория из руд и минералов чрезвычайно затруднено, поскольку монацит содержит элементы, по свойствам близкие к торью, – редкоземельные металлы, уран и др. Поэтому после окончания стадии вскрытия основной задачей является отделение тория от редкоземельных элементов. Для этой цели используют различные растворимости гидроксидов и некоторых солей тория и редкоземельных элементов, экстракционные и ионообменные методы.

При нейтрализации кислых растворов, содержащих торий и лантаноиды, первый полностью осаждается в интервале рН от 3,5 до 5,5, а последние – в интервале рН от 6,2 до 8,2. Растворение смешанных гидроксидов кислотой также происходит последовательно при достижении в растворе вышеуказанных значений рН. Аналогичная картина получается при осаждении фосфатов тория и редкоземельных элементов или их растворении в кислоте. Фосфат тория из сернокислых растворов осаждается при достижении рН около единицы, а фосфаты редкоземельных элементов в интервале рН от 2,3 до 4,5. Метод нейтрализации кислого раствора после кислотного вскрытия руды или кислотного растворения осадка после щелочного вскрытия руды позволяет получить концентрат тория, содержащий некоторое количество редкоземельных элементов, урана, железа, титана, кремния, фосфора и хлора, и концентрат редкоземельных элементов. Концентрат растворяют в кислоте, после чего проводят экстракционное отделение чистого тория.

Концентрирование тория можно осуществлять осаждением тория в виде сульфата или оксалата. Гидроксида 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.

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

Концентрирование тория с помощью щавелевой кислоты осуществляется растворением 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. При определенных условиях торий из органического растворителя перетягивается в водный раствор азотной кислоты, а уран остается в органической фазе.

В качестве экстрагентов могут применяться также метилизобутилкетоны, пентаэфир, оксид мезитила, моно- и диэтилфосфаты, β -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 в бензоле при рН=1 и выше количественно экстрагирует торий, при этом актиний и редкоземельные элементы 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. Вместо ТТА можно использовать 1-(3,4-дихлорфенил)-4,4,5,6,6,6-гексафторгександиол-1,3, комплекс которого с торием растворим значительно лучше комплекса тория с ТТА.

Для отделения тория от редкоземельных элементов может быть использована экстракция тория оксидом мезитила из солянокислого раствора, насыщенного нитратом алюминия.

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, молочные кислоты, $NaHSO_4$, фторид, карбонат.

Торий легко отделить от урана, нептуния, плутония (но не Pu^{III}), протактиния и других металлов, образующих устойчивые комплексы с соляной кислотой, фильтрованием через анионит, на котором торий не задерживается, так как не образует с HCl устойчивого комплекса. Следует подчеркнуть, что цирконий в

отличие от тория даёт анионный комплекс и адсорбируется анионитом. Этот метод не пригоден для определения от редкоземельных элементов и актиноидных элементов в степени окисления +3.

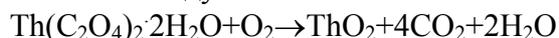
С азотной кислотой торий образует анионные комплексы, поэтому из достаточно концентрированных растворов азотной кислоты он адсорбируется на анионите и может быть отделён от щёлочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, актиния, циркония и даже урана. Отделение от последнего происходит при нагревании колонки. Элюирование урана ведётся 4 М HNO₃, а тория – водой.

Замечание. При анализе монацитов торий десорбируют с целлюлозной колонки эфиром, содержащим 12,5% (по объёму) HNO₃.

1.5 Получение соединений тория

Технологически наиболее важными для использования в качестве ядерного горючего или для его получения, в частности для получения металлического тория, являются двуокись тория, тетрафторид и тетрахлорид тория.

Диоксид ThO₂ образуется при сгорании металла на воздухе, при прокаливании гидроксида, а также некоторых солей – нитрата, карбоната. Это исключительно высокоплавкое соединение – т. пл. 3350° С, т. кип. 4400° С; реагирует с оксидами металлов при 600–800° С, образуя двойные оксиды (тораты), например, K₂ThO₃, BaThO₃, ThTi₂O₆. ThO₂ устойчив к действию кислот и восстановителей. Обычно двуокись тория получают из оксалата его прокаливанием на воздухе:

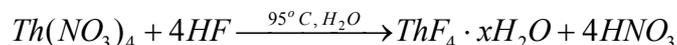
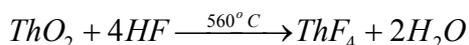


Гидроксид Th(OH)₄ получают взаимодействием солей тория с растворами щелочей. Аморфное вещество; устойчиво при 260–450° С, выше 470° С превращается в ThO₂.

