(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 950406 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 950406

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C22B 34/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.07.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.01.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.03.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **28.07.1993 PCT/AU1993/000381**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

31.07.1992 AU 3876 16.12.1992 AU 6401

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •RGC Mineral Sands Limited, Goulds Road, Narngulu Geraldton, W.A. 6530, Australia, AUSTRALIA, (AU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Aral, Halil, Australia, AUSTRALIA, (AU)
2 •Bruckard, Warren John, Australia, AUSTRALIA, (AU)
3 •Freeman, David Edward, Australia, AUSTRALIA, (AU)
4 •Grey, Ian Edward, Australia, AUSTRALIA, (AU)
5 •Houchin, Martin Richard, Australia, AUSTRALIA, (AU)
6 •McDonald, John Kenneth, Australia, AUSTRALIA, (AU)
7 •Sparrow, Graham Jeffrey, Australia, AUSTRALIA, (AU)
8 •Harris, Harold Robert, Australia, AUSTRALIA, (AU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Titaanipitoisten materiaalien käsittely

Behandling av titanhaltiga material

L3

Titaanipitoisten materiaalien käsittely - Behandling av titanhaltiga materialer

Keksintö liittyy menetelmään, jolla pyritään tehostamaan epäpuhtauksien, varsinkin, mutta ei yksinomaan radionuklidien, kuten uraanin ja toriumin ja niiden tytärradionuklidien, poistoa titaanipitoisista materiaaleista, ja se liittyy erityisesti sovellutusmuotoihin, joissa on kyse uraanin ja toriumin poistamisesta rapautuneesta eli "muuntuneesta" ilmeniitistä sekä ilmeniitistä valmistetuista tuotteista.

Ilmeniitti ($FeTiO_3$) ja rutiili (TiO_2) ovat tärkeimmät titaanimetallin ja titaanioksidin valmistamiseen soveltuvat mineraaliraaka-aineet, joilla on kaupallista merkitystä. Vaikkakin ilmeniitti ja rutiili esiintyvät luonnossa yhdessä lähes poikkeuksetta "mineraalihiekkojen" eli "raskaiden mineraalien" [zirkonin ($ZrSiO_4$) ja monatsiitin ((Ce, La, Th)PO_4) ohella] komponentteina, niin runsaimmin esiintyy tavallisesti ilmeniittiä. Ilmeniitin luonnollinen rapautuminen johtaa siihen, että ilmeniitissä alunperin ferrorautana (Fe^{2+}) esiintyvä rauta hapettuu ferriraudaksi (Fe^{3+}). Elektroneutraalisuuden ylläpitämiseksi on ilmeniittikidehilasta poistuttava tietty määrä hapettunutta rautaa. Tämä johtaa sellaisen rakenteen syntymiseen, jonka huokoisuus on lisääntynyt ja titaanipitoisuus kohonnut (rautapitoisuus pienentynyt). Tällaisia rapautuneita materiaaleja kutsutaan "muuntuneiksi" ilmeniiteiksi ja niiden TiO_2-pitoisuus voi ylittää 60 % stökiömetriseen (muuntumattomaan) ilmeniittiin verrattuna. Ilmeniitin rapautumisen eli muuntumisen jatkuessa huokoiseen rakenteeseen tunkeutuu usein epäpuhtauksia, kuten aluminosilikaatteja (savimineraaleja), erillisinä pieninä jyväsinä, jotka jäävät muuntuneen ilmeniitin huokosiin. Myös uraani ja torium näyttävät kykenevän tunkeutumaan ilmeniitin huokosiin tämän tapahtumasarjan edetessä.

Suurin osa maailman ilmeniittikaivannaisista menee maali- ja paperiteollisuudessa käytettävän titaanidioksidipigmenttien tuotantoon. Pigmenttilaatuluokkaista TiO_2:ta on valmistettu perinteisesti saattamalla ilmeniitti reagoimaan väkevän rikkihapon kanssa ja suorittamalla sitten TiO_2-pigmentin valmistamiseen kuuluvat vaiheet - tätä menetelmää kutsutaan sulfaattimenetelmäksi. Kyseinen menetelmä on kuitenkin käymässä ympäristöllisistä syistä yhä haitallisemmaksi, koska siinä muodostuu suuria määriä happamia nestemäisiä jätteitä. Vaihtoehtoiseen menetelmään - niin kutsuttuun kloridimenetelmään - liittyy reaktio kloorin kanssa haihtuvan titaanitetrakloridin muodostamiseksi ja tämän hapettaminen myöhemmässä vaiheessa TiO_2:ksi. Päinvastoin kuin sulfaattimenetelmässä on asianlaita, kyetään kloridimenetelmässä käyttämään raaka-aineita, kuten rutiilia, joiden TiO_2-pitoisuus on suuri ja joissa on vähän rautaa ja muita epäpuhtauksia.

Tästä syystä ovat ympäristöongelmat kloridimenetelmässä vähäisemmät ja siitä onkin tullut edullinen menetelmä TiO_2-pigmentin valmistamiseksi. Kun lisäksi sulfaattimenetelmällä kyetään valmistamaan ainoastaan TiO_2-pigmenttejä, niin kloridimenetelmällä voidaan valmistaa sekä titaanimetallia että TiO_2-pigmenttejä. Luonnon rutiilivarannot eivät riitä tyydyttämään kloridimenetelmän maailmanlaajuista tarvetta. On siten entistä suurempaa tarvetta muuntaa näitä runsaampana esiintyviä ilmeniittejä ja muuntuneita ilmeniittejä synteettiseksi rutiiliksi (tämä sisältää yli 90 % TiO_2:ta). On kehitetty useita erilaisia menetelmiä ilmeniitin jalostamiseksi synteettiseksi rutiiliksi (SR) ja kaupallisesti suosituin menetelmä on Becherin menetelmä.

Becherin menetelmään liittyy ilmeniitissä (edullisesti muuntuneessa ilmeniitissä) olevan raudan pelkistäminen metalliseksi raudaksi pelkistysuunissa korkeissa lämpötiloissa niin kutsutun pelkistyneen ilmeniitin aikaansaamiseksi ja metallisen raudan hapettaminen sitten ilmasti-

messa hienojakoisen rautaoksidin aikaansaamiseksi, joka voidaan erottaa fysikaalisesti synteettisen rutiilin muodostavista karkeajakeisista titaanipitoisista rakeista. Tuotetta käsitellään tavallisesti uuttamalla sitä laimealla hapolla. Uuniin voidaan lisätä rikkiä epäpuhtauksina esiintyvän mangaanin ja jäljellä olevan raudan poistamiseksi muodostamalla näistä sulfideja, jotka poistuvat happouutossa. Näin valmistettu synteettinen rutiili sisältää tyypillisesti >90 % TiO_2:ta.

Markkinoidaanpa ilmeniittiä jalostamattomana mineraalina tai sitten jalostusarvoltaan korkeampana synteettisenä rutiilina, on valmistajien yhä enenevässä määrin noudatettava tuotteidensa radioaktiivisten alkuaineiden uraanin ja toriumin pitoisuuksista annettuja tiukempia ohjearvoja. Becherin menetelmä synteettiseen rutiiliin valmistamiseksi ei merkittävästi vähennä tuotteen uraani- ja toriumpitoisuuksia, joten on yhä suurempaa tarvetta kehittää menetelmä uraanin ja toriumin poistamiseksi ilmeniitistä ja muista titaanipitoisista materiaaleista (esimerkiksi synteettisestä rutiilista).

Ilmeniittikonsentraatit sisältävät usein pieniä määriä toriumia, koska niissä esiintyy usein monatsiittikontaminaatiota. Tämän keksinnön tarkoituksena ei ole poistaa makroskooppisia monatsiittirakeita titaanipitoisista materiaaleista vaan pikemminkin poistaa ilmeniittirakeisiin rapautumisessa alunperin joutunutta mikroskooppista uraania ja toriumia.

Australialaisissa patenttijulkaisuissa 14 980/92 ja 14 981/92 on aikaisemmin kuvattu, että uraani voidaan poistaa titaanipitoisesta materiaalista käsittelemällä tätä liukoista fluoridia sisältävällä hapolla ja torium käsittelemällä tätä emäksellä ja sitten hapolla. Vaikkakin näiden käsittelyjen on havaittu todellakin poistavan uraania ja toriumia titaanipitoisesta materiaalista, on tässä keksin-

nössä tehty se havainto, että materiaalin radioaktiivisuus ei pienene torium- ja uraanipitoisuuden pienenemisen perusteella odotettavissa olevassa määrin. Lisätutkimukset ovat osoittaneet, että näin käy siitä syystä, että aikaisemmat käsittelyt ovat poistaneet pääasiassa uraani- ja toriumemäisotooppeja eikä tytärradionuklideja poistu samassa määrin. Tämä havainto on yllättävä, koska havaittu ero käyttäytymisessä on päinvastainen kuin mitä on yleensä havaittu muilla aloilla olevien radioaktiivisten materiaalien uuttokäsittelyissä, joissa tytärradionuklidit poistuvat tavallisesti yhtä hyvin tai helpommin kuin emäradionuklidit. Olemme tarkemmin sanottuna tehneet sen havainnon, että ^{232}Th-sarjan kyseessä ollessa mitään tytärradionuklideista ei saada poistumaan samassa määrin kuin ^{232}Th-emänuklidia. Tämä havainto viittaa siihen, että ^{232}Th:n muututtua välittömäksi tytärnuklidikseen ^{228}Ra, tai tämän muuttumisen johdosta, tapahtuu ilmiö, jonka vaikutuksesta ^{228}Ra:n ja sen kaikkien tytärradionuklidien, ^{228}Th mukaan lukien, poistettavuus edellä olevissa patenttihakemusjulkaisuissa kuvatulla menetelmällä pienenee ^{232}Th-emänuklidin poistettavuuteen verrattuna. Tämän johtopäätöksen varmistaa se havainto, että kun edellä olevaa menetelmää käytetään muuntuneen ilmeniitin käsittelyyn, niin ^{228}Th-isotoopin havaitaan usein olevan tasapainossa ^{228}Ra:n mutta ei ^{232}Th:n kanssa. Jos ^{228}Th- ja ^{232}Th-isotoopit olisivat samassa fysikaalisessa ympäristössä, niin ne käyttäytyisivät samalla tavoin niitä kemiallisesti käsiteltäessä.

Tämän keksinnön edullisen ensimmäisen kohteen mukaisesti on tehty se hämmästyttävä havainto, että titaanipitoista materiaalia voidaan käsitellä kuumentamalla, millä on se vaikutus, että radionuklidien ja/tai vähintään yhden tytärradionuklidin poistettavuus myöhemmillä poistomenetelmillä niin australialaisissa patenttihakemusjulkaisuissa 14 980/92 ja 14 981/92 kuvatuilla menetelmillä kuin joillakin muilla menetelmillä paranee. Emäisotoopin, esimerkiksi toriumin hajoamissarjassa olevan ^{232}Th:n, ja sen tytärradionuklidien, esimerkiksi ^{228}Ra:n ja ^{228}Th:n, poistettavuudet myöhemmissä

toriumin ja/tai uraanin poistomenetelmissä tulevat edullisesti olennaisesti samansuuruisiksi.

Tästä syystä tämän keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisesti siitä saadaan käyttöön menetelmä, jolla on tarkoitus edistää radionuklidien poistamista titaanipitoisesta materiaalista ja joka käsittää vaiheen, jossa titaanipitoista materiaalia kuumennetaan siinä määrin, että ainakin yhden tytärradionuklidin poistettavuus myöhemmissä vaiheissa paranee. Radionuklidit voivat olla torium ja/tai uraani ja/tai yksi tai useampi niiden tytärradionuklideista.

