

# 公告本

修正  
年月日  
85.10.4 補充

申請日期	81.04.16
案 號	81102991
類 別	C01G 25/02

A4  
C4  
修正頁(85年10月) **813558**

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 新 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	降低鋯英石精砂中放射性成份含量之方法
	英 文	"PROCESS FOR REDUCING THE CONTENT OF RADIOACTIVE COMPONENTS IN ZIRCON CONCENTRATE"
二、發明 創作人	姓 名	1. 麥可·約翰·何立特 2. 羅斯·亞歷山卓·馬克雷蘭 3. 馬修·仲·李迪 4. 伊安·艾德華·葛瑞 5. 克里斯多夫·安德烈·佛萊密
	國 籍	1-4 澳洲                      5. 愛爾蘭
	住、居所	1-3 均澳洲維多利亞省南米伯林市銀行街15號 4. 澳洲維多利亞省米伯林港威廉斯頓路339號 5. 加拿大安大略省彼得市奈爾維爾路25號
三、申請人	姓 名 (名稱)	澳洲商維米拉工業礦物有限公司
	國 籍	澳洲
	住、居所 (事務所)	澳洲維多利亞省南米伯林市銀行街15-29號2樓
	代 表 人 姓 名	伊安·羅伯特·南奇維爾

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

## 五、發明說明(1)

移除來自鋯英石之放射性

本發明係指一種能夠將鋯英石精砂中放射性成份，部份移除之處理方法。

本發明之一具體實例，提供一種將濃縮鋯英石所含有的放射性核種全部或部份移除的製程。本發明之製程概要包括下列三個基本步驟，各為：

1. 一個至少能夠將鋯英石部份分解的加熱處理步驟；
2. 一個用於熱處理後之鋯英石所含放射性核種之浸濾作用的化學處理程序；以及
3. 將鋯英石中放射性核種有效移除的相分離過程。

如以下所述其他步驟亦屬之。

所有商業上可取得之鋯英石均具放射性，這些放射性來自鋯英石晶格內的鈾 238 與釷 232 以及它們個別衍生之放射性元素。這些經由原放射性核種輻射衰變所衍生的元素，具有連續不斷由一個原放射性核種輻射繼續衰變，形成連串分解反應，直到最終元素無法再分解，成為安定元素為止的特性。就釷 232 而言，第一次分解後尚須經九次持續的分解反應，而鈾 238 經初次分解後，仍要再進行 13 次的分解反應。一般商業用途的鋯英石在原屬礦石形成時，都已經過相當年代，故已建立“永恆平衡 (Secular Equilibrium)”，即其衍生之放射性元素均具有與原放射性核種相同的分解速率。故於此狀態下，放射性核種分解速率，亦即鋯英石放射性，等於每個原核種分解速率乘以原核種分解鏈的有效分解次數所得之積。亦就是說，衰變鏈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明( ) 84. 1. 26 修正補充

是原核種放射性的乘數。

大多數商業上製造的鋳英石精砂以釉或底料型式用於陶器。無論是先製成陶瓷土原料或直接用於釉彩或瓷器，鋳英石均先經細磨，使其更易於適用在各種陶瓷的應用。該種將至少部份磨成超細(次微米)尺寸分佈的過程，無論是鋳英石直接研磨或是溼磨過的鋳英石再乾燥，均會造成粉塵的揚昇，同樣在以後處理研磨過的產品時也會發生。

具典型低程度放射性之鋳英石當以商業用鋳英石之形式使用時，會造成對健康的潛在危害。暴露於富含粉塵的空氣環境之下，吸氣時帶入的微細鋳英石粉塵會在肺部積留成顆粒。這些顆粒所含的放射性核種部份溶入體液後，會造成阿爾發輻射分流到身體某些易受放射性傷害的部份。

表1 提供各種商業用鋳英石所含放射性元素放射分解的速率分析(每秒鐘分解一次稱為一個白克瑞爾(Becquerel, Bq.))。表1 另外列出呼吸環境有0.1 微米粉塵，評估造成暴露於阿爾發輻射大於國際輻射保護協會所提的對大泵每年1mSv的上限，以反對一般員工每年5mSv的上限的程度。大多數研磨產品的工作場所，會使其工廠環境的粉塵程度超過1.0 毫克/立方米。

由表1 可以明顯看出，對於幾乎所有商業用鋳英石種類，無論是研磨鋳英石或是處理研磨過及已研磨成微米尺寸的鋳英石，均對於工作人員健康有相當大的潛在威脅。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