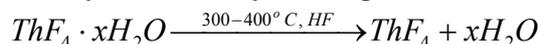
Для практики наиболее важны фторид ThF₄ и иодид ThI₄. Первый используют для получения тория электролизом и для расплавления его в азотной кислоте: чистый торий в чистой HNO₃ не растворяется, необходима добавка фторида. Тетраиодид же используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90°С это соединение способно к термической диссоциации:



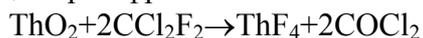
Тетрафторид тория получают фторированием диоксида тория фтористым водородом при 500°С или прямым осаждением фторида тория из раствора нитрата тория 70%-ной плавиковой кислотой при нагревании:



Из гидрата фторида тория безводную соль получают прокаливанием:

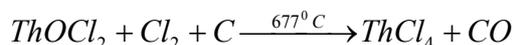
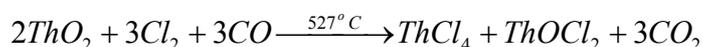


Возможно фторирование диоксида тория фреоном-12:

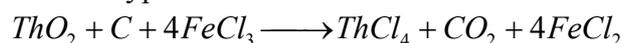


Тетрафторид ThF₄ имеет т. пл. 1100° С, т. кип. 1650° С, растворим в воде, образует кристаллогидраты.

Тетрахлорид тория получают хлорированием оксалата хлором или четырёххлористым углеродом в присутствии угля. Реакция протекает по схеме:



Хлорирование диоксида тория, смешанной с углём, при 800°С в присутствии FeCl₃ ведётся в расплавленной смеси NaCl и KCl. Процесс протекает по уравнениям:



Процесс может идти при 900°С без катализатора FeCl₃, но в этом случае необходимо применять углерод с высокой реакционной способностью.

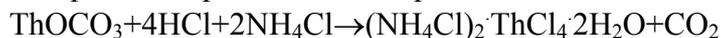
Тетрахлорид ThCl₄ имеет т. пл. 770° С, т. кип. 921° С, растворим в воде, низших спиртах, эфирах, ацетоне, бензоле. Образует гидраты с 2, 4, 7 и 12 молекулами воды.

Тетрабромид ThBr₄ имеет т. пл. 679° С, т. кип. 857° С, образует гидраты с 7, 8, 10 и 12 молекулами воды, а также сольваты с аммиаком и аминами.

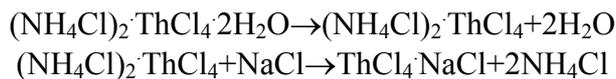
Тетраиодид ThI₄ имеет т. пл. 566° С, т. кип. 837° С, хорошо растворим в воде с образованием гидратов, при нагревании и действии света разлагается с выделением I₂.

Для получения металлического тория используют двойной хлорид тория и натрия, который получают по следующей схеме. Сначала осаждают карбонатом натрия оксикарбонат тория ThOCO₃, который

растворяют в избытке 37%-ной соляной кислоты; затем раствор упаривают в присутствии хлористого аммония для предотвращения гидролиза. Процесс идёт по реакции:



Полученную двойную соль смешивают с NaCl и затем обезвоживают нагреванием до 260° С в атмосфере хлористого водорода:



При нагревании тория в атмосфере водорода при 400–600 °С образуется гидрид ThH₂. Темно-серые кристаллы, быстро разлагающиеся при действии влаги воздуха с образованием диоксида.

Монокарбид ThC получают взаимодействием металлического тория со стехиометрическим количеством углерода, его т. пл. 2625° С. Дикарбид ThC₂ получают взаимодействием металлического тория с избытком углерода или восстановлением ThO₂ углеродом при 1500° С. Его т. пл. 2655° С, т. кип. 5000° С, разлагается водой и разбавленными кислотами с образованием углеводородов, на воздухе окисляется при 600–700° С до ThO₂.

1.6 Получение металлического тория

Торий высокой чистоты получают восстановлением диоксида, тетрафторида или тетрахлорида тория металлическим кальцием, тетрахлорида – магнием или амальгамой натрия при температурах 900-1000°С, а также электролизом тетрафторида в расплаве KCl-NaCl или электролизом двойной соли NaCl·ThCl₄.

Металл получается в виде порошка. Превращение порошка в компактный металл проводится спеканием его после обезгаживания при 1300°С под давлением 3,5 т/см² в атмосфере аргона. Иногда ториевый порошок спекают в вакууме при 1100...1350°С.

Ещё более чистый торий может быть получен разложением тетраиодида тория на накалённой вольфрамовой нити. При этом образуется пирофорный порошок, который под давлением 1,5 т/см² при 1450°С спрессовывается в компактный металл.