Kuumennuslämpötila on edullisesti yli 500 °C. Onkin havaittu, että ensimmäisellä lämpötila-alueella, esimerkiksi 500 °C:n ja 1000 °C:n välillä, tytärradionuklidit (esimerkiksi ^{228}Th) poistuvat paremmin mutta emäradionuklidia (esimerkiksi ^{232}Th:a) poistuu vähemmän. Toisella lämpötila-alueella, esimerkiksi 1000 °C:n ja 1300 °C:n välillä, ja erityisesti 1200 °C:ssa tai tämän yläpuolella, emä- ja tytärradionuklidien poistuma paranee ja tämä tapahtuu yhtä suurina määrinä, kun taas vielä korkeammissa lämpötiloissa, esimerkiksi 1400 °C:ssa, on kokonaispoistuma suuri ja emä- ja tytärradionuklideja poistuu edelleen samassa määrin, minkä johdosta radioaktiivisuus saadaan pienentymään hyvin.

Kuumennusvaihe voidaan optimoida joko kemiallisia tai fysikaalisia poistomenetelmiä varten ja sitä voidaan käyttää joko hapettavassa tai pelkistävässä atmosfäärissä tai näiden molempien yhdistelmässä missä tahansa asiaankuuluvassa uunissa, polttouunissa tai reaktorissa. On huomattava, että optimaaliset kuumennusolosuhteet ovat riippuvaiset myöhemmässä poistovaiheessa käytettävästä menetelmästä.

Australialaisissa patenttihakemusjulkaisuissa 14 980/92 ja 14 981/92 kuvattujen menetelmien on havaittu poistavan uraania ja/tai toriumia paremmin ilmeniitistä kuin Becherin menetelmällä valmistetusta synteettisestä rutiilista. Tässä

keksinnössä on myös tehty se havainto, että tämän keksinnön ensimmäisen kohteen mukaan tehty ilmeniitin kuumennuskäsittely ennen Becherin menetelmän käyttöä lisää myös synteettisessä rutiilituotteessa olevan uraanin ja toriumin uutettavuutta myöhemmässä vaiheessa.

Tässä keksinnössä on lisäksi tehty se havainto, että synteettisen rutiilin kuumennuskäsittely Becherin menetelmän käytön jälkeen lisää myös uraanin ja toriumin uutettavuutta myöhempänä olevissa uuttovaiheissa.

Toriumin havaittiin muuntuneissa ilmeniittirakeissa ennen kuumennuskäsittelyä olevan erittäin hienojakoisesti jakautuneena (pyyhkäisyelektronimikroskopian erotuskyvyn alapuolella). Kun titaanipitoista materiaalia oli käsitelty kuumentamalla sitä tämän keksinnön ensimmäisen kohteen mukaan niin, että sen lämpötila kohotettiin noin 1200 °C:een tai tätä korkeammalle, kyettiin titaanipitoisten rakeiden pinnalla ja pinnan alla tunnistamaan runsaasti toriumia sisältäviä faaseja, jotka olivat kooltaan jopa useiden mikrometrien suuruisia. Toriumin aggregoituminen ja konsentroituminen erillisiin faaseihin, minkä on havaittu tapahtuvan sekä ilmeniitin että synteettisen rutiilin kyseessä ollessa, voi tehdä mahdolliseksi sen, että toriumin suhteen rikastunut faasi on erotettavissa fysikaalisesti (sekä kemiallisesti) titaanin suhteen rikastuneista faaseista myöhemmin käytettävällä asianmukaisella menetelmällä, esimerkiksi hienontamisella. Toriumin suhteen rikastuneen faasin optimaaliseen erottumiseen tarvittavat lämpötilat ovat kuitenkin korkeammat kuin ne lämpötilat, joita tarvitaan ^{232}Th:n ja sen tytärnuklidien tekemiseen yhtä herkiksi kemiallisten erotusmenetelmien, esimerkiksi uuton, käytölle.

Tämän keksinnön toisen kohteen mukaisesti voidaan titaanipitoista materiaalia esikäsitellä niin, että käsittely saa aikaan radionuklidien ja/tai niiden yhden tai useamman tytärradionuklidin aggregoitumisen tai konsentroitumisen

tunnistettavissa oleviin kerääntymiin tai faaseihin, minkä avulla radionuklidit ja tytärradionuklidit saadaan erottumaan tästä materiaalista käsittelyn myöhemmissä vaiheissa entistä tehokkaammin.

Tämän keksinnön toisen kohteen mukaisesti siitä saadaan käyttöön menetelmä, jonka tarkoituksena on tehostaa radionuklidien ja/tai niiden yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamista titaanipitoisista materiaaleista, joka menetelmä käsittää vaiheen, jossa titaanipitoista materiaalia käsitellään siten, että käsittely aiheuttaa radionuklidien ja/tai niiden yhden tai useamman tytärradionuklidin aggregoitumisen tai konsentroitumisen sellaisessa määrin, että tämä parantaa ainakin yhden tytärradionuklidin poistettavuutta myöhemmässä vaiheessa. Radionuklidit voivat olla torium ja/tai uraani ja/tai yksi tai useampi niiden tytärradionuklideista.

Käsittely sisältää edullisesti kuumennuskäsittelyn. Tällainen kuumennuskäsittely voidaan suorittaa hapettavassa atmosfäärissä tai pelkistävässä atmosfäärissä tai ensin hapettavassa atmosfäärissä ja sitten pelkistävässä atmosfäärissä tai ensin pelkistävässä atmosfäärissä ja sitten hapettavassa atmosfäärissä. Käsittely sisältää lisäksi edullisesti sen, että titaanipitoinen materiaali saatetaan kosketukseen yhden tai useamman reagenssin kanssa, jotka on valittu siten, että ne mainitun kuumennuskäsittelyn johdosta muodostavat faasin, joka faasi dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pintoihin ja radionuklidit ja mainitut yksi tai useampi tytärradionuklidi kerääntyvät faasiin.

Tämän(Näiden) reagenss(ie)n arvellaan vaikuttavan siten, että ne muodostavat mainitussa faasissa mediumin, johon torium ja/tai uraani aggregoituvat tai konsentroituvat aikaisempaa tehokkaammin, minkä avulla torium ja/tai uraani ja/tai näiden tytärradionuklidit erottuvat myöhemmissä uuttovaiheissa entistä tehokkaammin. Ne myös hyvin usein

alentavat sitä kuumennuslämpötilaa, joka tarvitaan tietynsuuruisen radionuklidien poistuman aikaansaamiseksi.

Tämän keksinnön kolmannessa kohteessa saadaan käyttöön menetelmä, joka on tarkoitettu tehostamaan radionuklidien, kuten esimerkiksi uraanin ja toriumin ja/tai yhden tai useamman niiden tytärradionuklidin, poistamista titaanipitoisesta materiaalista ja joka käsittää sen, että titaanipitoinen materiaali saatetaan kosketukseen yhden tai useamman reagenssin kanssa korkeassa lämpötilassa, joka on valittu niin, että titaanipitoisessa materiaalissa olevan ainakin yhden tytärradionuklidin herkkyys käsittelylle lisääntyy, ja reagenssi(t) on valittu siten, että se(ne) muodosta(v)a(t) mainitussa korkeassa lämpötilassa faasin, joka dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pintoihin ja johon nämä radionuklidit ja mainittu yksi tai useampi tytärradionuklidi kerääntyvät.

Käyttökelpoinen piirre on se, että edellä mainittuun faasiin, johon radionuklidit kerääntyvät, voi kerääntyä muita epäpuhtauksia, kuten piitä/silikaa, alumiinia/alumiinioksidia, mangaania ja jäljellä olevaa rautaa, jotka voidaan poistaa radionuklidien mukana faasia liuotettaessa.

Neljännessä kohteessa tästä keksinnöstä saadaan käyttöön menetelmä, jonka tarkoituksena on edistää yhden tai useamman epäpuhtauden poistamista titaanipitoisesta materiaalista ja joka käsittää sen, että titaanipitoinen materiaali saatetaan kosketukseen yhden tai useamman reagenssin kanssa korkeassa lämpötilassa ja reagenssi(t) on valittu siten, että se(ne) muodosta(v)a(t) mainitussa korkeassa lämpötilassa faasin, joka dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pintoihin ja johon epäpuhtaus(det) kerääntyy(vät). Epäpuhtaudet voivat sisältää yhtä tai useampaa materiaaleista, joita ovat pii ja/tai piioksidi, alumiini ja/tai alumiinioksidi, mangaani ja jäljellä oleva rauta.

Tämän keksinnön toisessa, kolmannessa ja neljännessä kohteessa reagenssi tai reagenssit sisältävät edullisesti amorfista materiaalia muodostavia reagensseja, kuten boraatteja, fluorideja, fosfaatteja ja silikaatteja. Amorfista materiaalia muodostava reagenssi tarkoittaa yhdistettä, joka korkeassa lämpötilassa transformoituu amorfiseen, toisin sanoen ei-kiteiseen, faasiin, joka muodostuu tavallisesti happea sisältävästä kolmiulotteisesta atomien verkostosta. Amorfista materiaalia muodostavat reagenssit voidaan lisätä yksittäin tai kahden tai useamman yhdisteen yhdistelmänä tai seoksena. Lisäksi amorfista materiaalia muodostavien reagenssien mukana voidaan lisätä reagensseja, kuten alkali-ja maa-alkalimetalliyhdisteitä, jotka toimivat amorfisen materiaalin muodostumista modifioivina aineina, toisin sanoen edellä mainitun verkkoutuneen faasin modifikaattoreina. Amorfisen materiaalin modifikaattorit voidaan lisätä esimerkiksi oksidi-, karbonaatti-, hydroksidi-, fluoridi-, nitraatti- tai sulfaattiyhdisteenä. Lisätyt amorfista materiaalia muodostavat reagenssit ja amorfista materiaalia modifioivat yhdisteet voivat olla luonnossa esiintyviä mineraaleja, esimerkiksi booraksi, uleksiitti, kolemaniitti tai fluoriitti, tai ne voivat olla kemiallisesti syntetoituja yhdisteitä.

Alkali- ja maa-alkalimetalliboraatit ja edullisemmin natrium- ja kalsiumboraatit ja kalsiumnatriumboraatit kuuluvat erityisen tehokkaisiin amorfista materiaalia muodostaviin reagensseihin tämän keksinnön toista ja kolmatta kohdetta varten siinä mielessä, että niillä saavutetaan optimaalinen radionuklidien ja tytärradionuklidien kerääntyminen amorfiseen faasiin. Esimerkkejä näistä boraateista ovat $Ca_2B_6O_{11}$, $NaCaB_5O_9$ ja $Na_2B_4O_7$, joita edustavat mineraalit kolemaniitti $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\ H_2O$, uleksiitti $NaCaB_5O_9 \cdot 8\ H_2O$ ja booraksi $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna. Erityisen edullisia ovat kalsiumboraatit. Tehokas amorfista materiaalia modifioiva aine näiden boraattien yhteydessä on fluoriitti (kalsiumfluoridi).

Sopiva korkea lämpötila, jonka vaikutuksesta materiaali saadaan radionuklideja tyydyttävästi tai tätä paremmin kerääväksi, on alueella 900 - 1200 °C, ja sen optimialue on 1050 - 1200 °C.