表一：商用結晶石研磨過程分析與變化

	A	B	C	D
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	65.9	66.1	66.3	66.4
SiO <sub>2</sub>	31.4	32.3	33.0	32.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.080	0.040	0.052	0.021
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.08	0.29	0.20
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.0471	0.0330	0.0436	0.0351
ThO <sub>2</sub>	0.0281	0.0160	0.0163	0.0116
總放射量 (Bq/g)	79.0	52.56	69.85	55.6
阿爾發活性 (Bq/g)	45.1	38.8	39.7	31.6
最大0.1毫米粉塵程度，毫克/立方米 (公眾暴露為1 mSv/年)	0.034	0.052	0.043	0.055
最大0.1毫米粉塵程度，毫克/立方米 (工作人員暴露為5 mSv/年)	0.753	1.15	0.93	1.19

## 五、發明說明(4)

況且有許多商業上銻英石，為了運送方便，其值超過國際原子能委員會建議，每公克不得超過70Bq. 的放射性物品標示上限，其它許多銻英石則接近此一上限。

以往為移除銻英石放射性所作的努力，進展十分有限。所有的努力都朝向試圖直接以無機及有機酸溶液來瀝洗放射性核種。先前技藝的一個試驗報告顯示，以醋酸、鹽酸與硝酸瀝洗，可以有效的立即降低貝它放射性高降36%。但是並沒說明這種降低能夠維持多久，因為移除出周期甚短的放射貝它線的衍生元素，會很快的再恢復原來程度，因為原核種元素會再衰變產生衍生物。

早期的其它技術中，一種移除銻英石表面塗佈層所含鐵質及有機質以達到素材等級的處理，亦能達到移除部份鈾與鈾的成果。由此得到的處理結果，是濃硫酸（亦即在150℃）可以移除28%的鈾與47%的鈾。但是對於殘餘物放射性程度的影響無法得知，因為並沒對衍生物作出評估。由於放射性主要來自鈾衍生物，而非鈾衍生物，故為有效降低放射線強度，整個鈾衍生鏈需要較觀察所得移出更高部份。

咸知鈾及鈾均能配合銻英石晶格結構，而且廢漿在結晶化過程中，銻英石接受鈾而成為含銻英石的岩石。銻英石也常在初次結晶作用時接受富含鈾物質而結合一起。富含鈾的鏈再因長時的放射損害，而使得銻英石晶格局部分解，此一過程稱為melamictisation。此過程產生的體積變化造成銻英石裂痕的擴大，酸性反應物即可利用此間隙進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

入晶格，造成局部移除鈾及部份鈾。然而，鋳英石晶格的巨大架構的安定性使得核種移除受到限制，尤其是對鈾及其衍生物。

先前已知，熱處理可以有效的應用於鋳英石分解，並以其後處理將鋳英石內的氧化鋳與砂分離，回收氧化鋳。該種熱處理包括與硫酸烘燒，與生石灰、石灰石或白雲石烘燒，電漿電離，與矽氟烘燒，以及加氯烘燒。然而這種處理方式從未應用於商業用途，回收鋳英石內之砂與氧化鋳產物。

在以往，從未曾有過能夠讓鋳英石經熱分解，回收其中近所有氧化鋳與砂為單一產品的報告。事實上，若沒有移除如放射性類有害雜質原因趨使，確實也缺少發展這方面的動機。

在由回收氧化鋳的鋳英石熱處理過程中，放射性類的情形從未於報告中提過，即使如果曾有測量。氧化鋳及鋳化合物的生產需求，佔全世界鋳英石產量的10%以下。由這些用途的價值，即可以認知，為鋳英石分解與回收砂所下的各種廠房、設備、化學品及其它消耗品費用是值得的。但是鋳英石主要應用所需者為直接礦石狀態，也可能是粉碎過的。為尋求一種移除鋳英石中放射性物質的方法以及該法中將鋳英石晶格分解方法，故能產生一種並不移出砂的分解反應技術發展，尤其在許多陶瓷的應用方面，多半希望砂也含在組成份中。