Kussakin tämän keksinnön neljässä kohteessa voi titaanipitoinen materiaali olla ilmeniitti, muuntunut ilmeniitti, pelkistetty ilmeniitti tai synteettinen rutiili.

Se(Niitä) tytärradionuklidi(eja), jonka(iden) herkkyyttä käsittelylle parannetaan, on(vat) edullisesti ^{228}Th ja ^{228}Ra.

Keksintö sisältää edullisesti vielä vaiheen, jossa radionuklidi(t) erotetaan titaanipitoisesta materiaalista.

Menetelmä voi missä tahansa kohteessaan lisäksi sisältää sen, että titaanipitoista materiaalia käsitellään toisen tai kummankin australialaisista patenttihakemusjulkaisuista 14 980/92 ja 14 981/92 mukaisella tavalla, toisin sanoen materiaalia uutetaan fluoridia sisältävällä hapolla tai sitä käsitellään ensin emäsliuoksella ja uutetaan sitten hapolla, tai käsitellään pelkästään hapolla tai hapoilla. Esimerkiksi happouutto voi vaikuttaa siten, että se liuottaa radionuklideja ja tytärradionuklideja keränneen faasin ja että viimeksi mainittu faasi saadaan sen avulla poistettua titaanipitoisesta materiaalista. Edellä mainittu(ut) reagenssi(t) voidaan tämän vuoksi valita muun muassa ottaen huomioon niiden liukoisuus happoon, missä suhteessa boraatit ovat edullinen vaihtoehto. Tehokas tähän tarkoitukseen soveltuva happo on suolahappo, esimerkiksi noin 1-molaarisena käytettynä, mutta käytännön syistä voi rikkihappo olla edullista. Jos ensimmäiseen uuttoon käytetään rikkihappoa, voi kuitenkin radium (^{228}Ra)-tytärradionuklidin uuttamiseksi olla tarpeellista käyttää esimerkiksi toista uuttoa suolahapolla, jota käytetään edullisesti pesun jälkeen. Kun suolahappoa käytetään tähän tarkoitukseen toisena uuttoliuoksena eikä ensimmäisenä uuttoliuoksena, niin radium

voidaan poistaa ja suolahappo palauttaa kiertoon. Happouutto voidaan suorittaa liuoksessa, jota on täydennetty fluoridilla, joka voi olla peräisin edullisesti alkuperäisessä reagenssiseoksessa olevasta fluoridireagenssista. Tehokkaita fluoridireagensseja tähän tarkoitukseen ovat NaF ja CaF_2.

Uutettu kiintoainesjäännös voidaan sitten radionuklidien suhteen rikastuneen faasin poistamiseksi pestä millä tahansa tavanomaisella keinolla, kuten suodattamalla tai dekantoimalla. Tämän jälkeen voidaan suorittaa kuivatus tai hehkutus.

Erityisen edullinen käyttösovellutus, jossa tämän keksinnön edellä kuvattuja kohteita on sovellettu, voi olla synteettisen rutiilin (SR) valmistus ilmeniitistä raudan pelkistämiseen perustuvalla menetelmällä, kuten Becherin menetelmällä. Kuten jo edellä mainittiin, rautaoksidit pelkistetään tässä menetelmässä suurimmaksi osaksi metalliseksi raudaksi pelkistävässä atmosfäärissä uunissa alueella 900 - 1200 °C olevassa lämpötilassa niin kutsutun pelkistyneen ilmeniitin aikaansaamiseksi. Uuniin syötetään myös edellä mainittu(j)a reagenssia(eja), jo(t)ka muodosta(v)a(t) faasin, joka dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pintoihin ja johon radionuklidit ja yksi tai useampi tytärradionuklideista kerääntyvät. Jäähdytettyä pelkistettyä ilmeniittiä eli synteettistä rutiilia, jota saadaan lopputulokseksi vesipitoisessa liuoksessa suoritetusta raudan hapettamisesta ja rautaoksidin erottamisesta, uutetaan edellä kuvatulla tavalla hapolla toriumin poistamiseksi siitä. Osa radionuklideista voidaan myös poistaa vesipitoisessa liuoksessa suoritetun hapetusvaiheen aikana.

Tästä keksinnöstä saadaan edellisen tarkastelun perusteella käyttöön sen tietyssä nimenomaisessa kohteessa menetelmä rautaa sisältävän titaanipitoisen materiaalin, esimerkiksi malmin, kuten ilmeniitin, käsittelemiseksi pelkistämällä titaanipitoisessa materiaalissa oleva rauta suurimmaksi

osaksi metalliseksi raudaksi pelkistävässä atmosfäärissä uunissa, edullisesti pitkänomaisessa pyörivässä uunissa, minkä avulla saadaan niin kutsuttua pelkistettyä titaanipitoista materiaalia, joka menetelmä käsittää sen, että uuniin syötetään titaanipitoista materiaalia, pelkistintä, edullisesti rakeista hiilipitoista materiaalia, esimerkiksi hiiltä, ja yhtä tai useampaa edellä olevan tarkastelun mukaista reagenssia, joita ovat edullisesti yksi tai useampi amorfista materiaalia muodostava yhdiste, uuni pidetään korkeassa lämpötilassa, otetaan uunista sen poistoaukon kohdalta talteen pelkistettyä titaanipitoista materiaalia sisältävä seos, ja käsitellään pelkistettyä titaanipitoista materiaalia toriumin ja/tai uraanin ja/tai näiden yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamiseksi. Uunissa pidetty korkea lämpötila on edullisesti alueella 900 - 1200 °C, edullisimmin 1050 - 1200 °C.

Tämä menetelmä sisältää edullisesti yhden tai useamman Becherin menetelmän päävaiheista seuraavan esityksen mukaisesti:

1. Ilmeniittisyötteen sisältämien rautaoksidien pelkistys pyörivässä uunissa suurimmaksi osaksi metalliseksi raudaksi käyttäen lämmönlähteenä ja pelkistimenä hiiltä.

2. Pelkistysuunista poistettavan seoksen jäähdytys.

3. Pelkistetyn ilmeniitin ja ylimääräisen hiilen erottaminen fysikaalisesti kuivana.

4. Pelkistetyn ilmeniitin hapettamien vesipitoisessa liuoksessa (tästä käytetään nimitystä ilmastus) metallisen raudan muuttamiseksi rautaoksidipartikkeleiksi, jotka ovat TiO_2:n suhteen rikastetuista mineraalipartikkeleista erottuvia partikkeleita.

5. Fysikaalinen märkäerotus rautaoksidin poistamiseksi TiO_2:n suhteen rikastetuista mineraalipartikkeleista.

6. Vaihtoehtoinen happouuttovaihe jäljellä olevan raudan ja mangaanin poistamiseksi osittain.

7. Synteettisen rutiilituotteen pesu, vedenpoisto ja kuivaus.

Käsittely toriumin ja/tai uraanin ja/tai näiden yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamiseksi voidaan tehdä edullisesti vaiheen 4 jälkeen ja/tai sen aikana ja se voidaan suorittaa samanaikaisesti vaiheen 6 kanssa käyttämällä happouuttoa, jossa käytetään edullisesti suolahappoa, jonka konsentraatio on edullisesti vähintään 0,05 M, esimerkiksi 0,5 M. Kuten aiemmin on mainittu, voidaan ensimmäisen rikkihappouuton jälkeen käyttää suolahappouuttoa. Becherin menetelmässä käytetyssä tavanomaisessa happouutossa konsentraatio on noin 0,5-molaarinen ja happo on tyypillisesti H_2SO_4.

Käsittely toriumin ja/tai uraanin ja/tai näiden yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamiseksi voidaan tehdä vaihtoehtoisesti käyttämällä edellä olevan vaiheen 4 tilalla yksivaiheista happouuttoa metallisen raudan ja radionuklidien poistamiseksi. Tähän uuttoon on tässäkin tapauksessa edullista käyttää HCl:ää.

Toisessa sovellutuksessa ilmeniittiin lisätään edellä mainittujen reagenssien seosta, joka sisältää yhtä tai useampaa amorfisen materiaalin modifikaattoria, ja seosta kuumennetaan alueella 900 - 1200 °C olevassa lämpötilassa ennen käsittelyä menetelmällä, joka sisältää edellä olevan kuvauksen mukaiset Becherin menetelmän päävaiheet ja tämän jälkeen tehtävän uuton toriumin ja/tai uraanin ja/tai näiden yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamiseksi. Vaihtoehtoisesti voidaan kuumennettu ilmeniitti siihen lisättyine reagensseineen uuttaa toriumin ja/tai uraanin ja/tai näiden

yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamiseksi ennen kuin seosta käsitellään Becherin menetelmällä.

Torium ja/tai uraani ja/tai näiden yksi tai useampi tytärradionuklidi voidaan myös poistaa käsittelemällä Becherin menetelmällä saatua tavallista synteettisestä rutiilista (SR) muodostuvaa tuotetta. Tietyssä nimenomaisessa sovelluksessa SR-tuotteeseen lisätään seos, joka sisältää edellä mainitut reagenssit, mukaan lukien yhden tai useamman amorfista materiaalia muodostavaa yhdistettä ja mahdollisesti yhtä tai useampaa amorfisen materiaalin modifikaattoria, ja seosta kuumennetaan 900 - 1200 °C:ssa ennen tämän uuttamista, jonka tarkoituksena on poistaa torium ja/tai uraani ja/tai yksi tai useampi tytärradionuklideista.

Keksintöä selitetään ja kuvataan vielä seuraavien sitä rajoittamattomien esimerkkien avulla. Näissä esimerkeissä on Th_{RTGF}-arvo materiaalin ^{232}Th:n pitoisuus määritettynä röntgensädefluoresenssispektrometrialla (RTGF) kun taas Th_{γ}-arvo on ^{232}Th-arvo, joka on laskettu näytteessä olevan ^{228}Th:n γ-säde-spektrometrisestä määrityksestä olettaen, että ^{232}Th ja ^{228}Th ovat sekulaarisessa tasapainossa. Silloin kun nämä kaksi toriumisotooppia ovat tosiasiallisesti sekulaarisessa tasapainossa, niin Th_{RTGF}- ja Th_{γ}-arvot ovat samanlaiset. Kun Th_{RTGF}-arvo on huomattavan paljon Th_{γ}-arvoa pienempi, kuten on havaittu olevan asianlaita monissa esitetyissä esimerkeissä, merkitsee tämä sitä, että emä-^{232}Th:a on poistunut suuremmassa määrin kuin tytärradionuklideja. Silloin kun esimerkeissä ei ole annettu minkäänlaista Th_{γ}-arvoa, niin kvalitatiiviset määritykset ovat osoittaneet, että näytteen aktiivisuus on pienentynyt samassa määrin kuin määritetty Th_{RTGF}-arvo.

Analyyttiset koetulokset ja aktiivisuusarvot ilmeniitti-esimerkeissä ja synteettistä rutiilia koskevissa esimerkeissä olivat seuraavissa näytteissä seuraavat:

Taulukko A

	Ilmeniitti				Synteettinen rutiili	
Näyte	A	B	E	F	C	D
RTGF(röntgenfluoresenssi)-analyysi						
Th (ppm)	375	357	240	118	421	306
TiO_2 (%)	59,25	61,92	62,28	61,59	89,78	91,26
Fe_2O_3 (%)	35,15	33,45	32,33	32,6	26,43	4,54
Mn_3O_4 (%)	1,36	1,31	1,31	1,12	1,72	1,09
SiO_2 (%)	1,22	0,98	0,55	0,79	1,32	1,46
Al_2O_3 (%)	0,61	0,70	1,36	1,14	1,15	1,19
CaO (%)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02
Cr_2O_3 (%)	0,19	0,17	0,04	0,08	0,07	0,09
ZrO_2 (%)	0,20	0,19	0,05	0,22	0,93	0,21
γ-spektrometria						
^{228}Ra (Bq/g)	1,43	1,35	e.m.	e.m.	1,6	1,27
^{228}Th (Bq/g)	1,44	1,35	e.m.	e.m.	1,7	1,26
Laskennall. Th (ppm)	355	332	e.m.	e.m.	395	310

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä on esitetty, miten ilmeniitille tehty kuumennusesikäsittely vaikuttaa myöhemmin tehtävään toriumin poistoon ilmeniitistä uuttamalla.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä (näyte A), joiden Th_{RTGF}- ja Th_{γ}-määritysarvot olivat 375 ja 355 miljoonasosaa Th:a, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna, kuumennettiin 500, 750, 1000, 1100, 1200, 1300 ja 1400 °C:ssa muhveliuunissa 2 - 16 tuntia.

Kuumennetut ilmeniittinäytteet ja kuumentamaton ilmeniittinäyte saatettiin reagoimaan 2-molaarisen natriumhydroksidiliuoksen kanssa kiintoainepitoisuuden ollessa 40-paino-%:inen reaktorissa, joka oli varustettu jatkuvatoimisella sekoittimella, jonka pyörimisnopeus oli 750 kierrosta minuu-

tissa, lämpömittarin taskulla, johon oli asetettu lämpömittari (tai lämpöpari), sekä palautusjäähdyttäjällä. Reaktoria kuumennettiin kuumennusvaipalla, joka oli yhdistetty lämpötilansäätimen kautta lämpöpariin. Reaktioseosta voitiin näin pitää halutussa lämpötilassa. Seosta kuumennettiin 70 °C:ssa 1 h. Tämän jälkeen kiinteä jäännös suodatettiin, pestiin perusteellisesti vedellä ja analysoitiin.

Natriumhydroksidilla käsitelty tuote palautettiin sitten reaktoriin ja sitä uutettiin 6-molaarisella suolahapolla, joka sisälsi 0,5-molaarista natriumfluoridiliuosta, 25-paino-%:isessa kiintoainekonsentraatiossa 85 °C:ssa 2 h ajan. Tälläkin kerralla kiinteä jäännös suodatettiin, pestiin perusteellisesti vedellä, kuivattiin ja analysoitiin.

Näytettä A edustavien kuumentamattomien ja kuumennettujen näytteiden toriumanalyysit sellaisen uuton jälkeen, jossa käytettiin ensin natriumhydroksidia ja sitten natriumfluoridia sisältävää suolahappoa, on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Kuumennus-lämpötila (°C)	Kuumennus-aika (h)	Th_{RTGF} (ppm Th)	Th_{γ} (ppm Th)
*	*	89	307
500	2	98	302
750	2	156	270
1000	2	294	270
1100	16	258	248
1200	16	157	150
1300	16	205	182
1400	16	90	98

* Kuumentamaton, mutta muutoin käsitelty näytettä A edustava näyte. Näytteelle A olivat Th_{RTGF}- ja Th_{γ}-arvot 375 ja 355 miljoonasosaa, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna.

Taulukossa 1 olevat tulokset osoittavat, että:

1) 500 °C:lla tai tätä pienemmillä lämpötiloilla saadaan ^{232}Th:a uuttumaan hyvin, mutta ^{228}Th:a ei uutu käytännöllisesti katsoen lainkaan.

2) Keskitasoa edustavilla 750 ja 1000 °C:n lämpötiloilla saadaan ^{232}Th:a uuttumaan kohtalaisen hyvin uuttuneen ^{228}Th:n määrän samalla lisääntyessä, mutta poistuneen toriumin kokonaismäärä on pienempi kuin kuumentamattomalla näytteellä.

3) Alueella 1000 - 1300 °C olevilla korkeahkoilla lämpötiloilla, erityisesti 1200 °C:ssa tai tämän yläpuolella, poistuu kohtalaisen suuria määriä sekä ^{232}Th:a että ^{228}Th:a (toisin sanoen emä-^{232}Th:a ja tytärradionuklideja) näiden määrien ollessa samansuuruiset ja lämpötilan kohottaminen suurentaa poistuneen toriumin kokonaismäärää.

4) 1400 °C:lla saadaan hyvä toriumin kokonaispoistuma, ja sekä ^{232}Th:a että ^{228}Th:a poistuu yhtä suuria määriä. Tulokseksi saadun tuotteen radioaktiivisuus oli uuton jälkeen huomattavasti pienempi kuin kuumentamattoman näytteen radioaktiivisuus.

<u>Esimerkki 2</u>

Tässä esimerkissä on esitetty, miten kuumennusesikäsittely ennen ilmeniitin pelkistystä ja ilmastusta vaikuttaa siihen, kuinka toriumia saadaan myöhemmin uutettua saadusta ilmeniitistä.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä (näyte A) kuumennettiin 750, 1000, 1200 ja 1400 °C:ssa muhveliuunissa 2 - 16 tuntia. Kuumennetut ilmeniittinäytteet pelkistettiin puuhiilellä (-2 + 0,5 mm) 1100 °C:ssa laboratoriossa selvitetyissä olosuhteissa sellaisen tuotteen aikaansaamiseksi, joka oli samanlainen kuin Becherin menetelmässä pelkistysuunissa aikaansaatu tuote.

Valmistettua pelkistettyä ilmeniittiä ilmastettiin ammoniumkloridimediumissa olosuhteissa, jotka olivat samanlaiset kuin Becherin menetelmässä metallisen raudan poistoon käytetyt olosuhteet, ja tuotetta uutettiin sitten natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 90 °C:ssa 2 tunnin ajan. Joissakin tapauksissa käytettiin happouuttoa edeltävää uuttoa 2,5-molaarisella NaOH:lla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 75 °C:ssa 1 tunnin ajan.

Taulukossa 2 on kuumennetuista ja pelkistetyistä näytteistä saatuja tuloksia verrattu sellaisesta näytteestä saatuihin tuloksiin, jota ei oltu kuumennettu ennen pelkistystä. Tulokset osoittavat, että kuumennusesikäsittelyn lämpötilan kohotessa lisääntyy myös happouutossa poistuneen toriumin määrä. Tulokset osoittavat myös, että aktiivisuutta poistuu yhtä suuret määrät kuin toriumia.

Taulukko 2

Esikuumennus		Pelkistys				
Lämpötila (°C)	Aika (h)	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Happouutto *	TH_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)
-	-	1100	1	A	305	295
750	2	1100	1	A	279	e.m.
1000	2	1100	1	B	259	270
1200	16	1100	1	B	258	258
1400	16	1100	1,5	B	153	e.m.

* metallisen raudan poistamiseksi $NH_4/Cl + O_2$ -yhdistelmällä suoritetun ilmastuksen jälkeen uutettiin pelkistetyt näytteet seoksella, jonka koostumus oli 6 M HCl + 0,1 M NaF (A) tai 2,5 M NaOH ja sitten 6 M HCl + 0,5 M NaF (B).

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä on esitetty, miten toriumin ja sen tytärradionuklidien uutettavuus synteettisestä rutiilista parantuu synteettisen rutiilin kuumennuksen jälkeen.

Narngulun tehtaalta peräisin olevaa olevaa synteettistä rutiilia (SR) edustavia näytteitä (näyte C), kuumennettiin muhveliuunissa 1000 - 1400 °C:n lämpötiloissa 16 tuntia. Kuumennettuja SR-näytteitä uutettiin sitten natriumhydroksidilla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 75 °C:ssa 1 tunnin ajan, minkä jälkeen näytteitä uutettiin natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 90 °C:ssa 2 tunnin ajan. Taulukossa 3 olevat tulokset osoittavat, että kuumennuslämpötilan nousu lisää emä-Th:n ja tytärradionuklidien poistumista SR-näytteistä.

Taulukko 3

Kuumennus-lämpötila (°C)	Kuumennus-aika (h)	Th_{RTGF} (ppm Th)	Th_{γ} (ppm Th)
Ei kuumennusta	-	421	395
Ei kuumennusta vaan uutto		302	300
1100	16	250	197
1200	16	223	221
1300	16	235	214
1400	16	170	160

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä on esitetty, millainen vaikutus on pelkän silikan sekä muiden reagenssien kanssa lisätyn silikan lisäämisellä ilmeniittiin ennen kuumennuskäsittelyä.

Eneabba North -ilmeniittinäytteisiin (näyte A) yhdistettiin saostettua silikaa sekä seoksia, jotka sisälsivät saostettua silikaa ja natriumfluoridia tai mononatriumdivetyfosfaatti-dihydraattia, ja seoksia kuumennettiin muhveliuunissa 1000 - 1300 °C:ssa 1 - 2 tuntia. Kuumennettua näytettä edustavaa osanäytettä uutettiin natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 90 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Taulukossa 4 on tuloksia käsitellyistä, kuumennetuista ja uutetuista ilmeniittinäytteistä verrattu tuloksiin, jotka on saatu ilmeniitistä, jota on kuumennettu ja uutettu mutta johon ei oltu lisätty silikaa eikä muita reagensseja. Tulokset osoittavat, että pelkän silikan lisäyksellä on pieni vaikutus 1150 °C:ssä suoritetun kuumennuksen jälkeen, mutta että natriumfluoridin lisäys on edullista, minkä ohella kuumennuslämpötilan kohottaminen edistää toriumin poistumista. Tulokset osoittavat, että aktiivisuutta poistuu samassa määrin kuin toriumia.

Fosfaatin lisääminen silikan kanssa edistää toriumin poistumista, mihin vaaditaan ainoastaan 1000 °C:n kuumennuslämpötiloja.

Taulukko 4

	Lisäys		Kuumennus				
Reagenssi	Kokonaismäärä (% w/w)	Suhde	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Happo-uutto *	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)
Ilman lisäainetta	-	-	1000	2	A	294	270
Ilman lisäainetta	-	-	1200	2	A	250	e.m.
SiO_2	3	-	1150	1	B	299	283
SiO_2 + NaF	5	1 : 1	1000	1	B	228	e.m.
SiO_2 + NaF	5	1 : 1	1150	1	B	228	233
SiO_2 + NaF	5	1 : 1	1300	1	B	80	81
SiO_2 + MSP	3	1 : 1	1000	2	B	132	e.m.
SiO_2 + MSP	5	1 : 2	1000	2	B	45	e.m.
Vesilasi	4,7	-	1000	2	C	183	e.m.
	1,7	-	1100	1,5	C	125	e.m.

* Happouutto, jossa on ensin käytetty 2,5-molaarista NaOH:a ja sitten seosta, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 6 M HCl + 0,5 M NaF (B) tai 6 M HCl + 0,2 M NaF (C)

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus on fosfaattiyhdisteen lisäämisellä ilmeniittiin ennen kuumennuskäsittelyä.

Eneabba North -ilmeniittinäytteeseen (näyte A) yhdistettiin eriä (1 - 5 paino-%) analyysireagenssilaatuluokkaa (AnalaR) olevaa mononatriumdivetyfosfaattidihydraattia tai kaupallista fosfaattia, seokset kostutettiin vedellä, sekoitettiin kosteina, kuivattiin lämpökaapissa 120 °C:ssa ja kuumennettiin sitten muhveliuunissa 1000 °C:ssa 1 tunti. Fosfaatilla käsiteltyä ja kuumennettua ilmeniittiä edustavaa osanäytettä uutettiin natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 90 °C:ssa kahden tunnin ajan.