由於移除砂所費化學品成本太高，故在大型生產情況下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

， 移除矽元素的價值不高，故不建議進行矽的移除。

所以所需要的製程為：

1. 以最少反應物破壞鋯英石晶格。
2. 將放射性物質由被破壞的鋯英石中移出。
3. 不消耗反應物於不必要的矽移除，以免增加成本。

根據以上所述，本發明提供一種製程，將鋯英石精砂中放射性組成份含量降低，製程包括下列步驟：

- i 濃縮鋯英石與一添加劑共存下加熱，加熱條件足使濃縮鋯英石至少部份解離；
- ii 冷卻步驟(i)所得產物；
- iii 步驟(ii)所得產物送化學處理，至少移除步驟(ii)所得產物放射性組成的部份，但無需移除矽或氧化鋯；而且
- iv 回收步驟(iii)所得產物中的氧化鋯與矽。

以上所述步驟之後，亦可附加下列步驟：

- v 洗滌步驟(iv)所得產物；
- vi 將步驟(v)所得產物乾燥並煨燒，移除剩餘小份，製得乾燥粉狀產物，其放射性程度明顯減低；
- vii 將酸再生，並且／或者將分離出之放射性核種穩定成固體廢棄物型態。

製程中，亦可對鋯英石加入具有能使鋯英石加速熱解為其它型式效果的添加劑。

該等添加劑可為任何於形成化合物或液態時，親矽過於親氧化鋯的金屬氧化物，但不限於此，或是任何能分解成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

一種金屬氧化物的化合物，或任何見同樣效果之添加劑。特定言之，化學周期表上所列第一與第二族的元素（亦即，鹼金屬與鹼土族元素）形成之氧化物已知效果良好，許多矽鹽類氧化物具相似效果。亦有許多種類添加物亦益於本製程。譬如，矽本身，及多種的助熔劑亦為可用添加劑。添加劑也可混合使用。添加劑形成的化合物也可取代添加劑混合物。礦石類也可用於製造一或多種所需的添加物。

熱處理溫度可由800℃以上到1800℃，依使用添加劑與添加方式而定。熱處理可能產生於熱處理溫度下為部份液態的產物，或可為完全固態產物。已知在熱處理製程中，若有少量液態存在，有助於減少反應完成的時間。熱處理可於任何氣相的大氣條件下進行，包括完全為氧或具強還原性的環境。

熱處理的進料準備方式範圍很廣，可以在熱處理給料前預與添加劑直接混合，或是形成塊結或團塊的混合物，甚至是鋯英石與添加劑燒結而成的產物。選用何種方式應依鋯英石物性與添加劑種類而定。在熱處理步驟亦可加入如媒或焦炭等固體燃料。

熱處理可在任何適用設備進行，包括流動床、固定爐及旋轉窯與電漿焰與燃燒爐。目前適用設施為一種旋轉窯式，以其易於配合液態且最大操作溫度範圍甚廣。

熱處理使鋯英石轉化為它相的程度，可視添加劑加入程度而定，而添加劑加入程度又依放射性所需降低的程度，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

以及最終產物的化學屬性而定。通常達到最大移出所需添加劑之重量百分比低於20%。某些添加劑僅需10%重量百分比即達到最大移除。即以大部份狀況而言，添加劑以氧化物存在的程度在5到15重量百分比即適用。實際的添加劑量是以經濟效果、產物化學組成，與放射性核種移除程度而定。在某些情形下，添加劑重量可以是鋳英石重量的數倍。

熱處理時高溫停留時間依添加劑性質與操作溫度決定。已知的有效停留時間有從30分鐘到5小時。

熱處理後之鋳英石冷卻，可在任何適當的冷卻裝置下進行，包括流動床冷卻或在一小冷式旋轉冷卻器冷卻。冷卻亦可由噴水方式直接淬冷。

冷卻至適當溫度之後(亦即，低於300℃)，處理過的鋳英石送入一連串化學處理過程，用以移除放射性物質以及可能的選擇性移除添加劑。最適用之化學處理方式是以無機或有機酸澀洗。澀洗之前，加熱過後的產物可以先依其煨燒前之方式，加以壓碎或磨碎，使其尺寸適於澀洗。澀洗可於任何適用之批式或連續式槽。

譬如，加熱的，攪拌槽或流動床槽可以使用。典型的澀洗溫度在20-150℃，由添加劑與澀洗劑而定。亦可加壓澀洗。澀洗時間可由10分鐘到10小時，依添加劑性質、熱處理溫度與時間，選用的澀洗劑與其濃度與溫度而定。

任何酸均可用於酸澀洗，然而以鹽酸、硝酸與強有機酸為較適用。硫酸對於鐳核種不見有有效移除能力，但仍然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

可以用來移除其它放射性核種。酸瀝洗進行方式可以是批式或連續式，且可以為多段式，獨立操作或以固相與液相逆流方式於各段間進行。有效完全將添加劑分離出而不致明顯的分離出氧化鋯或矽亦可作到，唯對有效減少放射性而言，將添加劑完全移除並無必要。

瀝洗後之瀝洗液可由任何適當方式從無機質中分離出，包括增濃、過濾與洗滌方式。所得無機質產物可再經適當方式乾燥與煨燒以去除水份及分子水。

已知瀝洗後產物經溫度範圍 $300^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$ 煨燒後可以將具揮發性物質完全去除。

在瀝洗之前，亦可使用其它化學處理方式將加熱過之產物內添加劑與放射性核種溶出。譬如，瀝洗前的氯化與鹽酸反應就此目的而言即十分有效。

本發明揭示內容之特定具體實例中，咸已認知，對鋯英石加入添加劑，使鋯英石晶格在加熱過程中部份斷裂，而不形成氧化鋯型態，能夠有助於在瀝洗階段移除鈾與鈾。如前所述，鈾與鈾氧化物會在氧化鋯的相內，而這些相會阻礙瀝洗，故在氧化鋯相形成時，移除會受到限制。謹慎選用添加劑可以避免氧化鋯自成一相，尤其在本製程的最終產物並不需具有類似原鋯英石組成的情況時（例如，最終產物用於陶瓷業）

在避免生成氧化鋯相當量的添加劑方式中，包括加入足量的含矽添加劑，以消耗在生成二次鋯英石時可能形成之氧化鋯。雖然因為矽是使用氧化鋯產物的陶瓷業所常用一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

五、發明說明(10)

種成份，且易於取得，價格不貴，極適於使用，但其它大多數能同樣遏止氧化鋯生成的添加劑亦具有類似的優良效果。

本發明揭示內容之另一具體實例中指出，含有氧化鈣的添加劑(亦即：灰石，熟石灰、鈣矽石)，每一單位具有能提供在熱處理過程中較高的鋯英石解離程度之優點。這是因為在所揭示熱處理步驟條件下會形成組成為 $2CaO \cdot ZrO_2 \cdot 4SiO_2$ 的鋯矽鹽相。此相消耗之矽量(亦即，由鋯英石分解出)為含鈣添加劑中每一單位重量之氧化鈣，可以消耗掉2.1單位重量的矽。此相另一附加優點是在瀝洗時具相當的惰性。故若最終產物含鈣並不破壞且可增加本身性質時，瀝洗條件可以定為不移除最終產物的鈣。依此方式，瀝洗時反應物消耗明顯可以降低，而且不損及瀝洗時對放射性核種的移除。

固然如前揭示製程之瀝洗液用任何可接受與適用的方式再處理或排棄，此處亦揭示一種處理方式，特別適用於穩定放射性元素，而且具有特別的優點。

本方法特別適用於以氫瀝洗熱處理過鋯英石後之液體，但不限於氫液範圍，是將液體加熱，亦即用噴出式烘燒，使其中存在的鹽類產生熱水解(Pyrohydrolysis)，再生成形成酸的蒸汽及形成含放射性的氧化物。

瀝洗液在熱處理前，可再加入金屬鹽類，可以直接加入，亦可將金屬或金屬化合物在酸液中先熔化。瀝洗後的酸液尤其可再繼續利用，諸如金屬浸泡或由其它礦物中瀝洗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(11)

金屬化合物，例如將鈦鐵礦提升品質為合成金紅石。

瀝洗液熱水解的效果，可由熱分解前在瀝洗液中加入少量的亞硫酸鹽或硫酸增加。瀝洗液在熱處理前，亦可利用各種適當的方式，例如蒸發、離子交換、溶劑萃取、薄膜萃取或逆滲透等等，將放射性核種濃縮。

另一種對瀝洗液適當且有效的處理方式，是將瀝洗液中和，亦即，加入鹼性金屬氧化物或氫氧化物固體，懸浮液或溶液。金屬鹽與銀及／或亞硫酸鹽或硫酸也可以在中和反應之前或之後加入。依此方式，會在鹽類溶液中生成一種含放射性核種固體的懸浮液。將固體由液體分離出的方法可為任何適當方式，亦即增稠器過濾與洗滌。此時即可將含放射性核種固體直接排棄或煏燒再使其穩定後排棄。放射性核種亦可在處理前以前述之各種適當方式在瀝洗液中濃縮。