Taulukossa 5 on tuloksia fosfaatilla käsitellystä, kuumennetusta ja uutetusta ilmeniitistä verrattu tuloksiin, jotka on saatu ilmeniitistä, jota oli kuumennettu ja uutettu mutta johon ei oltu lisätty fosfaattia ennen kuumennusta. Tulokset osoittavat, että fosfaatilla käsitellystä materiaalista poistuu enemmän toriumia. Tulokset osoittavat myös, että kun reagenssia lisätään vähän, on hapon väkevyyttä suurennettava samanlaisen toriumin poistuman aikaansaamiseksi.

Taulukko 5

Reagenssi *	Lisäys (% w/w)	Kuumennus: Lämpötila (°C)	Kuumennus: Aika (h)	Happouutto	TH_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)
Ilman lisäainetta	-	1000	2	A	294	270
AR-laatuluokka						
MSP	1	1000	1	B	164	e.m.
MSP	2	1000	1	B	97	100
MSP	2	1000	1	C	136	204
MSP	5	1000	1	D	67	81
Kaupallinen laatuluokka						
MSP	2	1000	1	B	55	e.m.
SPP	2	1000	1	B	55	e.m.
TSPP	2	1000	1	B	50	e.m.

* MSP = mononatriumdivetyfosfaattidihydraatti
SPP = natriumpyrofosfaatti
TSSP = tetranatriumpyrofosfaatti

Happouutto, jossa on ensin käytetty 2,5-molaarista NaOH:a ja sitten seosta, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 6 M HCl + 0,1 M NaF (B) tai 3 M H_2SO_4 + 0,1 M NaF (C) tai 1 M HCl + 0,1 M NaF (D)

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus on pelkän fluoridisuolan sekä fluoridisuolan ja muiden reagenssien yhdistelmän lisäämisellä ilmeniittiin ennen kuumennus-käsittelyä.

Kahdesta Eneabba North -ilmeniittinäytteestä (näyte A tai näyte B) toiseen lisättiin pelkkää natriumfluoridia tai pelkkää kalsiumfluoridia ja toiseen näitä kumpaakin erikseen yhdessä natriumkarbonaatin, fosfaatin tai booraksin kanssa. Näytteitä kuumennettiin muhveliuunissa 1000 °C:ssa tai 1150 °C:ssa 1 tunti ja niitä uutettiin suolahapolla tai natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 90 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Taulukossa 6 olevat tulokset osoittavat, että pelkkä natriumfluoridin lisäys tai fluoridien lisäys yhdessä muiden reagenssien kanssa lisäsi toriumin poistumista kuumennus- ja uuttokäsittelyssä verrattuna näytteisiin, joihin ei oltu lisätty reagensseja ennen kuumennusta ja uuttoa.

Taulukko 6

Ilmeniitti	Reagenssi *	Lisäys: Kokonaismäärä (% w/w)	Lisäys: Suhde	Kuumennus: Lämpötila (°C)	Kuumennus: Aika (h)	Happouutto	Th_{RTGF} (ppm)
A	Ilman lisäainetta	-	-	1000	2	A	294
B	Ilman lisäainetta	-	-	1000	2	B	255
A	NaF	5	-	1000	1	B	76
A	CaF_2	5	-	1000	1	B	303
A	NaF + Na_2CO_3	5	1 : 1	1000	1	B	65
B	CaF_2 + Na_2CO_3	5	1 : 2	1150	1	B	141
B	NaF + MSP	5	1 : 9	1000	1	C	55
B	CaF_2 + TSPP	2	1 : 4	1000	1	D	136
A	NaF + booraksi	5	1 : 1	1000	1	B	110
B	CaF_2 + booraksi	5	1 : 1	1000	1	D	55

* MSP = mononatriumdivetyfosfaattidihydraatti
TSSP = tetranatriumpyrofosfaatti

Happouutto, jossa on ensin käytetty 2,5-molaarista NaOH:a ja sitten seosta, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 6 M HCl + 0,5 M NaF (B) tai 6 M HCl + 0,1 M NaF (C) tai 1 M HCl (D)

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus on boraattimineraalien lisäämisellä ilmeniittiin ennen kuumennuskäsittelyä.

Luonnossa esiintyviä boraattimineraaleja, erityisesti natriumboraattia (booraksi, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$), natriumkalsiumboraattia (uleksiittia, $NaCaB_5O_9 \cdot 8\ H_2O$) ja kalsiumboraattia (kolemaniittia, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\ H_2O$), lisättiin 2 - 5 paino-% Eneabba North -ilmeniittiin (näyte B), seoksia kuumennettiin muhveliuunissa 900 - 1100 °C:ssa ja niitä uutettiin suolahapolla tai natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 tai 90 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Taulukossa 7 on tuloksia boraattimineraalilla käsitellystä, kuumennetusta ja uutetusta ilmeniitistä verrattu tuloksiin näytteestä, jota oli kuumennettu ja uutettu ja johon ei oltu lisätty boraattia. Tulokset osoittavat, että booraksilla ja uleksiitilla saatiin toriumia poistumaan hyvin 1000 °C:ssa ja 1100 °C:ssa suoritetun kuumennuksen jälkeen, mutta että kolemaniittia lisättäessä tarvitaan 1100 °C:n lämpötila. Tämä on yhtäpitävä sen suhteen, että kolemaniitin sulamislämpötila on korkeampi kuin booraksin ja uleksiitin. Tulokset osoittavat myös, että toriumia poistuu enemmän, kun lisätyn boraatin määrää nostetaan.

Taulukko 7

Reagenssi	Lisäys (% w/w)	Kuumennus: Lämpötila (°C)	Kuumennus: Aika (h)	Happouutto *	Th_{RTGF} (ppm)
Ilman lisäainetta	-	1000	2	A	255
Booraksi	3	1000	1	B	134
	4	1000	1	C	113
Uleksiitti	3	1000	1	B	187
	3	1100	1	B	78
	4	1100	1	B	45
Kolemaniitti	3	900	1	B	275
	3	1000	1	B	247
	3	1100	1	B	98
	2	1100	1	B	70
	3	1100	1	B	98
	5	1100	1	B	64

* Happouutto seoksella, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 1 M HCl (B) tai 1 M HCl + 0,1 M NaF (C)

Esimerkki 8

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus on boraattimineraalin (booraksin tai uleksiitin) ja kalsiumsuolan (fluoridin, hydroksidin tai sulfaatin) lisäämisellä ilmeniittiin ennen kuumennusta.

Boraattimineraalia ja kalsiumsuolaa (3 - 4 paino-% suhteessa 1 : 1 tai 2 : 1) lisättiin Eneabba North -ilmeniittiin (näyte B) ja seosta kuumennettiin muhveliuunissa 900 - 1100 °C:ssa 1 tunti ja sitä uutettiin sitten suolahapolla tai natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 tai 90 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 8 osoittavat, että erityisesti 1000 °C:n ja 1100 °C:n kuumennuslämpötiloilla saatiin toriumia ja aktiivisuutta poistettua erinomaisesti. Tulokset osoittavat myös, että lisättäessä kalsiumfluoridia voidaan suuri määrä toriumia poistaa happouutolla pienessä happoväkevyydessä, jonka suuruus on 0,25 M HCl.

Taulukko 6

Reagenssi	Lisäys: Kokonaismäärä (% w/w)	Lisäys: Suhde	Kuumennus: Lämpötila (°C)	Kuumennus: Aika (h)	Happouutto *	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)
Ilman lisäaineita	-	-	1000	2	A	255	253
Booraksi + CaF_2	3	1 : 1	900	1	B	203	200
	3	1 : 1	1000	1	B	123	118
	3	1 : 1	1100	1	B	74	84
Uleksiitti + CaF_2	3	1 : 1	1000	1	B	76	72
Booraksi + $Ca(OH)_2$	3	2 : 1	1000	1	C	78	e.m.
Uleksiitti + $Ca(OH)_2$	3	2 : 1	1000	1	C	40	e.m.
Booraksi + $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	4	1 : 1	1000	1	C	146	e.m.

* Happouutto seoksella, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 0,25 M HCl (B) tai 1 M HCl (C)

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä on esitetty, miten kuumennuskäsittelyn jälkeen tehty uutto poistaa toriumia ja uraania booraksilla ja kalsiumfluoridilla (fluoriitilla) käsitellystä ilmeniittinäytteestä .

Eneabba North -ilmeniittiin (näyte B) yhdistettiin booraksia ja kalsiumfluoridia (2 - 5 paino-% suhteessa 1 : 1 tai 2 : 1) ja seosta kuumennettiin muhveliuunissa 1000 °C:ssa tai 1100 °C:ssa 1 tunti ja sitä uutettiin sitten suolahapolla tai natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 9 osoittavat, että kuumennus- ja uuttokäsittely poistaa ilmeniitissä olevaa toriumia (sekä emä-^{232}Th:a, mikä käy ilmi Th_{RTGF}-arvosta, että tytär-^{228}Th:a, mikä käy ilmi Th_{γ}-arvosta) ja uraania. Tulokset osoittavat, että poistuneen toriumin ja uraanin määrä lisääntyy booraksin ja kalsiumfluoridin määriä lisättäessä, kun kuumennuslämpötila on 1000 °C ja kuumennusaika 1 h ja uuttaminen tapahtuu 0,25-molaarisella HCl:llä. Korkeampi 1150 °C:n kuumennuslämpötila ja uutto väkevämmällä hapolla (2 M HCl) johtaa suurempien torium- ja uraanimäärien poistumiseen.

Taulukko 9

	Lisäys		Kuumennus					
Reagenssi	Kokonais-määrä (% w/w)	Suhde	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Happo-uutto *	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)	U (ppm)
Ilman lisäainetta	-	-	-	-	-	357	332	10,4
Ilman lisäainetta	-	-	1150	1	A	190	172	11,0
Booraksi + CaF_2	2	1 : 1	1000	1	B	164	140	8,3
	3	1 : 1	1000	1	B	123	118	7,3
	4	1 : 1	1000	1	B	75	74	6,2
	5	2 : 1	1000	1	B	92	91	5,9
	5	2 : 1	1150	1	C	<25	25	2,2

* Happouutto seoksella, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 0,25 M HCl (B) tai 2 M HCl (C)

Esimerkki 10

Tässä esimerkissä on esitetty booraksilla ja kalsiumfluoridilla (fluoriitilla) käsitellyn ilmeniitin kuumentamiseen käytetyn ajan vaikutus.

Eneabba North -ilmeniittinäytteisiin (näyte B) yhdistettiin booraksia ja kalsiumfluoridia (3 paino-% suhteessa 1 : 1) ja seosta kuumennettiin muhveliuunissa 1000 °C:ssa 0,25 - 4 tuntia ja sitä uutettiin sitten 0,25-molaarisella suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 10 viittaavat siihen, että näytteen kuumentamiselle on olemassa optimiaika, jonka kuumennuksen on kestettävä, jotta happouutossa poistuneen toriumin määrä saavuttaisi suurimman arvonsa. Tulokset osoittavat myös, että aktiivisuutta poistuu toriumin mukana. Liian pitkä kuumentaminen pienentää poistuvan toriumin määrää.