以下所舉實例及比較實例可更述明本發明：

## 實例一

鋯英石組成份與尺寸分配如表二，測量所得之全放射量為130Bg/g（亦即，已達永恆平衡），送入20%迴流鹽酸瀝洗，強烈攪拌6小時（試驗A）

表二：實例1-4所用鋯英石之組成

	(重量百分比)
ZrO <sub>2</sub>	64.30
HfO <sub>2</sub>	1.40
SiO <sub>2</sub>	32.50

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

$P_2O_4$	0.30
$Y_2O_3$	0.31
$La_2O_3$	0.006
$CeO_2$	0.012
$TiO_2$	0.11
$Fe_2O_3$	0.14
$Al_2O_3$	0.13
$V_2O_5$	0.11
$CaO$	0.022
$MgO$	0.033
$U_3O_8$	0.071
$ThO_2$	0.066

尺寸分配

尺寸(微米)	Cum % 通過
50	90
40	37
30	4
20	1

試驗最後，瀝洗過之銻英石以過濾及洗滌方式由瀝洗液分離出。銻英石再經乾燥後，以加瑪(一種)光譜分析鈾與鈦。其後數周每周作一次加瑪光譜分析。分析所得結果列如表三。

表二的銻英石再經磨成顆粒尺寸分配如表三，再對已磨過原料，重覆如上所述之處理過程(試驗B)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(13)

表三：實例1 銻英石磨後尺寸分配

尺寸(微米)	Cum % 通過百分比
30	88
20	72
10	49
5	34
1	11

本試驗所得結果亦列於表四。

銻英石(如表二者)也進行加壓瀝洗，鹽酸20%迴流，溫度為150℃，其後再經過濾、洗滌與乾燥(試驗C)。試驗C結果列於表三以與其它試驗作比較。

表四：實例1 瀝洗後銻英石之化學性與放射性測量分析

	總加瑪活性			
	Bq/g	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	ThO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
未經處理的	73	0.071	0.066	64.3
試驗A				
-24小時	66	0.068	0.044	63.3
-1周	64			
-2周	65			
-3周	65			
(經過瀝洗)				
試驗B(磨過)				
-24小時	66	0.065	0.037	63.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(14)

-1 周	65
-2 周	64
-3 周	58

(經過瀝洗)

## 試驗 C (加壓)

-24小時	59	0.068	0.046	60.1
-1 周	60			
-2 周	63			
-3 周	58			

(經過瀝洗)

表三所得結果證實，對銻英石以酸瀝洗並非一種有效明顯移除放射性的方式，雖然可以看出確有移除一些鈾。

實例 2

將如表二的銻英石，各別與 13% 重量百分比的石灰與 25% 重量百分比的石灰（比值為混合後之值）混合製成含 8% 重量百分比水份的兩種銻英石燒結塊，形成直徑為 25 毫米，高 10 毫米圓柱狀混合物，並使圓注硬化。

各型式燒結塊均於 1400℃ 加熱 1 小時，再緩慢冷卻至室溫。燒結塊再經擊碎通過 2.5 毫米，以超過 20% 重量比的鹽酸迴流瀝洗 6 小時。瀝洗後殘餘物經乾燥後以加瑪光譜分析鈾與鈾。兩種型式燒結塊煨燒與瀝洗後產物分析所得結果摘要錄於表五。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

表五：實例2之銻英石經烘燒與濕洗後化學性與放射測量分析

	總加瑪活性Bq/g	重量百分比				
		U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	ThO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
未經處理	73	0.071	0.066	64.3	32.5	0.022
13%氧化鈣試驗 烘燒過*						
-24小時 (經過烘燒)	24	0.061	0.059	56.1	28.4	13.0
濕洗過	8.5	0.037	0.039	63.9	32.0	3.01
-4周 (經過濕洗)	9.0	-	-	-	-	-
25%氧化鈣試驗 烘燒過**						
-24小時 濕洗過	27	0.039	0.052	48.0	24.5	25.0
-24小時	9.0	0.049	0.027	63.7	32.1	6.57
-4周 (經過濕洗)	11	-	-	-	-	-

\* (註：X 光繞射出銻英石、氧化銻與Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)

\*\* (註：X 光繞射出氧化銻與Ca<sub>5</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)

(請先閱請背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

五、發明說明(16)

表五的結果顯示出，煨燒／瀝洗的處理方式對於放射性物質的移除極有效，但未能明顯的移除氧化鋯及矽。煨燒後之總加瑪輻射量與熱分解期間所有含於鋯英石內的氧氣脫離後一致。這種分離造成的活性程度降低並不能維持長久，因為大多數的氧氣會在短時間(在5-10天)因輻射衰變而恢復。然而，經過瀝洗後活性程度的降低，卻能與將幾乎全部放射性核種移除後一致，除了鈾238與鈾232的少數殘餘量外。

經過70天後，繼續衰變衍生的元素所產生的最後總活性(阿爾發與貝它之和)並不會超過大約30Bq/g。

此一最終活性僅約為原活性的15%。

對煨燒後產物(表五)作X光繞射得到的另一項有意義觀察是發覺到，在有加25%氧化鈣的試驗中，檢測出的組成份的相與原先組成份的比例不符。對每項煨燒後產物微相(photomicrograph)分析，均顯示出一類似玻璃的相(液體於煨燒情況)，這也就是造成X光檢測所得相與原加入組成份不同的原因。此一玻璃狀的相經過瀝洗後即完全消失，其它相仍保留。

實例三

例二試驗中，加入13%氧化鈣的鋯英石瀝洗殘餘物經磨成100%通過20微米大小，重覆送入與例二完全一致的瀝洗過程。固然不能進一步明顯移除鈾、鈾或總加瑪活性，但在最後瀝洗殘餘物中的氧化鈣程度為0.20%，這表示僅需在瀝洗之前簡單的細磨，就可以移除添加劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

實例四

本例在於說明熱處理過產物在加熱過程中若有少量液相形成的影響，以及所揭示製程的效用性。

例二的第一項試驗(添加13%氧化鈣)再重覆，但烘燒溫度稍低(1350℃)。此時烘燒產物中檢測不出玻璃狀相。

以X光繞射分析熱處理後材料，顯示了 $\text{CaSiO}_3$ 氧化鈣及鈣英石的存在，亦即，所測得之諸相與原組成相符合。

表六列出試驗所得之其它結果

表六：例四烘燒及瀝洗後鈣英石之化學性與放射測量分析

	總加瑪活性Bq/g	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{ThO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$
未經處理	73	0.071	0.066	64.3	32.5	0.022
加13%氧化鈣試驗						
瀝洗後-1周後的瀝洗	30	0.063	0.041	64.0	30.7	0.27

依明顯的，殘餘物加瑪活性高於1400℃熱處理，形成部份液相時，類似的試驗所得。同時鈾與鈷的移除效果也較差。

隨著添加氧化鈣的程度，鈣英石的分解會增大，且若形成的是 $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ 而非 $\text{CaSiO}_3$ ，對加瑪射線的降低會更有效。同時，經過長期平衡試驗得知， $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ 是在1350℃與1400℃下最安定的產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

顯然少量液相的形成，可以明顯增進為達到所需平衡組成的元素重分配。

實例五

本例說明在重分配過程與鈾及鈦最終移除過程中，形成少量液相以及氧化鋯相存在時發生的影響。

具有如表七分析值之鋯英石經磨細(80%通過4.7微米)與化工級碳酸鈣搗混成泥，使具有10%氧化鈣(相對每一單位的鋯英石)。

表七：例五之鋯英石分析

	重量百分比
ZrO <sub>2</sub>	65.0
HfO <sub>2</sub>	1.35
SiO <sub>2</sub>	32.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18
FeO <sub>3</sub>	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.02
CaO	0.02
CeO <sub>2</sub>	0.008
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.054
ThO <sub>2</sub>	0.052

混合物如前所述製成丸狀。這些丸經1400℃加熱6小時再淬火冷卻。其後對於所含各相上的鈾與鈦作電子微探針

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(19)

(Electron microprobe) 分析，與烘燒後產物所作相同（即包括鋇英石、氧化鋇  $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$  與玻璃狀相）。

大的氧化鋇相中發現含有將近 0.12%  $\text{U}_3\text{O}_8$ ，亦即其作用如同一收集槽（加入時為 0.05%）。故證實氧化鋇相的存在為前面所述瀝洗試驗移除鈾效果不彰之主因。玻璃狀相為類似的鈾收集槽，故可使瀝洗過程更易於移除鈾。

以類似方式再製備一混合物，使其中鋇英石、氧化鈣與二氧化矽原料（重量比）的比值為 0.5:0.2:0.3。使用之矽為化工級。經熱處理後，同前的方式檢出鋇英石、 $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$  與一玻璃狀相，亦即，因為加入矽的緣故，氧化鋇相已不再存在。