Taulukko 10

	Lisäys		Kuumennus				
Reagenssi	Kokonais-määrä (% w/w)	Suhde	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Happo-uutto *	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)
Ilman lisäainetta	-	-	1000	2	A	255	253
Booraksi + CaF_2	3	1 : 1	1000	0,25	B	140	147
	3	1 : 1	1000	0,5	B	102	100
	3	1 : 1	1000	1	B	123	118
	3	1 : 1	1000	2	B	141	114
	3	1 : 1	1000	4	B	166	160

* Happouutto seoksella, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 0,25 M HCl (B)

Esimerkki 11

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus on boraattimineraalien lisäämisellä ilmeniittiin ennen pelkistystä.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä (näyte A tai näyte B) yhdistettiin boraattimineraaleihin (booraksiin, uleksiittiin tai kolemaniittiin) tai boraattimineraaliin (booraksiin tai uleksiittiin) sekä kalsiumfluoridiin (fluoriittiin), seos kostutettiin vedellä ja sitä sekoitettiin kosteana, ja se lisättiin puuhiilen (-2 + 0,5 mm) kanssa kvartsiupokkaaseen. Näytettä kuumennettiin muhveliuunissa 1000 °C:ssa tai 1150 °C:ssa 1 - 4 tuntia ilmeniitin pelkistämiseksi ja pelkistyneen ilmeniitin muodostamiseksi. Pelkistettyä ilmeniittiä oleva osanäyte joko ilmastettiin metallisen raudan poistamiseksi ja se uutettiin natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan tai käsiteltiin suoraan suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan metallisen raudan, toriumin ja tähän liittyvän aktiivisuuden liuottamiseksi.

Taulukossa 11 on verrattu tuloksia boraatilla käsitellyistä, pelkistetyistä ja uutetuista näytteistä tuloksiin pelkistetyistä ja uutetuista näytteistä, joihin ei oltu lisätty boraattimineraaleja. Tulokset osoittavat, että boraattimineraalien lisääminen johtaa happouutossa poistuvien toriummäärien lisääntymiseen. Nämä tulokset viittaavat myös siihen, että pelkistyslämpötilan kohottaminen suurentaa happouutossa poistuvan toriumin määrää. 1150 °C:ssa suoritetuista pelkistyksistä peräisin olevan tuotteen rutiili on pelkistyneemmässä tilassa kuin 1100 °C:ssa suoritetuista pelkistyksistä peräisin olevassa tuotteessa.

Taulukko 11

		Lisäys		Pelkistys *			
Ilmeniitti	Reagenssi	Kokonaismäärä (% w/w)	Suhde	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Happouutto **	Th_{RTGF} (ppm)
A	Ilman lisäainetta	-	-	1100	1	A	305
B	Ilman lisäainetta	-	-	1100	1	A	223
A	Booraksi	4	-	1100	1	B	114
A	Booraksi	4	-	1150	1	C	112
A	Booraksi + CaF_2	5	3,5 : 1,5	1100	4	D	249
A	Booraksi + CaF_2	5	3,5 : 1,5	1150	1,5	D	30
B	Uleksiitti	5	-	1100	1,5	D	99
B	Uleksiitti	5	-	1150	1,5	D	<25
B	Uleksiitti + CaF_2	5	2 : 1	1150	1,5	D	78
B	Kolemaniitti	5	-	1100	1,5	D	53
B	Kolemaniitti	5	-	1150	1,5	D	45

* Pelkistys kvartsiupokkaassa käyttäen ilmeniitin ja puuhiilen (-2 + 0,5 mm) suhteena suhdetta 2 : 1.

** Ilmastus ja yksi (A) tai kaksi (B) happouuttoa käyttäen seosta 6 M HCl + 0,5 M NaF, tai ensin suoraa uuttoa 1,95-molaarisella HCl:llä ja sitten seoksella 6 M HCl + 0,5 M NaF (C) tai 2 M HCl:llä (D).

Esimerkki 12

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus on boraattimineraalien lisäämisellä ilmeniittiin ennen kiinteänä pelkistimenä käytetyllä hiilellä pelkistämistä olosuhteissa, joissa kuumennusprofiili muistuttaa kaupallisissa Becher-pelkistysuuneissa käytettyä kuumennusprofiilia.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä (näyte B) yhdistettiin boraattimineraaleihin (booraksiin, uleksiittiin tai kolemaniittiin) tai booraksin sekä kalsiumfluoridin (fluoriittiin) seokseen, tämä seos sekä hiili (-10 + 5 mm) yhdistettiin keskenään ja pantiin tynnyriin. Tynnyriä pyöritettiin uunissa ja se kuumennettiin 1100 tai 1150 °C:n lämpötilaan käyttäen kuumennusprofiilia, joka oli samanlainen kuin kaupallisissa Becher-pelkistysuuneissa sellaisen pelkistyneen ilmeniittinäytteen aikaansaamiseksi, jonka koostumus oli samanlainen kuin kaupallisissa tuotantoyksiköissä. Pelkistettyä ilmeniittiä joko ilmastettiin ja uutettiin natriumfluoridia sisältävällä suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan tai uutettiin suoraan suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 12 osoittavat, että booraksin ja kalsiumfluoridin sekä uleksiitin avulla saadaan toriumia poistumaan hyvin käytettäessä 1150 °C:n pelkistyslämpötilaa ja kolemaniitin avulla tähän päästään 1100 °C:n pelkistyslämpötilaa käyttäen. Tulokset viittaavat siihen, että aktiivisuus poistuu toriumin mukana.

Taulukko 12

	Lisäys		Pelkistys *				
Reagenssi	Kokonais-määrä (% w/w)	Suhde	Lämpö-tila (°C)	Aika	Happo-uutto **	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)
Ilman lisäainetta	-	-	1100	10	A	256	246
Booraksi	4	-	1100	10	A	307	312
Booraksi + CaF_2	5	2 : 1	1100	10	B	306	e.m.
	5	2 : 1	1150	10	B	<25	25
Uleksiitti	5	-	1100	10	B	191	e.m.
	5	-	1150	5	B	<25	e.m.
Kolemaniitti	3	-	1100	11	B	89	96
					C	88	113
					D	88	103

* Pelkistys pyörivässä tynnyrissä käyttäen ilmeniitin ja hiilen (-10 + 5 mm) välisenä suhteena suhdetta 1 : 1 sekä kuumennusprofiilia vaadittuun lämpötilaan.

** Ilmastus ja uutto seoksella, jonka koostumus oli 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai suora uutto 2-molaarisella HCl:llä (B) tai 1,75-molaarisella H_2SO_4:llä (C) tai ilmastus ja uutto 2-molaarisella HCl:llä (D)

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 13

Tässä esimerkissä on esitetty ilmeniitin pelkistämisen jälkeen suoritettu happouutto, joka poistaa valikoivasti ensin toriumia ja sitten radiumia.

Kolemaniittiin (3 paino-%) yhdistettyä Eneabba North -ilmeniittinäytettä (näyte B) pelkistettiin hiilellä (-10 + 5 mm) pyörivässä tynnyrissä 1100 °C:ssa käyttäen kaupallisten Becher-pelkistysuunien kuumennusprofiilia muistuttavaa kuumennusprofiilia sellaisen pelkistyneen ilmeniittinäytteen aikaansaamiseksi, jonka koostumus muistuttaa kaupallisissa tuotantoyksiköissä saatua koostumusta. Pelkistetty ilmeniitti joko uutettiin suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan tai ilmastettiin ammoniumkloridiliuoksessa ja uutettiin sitten rikkihapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 1 tunnin ajan, ja sitten suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 1 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 13 osoittavat, että pelkistetyn ilmeniitin uutto suolahapolla poistaa toriumia (sekä emä-^{232}Th:a että tytär-^{228}Th:a) ja radiumia (tytär-^{228}Ra:a). Kuitenkin silloin, kun käytetään ensin rikkihappoa ja sitten suolahappoa, niin rikkihappouutossa poistuu ainoastaan toriumia ja myöhemmin suoritettavassa suolahappouutossa poistuu radiumia.

Taulukko 13

Käsittely	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)	^{228}Th (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)
Pelkistys PI:ksi (pelkistetyksi ilmeniitiksi)*	399	344	1,40	1,39
PI:n uutto 2 M HCl:llä	128	133	0,54	0,21
PI:n ilmastus NH_4Cl/ilmaseoksella	415	408	1,66	1,02
Uutto 0,5 M H_2SO_4:llä	145	165	0,67	1,00
Lisäuutto 1 M HCl:llä	128	123	0,50	0,15

* Näytteen B pelkistys kolemaniitin (3 paino-%) kanssa pyörivässä tynnyrissä käyttäen ilmeniitin ja hiilen (-10 + 5 mm) välisenä suhteena suhdetta 1 : 1 ja kuumennusprofiilia 1100 °C:een.

Esimerkki 14

Tässä esimerkissä on esitetty toriumin ja uraanin poisto kolemaniitilla käsitellystä ilmeniitistä uuttamalla sen jälkeen kun tämä on ensin pelkistetty pelkistetyksi ilmeniitiksi.

Kolemaniittiin (3 paino-%) yhdistettyä Eneabba North -ilmeniittinäytettä (näyte B) pelkistettiin hiilellä (-10 + 5 mm) pyörivässä tynnyrissä 1100 °C:ssa käyttäen kuumennusprofiilia, joka oli samanlainen kuin kaupallisissa Becher-pelkistysuuneissa, sellaisen pelkistyneen ilmeniittinäytteen aikaansaamiseksi, jonka koostumus on samanlainen kuin kaupallisissa tuotantoyksiköissä. Pelkistetty ilmeniitti joko uutettiin suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan tai ilmastettiin ammoniumkloridiliuoksessa ja uutettiin sitten suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 14 osoittavat, että sekä torium että uraani poistuvat pelkistetyn ilmeniitin suolahappouutossa joko ennen ilmastusta tai tämän jälkeen.

Taulukko 14

Käsittely	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)	U (ppm)
Ilman käsittelyä	357	332	10,4
Pelkistys PI:ksi käyttäen ilmeniitin lisäystä*	347	425	10,4
PI:n uutto 2 M HCl:llä	89	96	6,3
PI:n ilmastus NH_4Cl/ilmaseoksella	458	442	13,5
Uutto 2 M HCl:llä	88	103	6,5

* Näytteen B sekä kolemaniitin (3 paino-%) pelkistys pyörivässä tynnyrissä käyttäen ilmeniitin ja hiilen (-10 + 5 mm) välisenä suhteena suhdetta 1 : 1 ja 10 tunnin kuumennusprofiilia 1100 °C:een.

Esimerkki 15

Tässä esimerkissä on esitetty ennen pelkistystä suoritetun kuumennusesikäsittelyn vaikutus toriumin poistumiseen happouutossa.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä (näyte B) yhdistettiin uleksiittiin tai kolemaniittiin (3 paino-%) ja niitä kuumennettiin 1000 °C:ssa tai 1100 °C:ssa 1 tunnin ajan. Kuumennettu näyte jäähdytettiin ja pelkistettiin sitten hiilellä (-10 + 5 mm) pyörivässä tynnyrissä 1100 °C:ssa käyttäen kuumennusprofiilia, joka oli samanlainen kuin kaupallisissa Becher-pelkistysuuneissa, sellaisen pelkistyneen ilmeniittinäytteen aikaansaamiseksi, jonka koostumus on samanlainen kuin kaupallisissa tuotantoyksiköissä. Pelkistettyä ilmeniittiä uutettiin suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Taulukossa 15 on tuloksia kolemaniitilla tai uleksiitilla käsitellystä, kuumennetusta, pelkistetystä ja uutetusta ilmeniitistä verrattu tuloksiin boraattimineraaleja käyttämättä pelkistetyistä tai kuumennetuista ja pelkistetyistä näytteistä. Tulokset osoittavat, että toriumia poistuu niiden näytteiden happouutossa, joita on käsitelty uleksiitilla tai kolemaniitilla ennen kuumentamista.