電子微探針分析顯示出，當氧化鋇相不存在時，將近 50% 原先含於鋇英石進料的鈾與鈾會轉化成玻璃狀相，玻璃狀相將這兩種元素以 0.2-0.3% 的氧化物（ $\text{U}_3\text{O}_8$  與  $\text{ThO}_2$ ）型態包括。

由於玻璃狀相可瀝洗出，且玻璃狀相中的鈾與鈾在瀝洗時已移除（參見例二），故將氧化鋇相消除，有助於放射性核種併入玻璃狀相而移除。

實例六

分析值如表九（未經經理）的鋇英石審慎的與化性純的石灰或氧化鎂（或兩者）混合，比例如表八所示，再加入 8% 的水製成燒結塊（直徑 25 毫米）。燒結塊經乾燥後加熱到  $1400^\circ\text{C}$  4 小時，之後以水淬冷。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(20)

表八：例六試驗之添加劑

試驗	氧化鈣莫耳數 / 氧化鋅莫耳數	氧化鎂莫耳數 / 氧化鋅莫耳數
A	0.5	0
B	0.375	0.125
C	0.25	0.25
D	0	1.0

淬冷後之燒結塊經擊碎後以 250 微米濾網篩過，再以 3%重量 / 體積的 5M 濃度鹽酸瀝洗 16 小時。處理過後之結果摘要列如表九。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

重量百分比

樣品	總加獨活性 (Bq/g)	重量百分比					MgO	XRD (roast product)
		U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	ThO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO		
未經處理烘燒後產物	73	0.076	0.069	64.7	32.5	0.022	-	
瀝洗殘餘物 (一周後)								
試驗 A	13	0.057	0.040	57.0	30.1	5.6	0.02	Ca <sub>2</sub> ZrSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub> +ZrSiO <sub>4</sub> +ZrO <sub>2</sub>
試驗 B	20	0.045	0.018	66.9	28.7	0.06	0.02	ZrSiO <sub>4</sub> +ZrO <sub>2</sub>
試驗 C	25	0.049	0.028	65.8	29.1	0.06	0.03	ZrSiO <sub>4</sub> +ZrO <sub>2</sub>
試驗 D	45	0.063	0.065	65.7	29.1	0.03	0.06	ZrSiO <sub>4</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

表九：例六試驗結果

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

## 五、發明說明(22)

這幾項試驗結果可以觀察出許多點。在加熱過程中，直接以鎂代替鈣為添加劑會造成放射性移除的效果降低，卻可增加鈦的移除。X光繞射結果指出在開始時以鎂代替鈣會促成玻璃狀相而非 $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ 。鎂氧單獨加入時生成 $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ 。瀝洗中矽的移除亦依這些相而定(玻璃狀與Forsterite)。鈦的移除則繫於熱處理過程玻璃狀相矽的移除，正如同前面例五所證實，鈦會進入玻璃狀相，而玻璃狀相易於瀝洗時處理。試驗中玻璃狀相的產生量深受溫度因素影響，即使僅有 $5^\circ\text{C}$ 的溫差亦會造成對玻璃狀相生成量明顯影響。

在熱處理過程加入鎂氧雖然產生不利的 $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ 相，但其亦有助於將最終瀝洗後產物的鈣及鎂有效完全移除，此最終產物具有接近原鋯英石的組成。

實例七

本例說明對瀝洗液熱解離以製造對地下水瀝洗具安定性的固體放射性廢棄物。

瀝洗與洗滌液的製造，是將加熱後的工業級灰石(10%)與鋯英石混合後，以鹽酸瀝洗。表十列出合併後液體的組成。

表十：例七瀝洗液分析

		克 / 公升
Zr	鋯	2.01
Hf	鈦	0.062
Si	矽	0.058

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(23)

Ti	鈦	0.064
Fe	鐵	0.25
Ca	鈣	6.50
U	鈾	0.038
Th	釷	0.070
Al	鋁	0.43
Y	鉕	0.17
Mg	鎂	0.17

Bq/毫升

U-238	鈾 238	0.56
Ra-226	鐳 226	0.84
Pb-214	鉛 214	0.83
Bi-214	鉍 214	0.80
Pb-210	鉛 210	1.02
Ac-228	錒 228	0.29
Pb-212	鉛 212	0.13
Tl-208	鉍 208	0.24