Taulukko 15

Reagenssi	Lisäys	Esikuumennus Lämpötila (°C)	Esikuumennus Aika (h)	Pelkistys * Lämpötila (°C)	Pelkistys * Aika (h)	Happo-uutto	Th_{RTGF} (ppm)
Ilman lisäainetta	-	-	-	1100	10	2 M HCl	350
Ilman lisäainetta	-	1000	1	1100	10	2 M HCl	379
Uleksiitti	3	1000	1	1100	10	2 M HCl	172
Uleksiitti	3	1100	1	1100	10	2 M HCl	187
Kolemaniitti	3	1000	1	1100	10	2 M HCl	134
Kolemaniitti	3	1100	1	1100	10	2 M HCl	177

* Pelkistys pyörivässä tynnyrissä käyttäen kuumennetun ilmeniitin ja hiilen (-10 + 5 mm) välisenä suhteena suhdetta 1 : 1 ja 10 tunnin kuumenusprofiilia 1100 °C:een.

Esimerkki 16

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus on boraattimineraalien lisäämisellä ilmeniittiin ennen pelkistystä vety- ja hiilidioksidiatmosfäärissä.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä (näyte A) ja boraattimineraaleja (booraksiin, uleksiittiin tai kolemaniittiin) yhdistettiin keskenään, seokset pantiin molybdeenilaivaan ja se asetettiin lasiputken sisään putkiuunin kuumaan vyöhykkeeseen. Näytettä pelkistettiin 1100 tai 1150 °C:ssa 2 tai 4 tuntia vedystä ja hiilimonoksidista koostuvassa virtaavassa kaasuseoksessa, jonka koostumus oli sellainen, että siitä saatiin samanlainen hapen osapaine kuin Becher-pelkistysuunissa (P_{H_2}/P_{CO_2} = 34,68). Tulokseksi saatua pelkistettyä ilmeniittiä uutettiin suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 16 osoittavat, että happouutossa saavutettiin kaikissa tapauksissa hyvä toriumin poistuma.

Taulukko 16

		Pelkistys *			
Reagenssi	Lisäys (% w/w)	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Happouutto **	Th_{RTGF} (ppm)
Ilman lisäyksiä	-	1100	2	A	419
Booraksi	4	1150	2	A	40
	5	1150	4	A	32
Uleksiitti	5	1100	2	A	91
		1150	2	A	<25
Kolemaniitti	5	1100	2	A	82
	2	1150	2	A	<25

* Pelkistys molybdeenilaivassa H_2 + CO_2 -kaasuvirrassa käyttäen P_{H_2}/P_{CO_2} -suhteena arvoa 34,68, joka vastaa kaupallisessa Becher-uunissa olevaa pelkistyspotentiaalia.

** Happouutto 2-molaarisella HCl:llä (A).

Esimerkki 17

Tässä esimerkissä on esitetty toriumin poisto tuotantoyksiköstä peräisin olevasta synteettisestä rutiilista boraattimineraalikäsittelyn, kuumennuksen ja uuton jälkeen.

Narngulussa sijaitsevalta tehtaalta peräisin olevia synteettisen rutiilin näytteitä (näyte C) yhdistettiin booraksiin, booraksiin ja kalsiumfluoridiin (fluoriittiin) uleksiittiin tai kolemaniittiin ja niitä kuumennettiin 1000 °C:ssa tai 1150 °C:ssa 1 tunti ja uutettiin sitten suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa tai 90 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Taulukossa 17 on tuloksia boraateilla käsitellystä, kuumennetusta ja uutetusta tehtaassa valmistetusta synteettisestä rutiilista, verrattu tuloksiin synteettisestä rutiilista, jota on pelkästään uutettu tai kuumennettu ja uutettu boraattimineraaleja lisäämättä. Tulokset osoittavat, että torium poistuu synteettisestä rutiilista happouutolla, kun tähän on lisätty boraattimineraaleja.

Taulukko 17

	Lisäys		Kuumennus				
Reagenssi	Kokonais-määrä (% w/w)	Suhde	Lämpö-tila (°C)	Aika (h)	Happo-uutto *	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)
Ilman lisä-ainetta	-	-	-	-	-	421	395
Ilman lisä-ainetta	-	-	-	-	A	302	300
Ilman lisä-ainetta	-	-	1000	2	A	260	e.m.
Booraksi	5	-	1150	1	B	103	e.m.
Booraksi + CaF_2	3	1 : 1	1000	1	C	187	e.m.
Uleksiitti	5	-	1100	1	C	89	e.m.
Uleksiitti	5	-	1150	1	C	<25	e.m.
Kolemaniitti	5	-	1100	1	C	71	e.m.
Kolemaniitti	5	-	1150	1	C	<25	23

* Uutto 2,5-molaarisella NaOH:lla, jonka jälkeen on uutettu seoksella, jonka koostumus on 6 M HCl + 0,5 M NaF (A) tai 6-molaarisella HCl:llä (B) tai 2-molaarisella HCl:llä (C).

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 18

Tässä esimerkissä on esitetty toriumin ja radiumin selektiivinen poistaminen peräkkäin tehtaassa tuotetusta synteettisestä rutiilista kuumennuksen jälkeen tehdyllä happouutolla.

Narngulussa sijaitsevasta tehtaasta peräisin oleva synteettisen rutiilin näyte (näyte D) yhdistettiin uleksiittiin (2 paino-%) ja seosta kuumennettiin 1100 °C:ssa 1 tunti. Osanäytteitä kuumennetusta materiaalista uutettiin suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 1 tunnin ajan tai rikkihapolla ja tämän jälkeen suolahapolla 25-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 1 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 18 osoittavat, että sekä torium että radium poistuvat uutettaessa kuumennettua materiaalia pelkästään suolahapolla mutta käytettäessä ensin rikkihappoa ja sitten suolahappoa, niin torium (emä-^{232}Th ja tytär-^{228}Th) poistuu ensimmäisessä uutossa ja radium (^{228}Ra) toisessa uutossa.

Taulukko 18

Reagenssi	Lisäys (% w/w)	Kuumennus: Lämpötila (°C)	Kuumennus: Aika (h)	Happouutto	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)	^{228}Th (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)
Ilman lisäainetta	-	1100	1	1 M HCl	276	e.m.	e.m.	e.m.
Uleksiitti	3	1100	1	-	290	338	1,38	1,28
Uleksiitti	2	1100	1	1 M HCl	109	120	0,49	0,18
Uleksiitti	2	1100	1	0,5 M H_2SO_4	99	125	0,51	1,38
				1 M HCl	99	91	0,37	0,26

e.m. = ei määritetty

Esimerkki 19

Tässä esimerkissä on esitetty toriumin poisto erilaisista Länsi-Australiasta peräisin olevista ilmeniittinäytteistä.

Ilmeniittinäyte, joka oli eri tapauksissa peräisin erilaisista Länsi-Australiassa olevista esiintymistä (näytteet E ja F), yhdistettiin kolemaniittiin (5 paino-%) ja pelkistettiin hiilellä (-10 + 5 mm) pyörivässä tynnyrissä 1100 °C:ssa käyttäen kuumennusprofiilia, joka oli samanlainen kuin kaupallisissa Becher-pelkistysuuneissa, sellaisen pelkistyneen ilmeniittinäytteen aikaansaamiseksi, jonka koostumus oli samanlainen kuin kaupallisissa tuotantoyksiköissä. Pelkistetty ilmeniitti uutettiin suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoaineskonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan toriumin poistamiseksi.

Taulukossa 19 on verrattu tuloksia kahdesta näytteestä, joista toisessa oli käytetty kolemaniittilisäystä ja toisessa tämä oli jätetty pois, vastaaviin Eneabba North -ilmeniitistä (näyte B) saatuihin arvoihin. Tulokset osoittavat, että torium voidaan poistaa muista ilmeniiteistä yhtä hyvin kuin Eneabba North - ilmeniiteistä.

Taulukko 19

Ilmeniitti	Reagenssin lisäys (% w/w)	Pelkistys * Lämpötila (°C)	Pelkistys * Aika (h)	Happouutto **	Th_{RTGF} (ppm)
B	0	1100	10	A	379
B	5	1100	10	A	47
E	0	1100	10	A	240
E	5	1100	10	A	96
F	0	1100	10	A	118
F	5	1100	10	A	74

* Ilmeniitin pelkistys pyörivässä tynnyrissä käyttäen ilmeniitin ja hiilen (-10 + 5 mm) välisenä suhteena suhdetta 1 : 1 ja 10 tunnin kuumenusprofiilia 1100 °C:een.

** Happouutto 2-molaarisella HCl:llä

Esimerkki 20

Tässä esimerkissä on esitetty radiumin poistuminen kolemaniitilla käsitellystä ilmeniitistä valmistettua pelkistettyä ilmeniittiä hapetettaessa (ilmastettaessa).

Eneabba North -ilmeniittinäyte (näyte B) yhdistettiin kolemaniittiin ja seos pelkistettiin pelkistyneen ilmeniitin aikaansaamiseksi hiilellä (-10 + 5 mm) pyörivässä tynnyrissä 1100 °C:ssa käyttäen kuumennusprofiilia, joka oli samanlainen kuin kaupallisissa Becher-pelkistysuuneissa. Pelkistettyä ilmeniittiä hapetettiin (ilmastettiin) metallisen raudan poistamiseksi 16 tunnin ajan ammoniumkloridiliuoksessa (1,2 % w/w) 80 °C:ssa kuplittaen ilmaa suspension läpi (sen kyllästämiseksi hapella).

Taulukossa 20 on tuloksia kahdesta sellaisesta kolemaniitilla käsitellystä pelkistetystä ilmeniittinäytteestä, joita on hapetettu, verrattu ilman kolemaniittia käsitellystä näytteestä sekä alkuperäisestä ilmeniittinäytteestä saatuihin tuloksiin. Voidaan havaita, että saadun tuotteen torium- ja radiumpitoisuudet ovat käsittelemättömässä näytteessä korkeammat kuin alkuperäisessä ilmeniitissä, mikä johtuu raudan poistumisesta pelkistys- ja hapetuskäsittelyissä. Voidaan myös havaita, että ilmeniitistä kolemaniittilisäyksen avulla saatuun tuotteeseen on konsentroitunut toriumia yhtä suuret määrät kuin ilman kolemaniittia käsiteltyyn näytteeseen, mutta että huomattava määrä radiumia on poistunut.

Taulukko 20

	Pelkistys *				Tuote			
Reagenssi	Lisäys (% w/w)	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Hapetus **	Th_{RTGF} (ppm)	Th_{γ} (ppm)	^{228}Th (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)
Ilman lisäainetta	-	-	-	-	357	332	1,35	1,35
Ilman lisäainetta	-	1100	10	NH_4Cl/ilma	406	437	1,78	1,60
Kolemaniitti	3	1100	10	NH_4Cl/ilma	415	408	1,66	1,02
Kolemaniitti	5	1100	10	NH_4Cl/ilma	413	423	1,72	0,89

*pelkistys pyörivässä tynnyrissä käyttäen ilmeniitin ja hiilen (-10 + 5 mm) välisenä suhteena suhdetta 1 : 1 ja 10 tunnin kuumenusprofiilia 1100 °C:een.

** Hapetus (ilmastus) 1,2-%:isessa (w/v) NH_4Cl-liuoksessa 80 °C:ssa 16 tunnin ajan kuplittaen ilmaa suspension läpi

Esimerkki 21

Tässä esimerkissä on esitetty, mikä vaikutus boraattimineraalien lisäämisellä ilmeniittiin ennen pelkistämistä on epäpuhtauksien, kuten piin/silikan, alumiinin/alumiinioksidin, mangaanin ja jäljelle jääneen raudan, poistumiseen happouutossa.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä (näyte B) yhdistettiin boraattimineraaleihin (booraksiin, uleksiittiin tai kolemaniittiin) tai booraksin sekä kalsiumfluoridin (fluoriitin) seokseen, seokset yhdistettiin hiileen (-10 + 5 mm) ja pantiin tynnyriin. Tynnyriä pyöritettiin uunissa ja sitä kuumennettiin 1100 °C:n lämpötilassa käyttäen kuumennusprofiilia, joka oli samanlainen kuin kaupallisissa Becher-pelkistysuuneissa, sellaisen pelkistyneen ilmeniittinäytteen aikaansaamiseksi, jonka koostumus oli samanlainen kuin kaupallisissa tuotantoyksiköissä. Pelkistettyä ilmeniittiä uutettiin suolahapolla 9,1-paino-%:isessa kiintoainekonsentraatiossa 60 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Tulokset taulukossa 21 osoittavat, että kun boraattimineraaleja on lisätty ilmeniittiin ennen pelkistystä, niin epäpuhtaudet saadaan poistumaan hyvin TiO_2-pitoisuuden vastaavasti lisääntyessä.

Taulukko 21

	Lisäys		Pelkistys			Määritysarvot				
Reagenssi	Kokonais-määrä (% w/w)	Suhde	Lämpö-tila (°C)	Aika (h)	Happo-uutto	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Mn_3O_4 (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)
Ilman lisä-ainetta	-	-	1100	10	2 M HCl	92,4	3,22	1,55	1,55	1,12
Booraksi	4	-	1100	10	2 M HCl	95,5	11,36	1,26	11,12	0,41
Booraksi + CaF_2	5	2 : 1	1100	10	2 M HCl	93,1	2,24	1,04	1,65	0,35
Uleksiitti	5	-	1100	10	2 M HCl	95,71	1,47	0,90	1,42	0,61
Kolemaniitti	3	-	1100	11	2 M HCl	93,8	2,72	1,24	1,27	0,51
Kolemaniitti	5	-	1100	11	2 M HCl	95,8	2,91	0,92	0,58	0,42

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, joka on tarkoitettu edistämään yhden tai useamman epäpuhtauden poistamista titaanipitoisesta materiaalista, t u n n e t t u siitä, että titaanipitoinen materiaali saatetaan kosketukseen yhden tai useamman reagenssin kanssa korkeassa lämpötilassa, ja siitä, että reagenssi(t) on valittu siten, että se(ne) muodosta(v)a(t) mainitussa korkeassa lämpötilassa faasin, joka dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pintoihin ja johon epäpuhtaus(det) kerääntyy(vät).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettuja epäpuhtauksia ovat yksi tai useampia materiaaleista, joita ovat pii ja/tai silika, alumiini ja/tai alumiinioksidi, mangaani, jäljellä oleva rauta, torium tai uraani.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistetut epäpuhtaudet sisältävät radionuklideja, kuten esimerkiksi uraania ja/tai toriumia ja/tai niiden yhtä tai useampaa tytärradionuklidia.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu lämpötila on valittu siten, että se lisää ainakin yhden titaanipitoisessa materiaalissa olevan tytärradionuklidin herkkyyttä käsittelylle.

5. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(ja) reagenssi(eja) on(vat) yksi tai useampi amorfista materiaalia muodostava reagenssi, esimerkiksi jokin sellainen amorfista materiaalia muodostava reagenssi, joita ovat boraatit, fluoridit, fosfaatit tai silikaatit.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(uja) amorfista materiaalia muodos-

tav(i)a reagenssi(eja) on(vat) jokin alkali- tai maa-alkalimetalliboraatti.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(uja) amorfista materiaalia muodostav(i)a reagenssi(eja) on(vat) jokin kalsium- tai natriumboraatti tai jokin kalsiumnatriumboraatti.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(ut) amorfista materiaalia muodostava(t) reagenssi(t) sisältä(v)ä(t) yhtä tai useampaa yhdisteistä $Ca_2B_6O_{11}$, $NaCaB_5O_9$ ja $Na_2B_4O_7$.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(ut) amorfista materiaalia muodostava(t) reagenssi(t) sisältä(v)ä(t) yhtä tai useampaa mineraaleista kolemaniitti, uleksiitti ja booraksi.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(ut) reagenssi(t) sisältä(v)ä(t) yhtä tai useampaa amorfisen materiaalin modifikaattoria.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amorfisen materiaalin modifikaattori on fluoriitti.

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu korkea lämpötila on alueella 900 - 1200 °C ja edullisesti alueella 1050 - 1200 °C.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi käsittää sen, että käsiteltyä titaanipitoista materiaalia uutetaan epäpuhtauden(ksien) poistamiseksi hapolla, joka on edullisesti suolahappo tai rikkihappo.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happouutto suoritetaan siten, että seokseen on lisätty fluoridia.

15. Menetelmä, jonka tarkoituksena on edistää radionuklidien poistamista titaanipitoisesta materiaalista, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheen, jossa titaanipitoista materiaalia kuumennetaan siinä määrin, että tämä parantaa ainakin yhden tytärradionuklidin poistettavuutta menetelmän myöhemmissä vaiheissa.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua titaanipitoista materiaalia kuumennetaan yli 500 °C:n lämpötilassa, edullisesti vähintään 1000 °C:ssa, esimerkiksi vähintään 1300 °C:ssa.

17. Patenttivaatimuksen 15 tai patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennettu titaanipitoinen materiaali muunnetaan synteettiseksi rutiiliksi, mihin edullisesti kuuluu se, että materiaalin sisältämä rauta pelkistetään metalliseksi raudaksi ja metallinen rauta hapetetaan sitten vesipitoisessa liuoksessa erotettavissa olevaksi rautaoksidiksi, jota synteettistä rutiilia uutetaan myöhemmin radionuklidien poistamiseksi.

18. Patenttivaatimuksen 15 tai patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu titaanipitoinen materiaali on ilmeniittiä käsittelemällä muodostettua synteettistä rutiilia ja mainittu muuntaminen sisältää sen, että materiaalin sisältämä rauta pelkistetään metalliseksi raudaksi ja metallinen rauta hapetetaan vesipitoisessa liuoksessa erotettavissa olevan rautaoksidin muodostamiseksi.

19. Menetelmä, jonka tarkoituksena on edistää radionuklidien ja/tai niiden yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamista titaanipitoisesta materiaalista, t u n n e t t u sii-

tä, että se käsittää vaiheen, jossa titaanipitoista materiaalia käsitellään radionuklidien ja niiden yhden tai useamman tytärradionuklidin aggregoitumisen tai konsentroitumisen aikaansaamiseksi siinä määrin, että tämän vaikutuksesta ainakin yhden tytärradionuklidin poistettavuus myöhemmissä käsittelyvaiheissa paranee.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu käsittely sisältää kuumennuskäsittelyn.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu esikäsittely sisältää lisäksi sen, että titaanipitoinen materiaali saatetaan kosketukseen yhden tai useamman reagenssin kanssa, jotka on valittu siten, että ne muodostavat mainitun kuumennuskäsittelyn johdosta faasin, joka dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pintoihin ja johon radionuklidit ja mainitut yksi tai useampi tytärradionuklidi kerääntyvät.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(ja) reagenssi(eja) on(vat) yksi tai useampi amorfista materiaalia muodostava reagenssi, esimerkiksi jokin sellainen amorfista materiaalia muodostava reagenssi, joita ovat boraatit, fluoridit, fosfaatit ja silikaatit.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(uja) amorfista materiaalia muodostav(i)a reagenssi(eja) on(vat) jokin alkali- tai maa-alkalimetalliboraatti, edullisesti jokin näitä edustava kalsium- tai natriumboraatti tai kalsiumnatriumboraatti, esimerkiksi yksi tai useampi yhdisteistä $Ca_2B_6O_{11}$, $NaCaB_5O_9$ ja $Na_2B_4O_7$.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(ut) amorfista materiaalia muodos-

tava(t) reagenssi(t) sisältä(v)ä(t) yhtä tai useampaa mineraaleista kolemaniitti, uleksiitti ja booraksi.

25. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 21 - 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu(ja) reagenssi(eja) on(vat) yksi tai useampi amorfisen materiaalin modifikaattori, esimerkiksi fluoriitti.

26. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 20 - 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kuumennuskäsittely sisältää sen, että titaanipitoista materiaalia kuumennetaan alueella 900 - 1200 °C olevassa lämpötilassa, edullisesti alueella 1050 - 1200 °C olevassa lämpötilassa.

27. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu titaanipitoinen materiaali on ilmeniitti, muuntunut ilmeniitti, pelkistetty ilmeniitti tai synteettinen rutiili.

28. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että niitä tytärradionuklideja, joiden herkkyyttä käsittelylle lisätään, ovat ^{228}Th ja ^{228}Ra.

29. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi vaiheen, jossa radionuklidi(t) erotetaan titaanipitoisesta materiaalista.

30. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi sen, että käsiteltyä titaanipitoista materiaalia uutetaan radionuklidien poistamiseksi hapolla, edullisesti suolahapolla tai rikkihapolla, esimerkiksi siten, että materiaalia uutetaan ensin rikkihapolla ja sitten radiumin poistamiseksi suolahapolla.

31. Menetelmä rautaa sisältävän titaanipitoisen materiaalin, esimerkiksi malmin, kuten ilmeniitin, käsittelemiseksi pelkistämällä titaanipitoisessa materiaalissa oleva rauta suurimmaksi osaksi metalliseksi raudaksi pelkistävässä atmosfäärissä uunissa, edullisesti pitkänomaisessa pyöriväs-sä uunissa, minkä avulla saadaan niin kutsuttua pelkistettyä titaanipitoista materiaalia, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää sen, että uuniin syötetään titaani-pitoista materiaalia, pelkistintä, edullisesti rakeista hiilipitoista materiaalia, esimerkiksi hiiltä, ja yhtä tai useampaa reagenssia, joita ovat edullisesti yksi tai useampi amorfista materiaalia muodostava yhdiste, pidetään uunissa yllä korkeaa lämpötilaa, otetaan uunista poistoaukon kohdal-ta talteen seos, joka sisältää pelkistettyä titaanipitoista materiaalia, ja käsitellään pelkistettyä titaanipitoista materiaalia toriumin ja/tai uraanin ja/tai näiden yhden tai useamman tytärradionuklidin poistamiseksi.

32. Patenttivaatimuksen 31 mukainen menetelmä, t u n n e t -t u siitä, että mainittu korkea lämpötila on alueella 900 - 1200 °C, edullisesti alueella 1050 - 1200 °C.

33. Patenttivaatimuksen 31 tai patenttivaatimuksen 32 mukai-nen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi sen, että metallinen rauta märkähapetetaan erotetta-vissa olevaksi rautaoksidiksi, ja siitä, että radionuklidit erotetaan hapetuksen aikana.

34. Patenttivaatimuksen 31, 32 tai 33 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi käsittää sen, että käsiteltyä titaanipitoista materiaalia uutetaan radio-nuklidien poistamiseksi hapolla, edullisesti suolahapolla tai rikkihapolla, esimerkiksi uuttamalla ensin rikkihapolla ja sitten suolahapolla.