0.6 公升如表十的液體加入 8.5 公克濃硫酸，以生成石膏沈澱及再生鹽酸。所得溶液蒸乾，固體殘餘物在 200 °C 的蒸汽流中烘燒 2 小時，再於 800 °C 蒸汽流烘燒 2 小時，得到重 12.2 公克的固體產物。

經於大氣冷卻至室溫後，烘燒後之固體以模擬的地下水（氯化鈉 5 公克 / 公升，硫酸 0.5 公克 / 公升）以 65 公克 / 公升瀝洗 24 小時，酸鹼值維持大約 3。放置達 3 周之久

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(24)

的瀝洗液放射側量分析(Γ-光譜分析)所得如表十一。明顯的，在分析的精確範圍內，地下水僅萃取出非常非常微量的放射性核種。

表十一：例七瀝洗後的模擬地下水

		Bq/毫升
U-238	鈾 238	0.004
Ra-226	鐳 226	0.015
Pb-214	鉛 214	0.007
Bi-214	鉍 214	0.022
Pb-210	鉛 210	0.003
Ac-228	錒 228	0.001
Pb-212	鉛 212	0.002
Tl-208	鉍 208	0.022

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

85.10.4修正  
年 月 日 補充

五、發明說明( )

1. 一種降低鋇英石精砂中放射性成份含量的方法，該製程包括步驟為：
  - (i) 將濃縮鋇英石與一選自由(a)化學周期表上所列第一與第二族元素的氧化物及可分解成這些氧化物之化合物，其中該氧化物在升溫下加熱時能與矽石形成矽酸鹽，(b)矽石，及(c)助熔劑所組成之群之添加劑共同加熱，其條件需能使鋇英石至少部份分解；
  - (ii) 冷卻步驟(i)產物；
  - (iii) 步驟(ii)產物送入化學處理，包括以無機酸或有機酸浸提，以移除至少部份步驟(ii)產物含有的放射成份，但不必要明顯移除氧化鋇或矽石；並且
  - (iv) 將氧化鋇與矽石由步驟(iii)產物回收。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該鋇英石至少部份分解為氧化鋇及另一含矽石之相。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(i)與(ii)選用條件能夠在步驟(iii)至少部份移除添加劑。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中添加劑為能夠在加到高溫時與矽石生成矽酸鹽之化合物。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中添加劑是矽石或者助熔劑。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中添加劑是周期表中第I或第II族的一種或多種氧化物。
7. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中添加劑包括氧化鈣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

313558

修正  
補充  
85.10.14

A5  
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱: 降低鋯英石精砂中放射性成份含量之方法)

本發明揭示一種分離出鋯英石中放射性核種的製程。該製程包括在鋯英石中加入適當添加劑，加熱分解，以化學方式萃取出放射性核種，同時回收氧化鋯與矽。適當的添加劑種類包括助熔劑類，矽，以及在加熱後能與矽結合成矽鹽的氧化物。所揭示之化學處理方式包括以無機酸或有機類強酸的瀝洗。揭示內容亦包括使瀝洗萃取出之放射性核種穩定的方法。另一方法包括中和瀝洗液及以過濾或其它適當的液/固體分離技術將放射性核種固體回收。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝  
訂  
線

英文發明摘要(發明之名稱: "PROCESS FOR REDUCING THE CONTENT OF RADIOACTIVE COMPONENTS IN ZIRCON CONCENTRATE")

The Specification discloses a process for removing radionuclides from zircon. The process involves thermally decomposing the zircon in the presence of suitable additives, extracting the radionuclides chemically and recovering zirconia and silica. Suitable additives include fluxes, silica and any oxide capable of forming a silicate with silica when heated. Chemical treatments disclosed include leaching with mineral acids and strong organic acids. Methods of stabilizing the radionuclides extracted by leaching are also disclosed. One method involves spray roasting. Another method involves neutralization of leach liquor and recovery of radionuclide solids by filtration or other suitable liquid/solid separation techniques.

- 1. PK 5586
- 2. 322143
- 3. 366/92
- 4. 262CAL92
- 5. P1 9200634
- 6. 44211
- 7. 92/2753
- 8. PCT/AU90/00168

附註: 本案已向

國(地區)申請專利、申請日期:

案號:

- 1. 澳洲
- 2. 阿根廷
- 3. 智利
- 4. 印度
- 5. 馬來西亞
- 6. 菲律賓
- 7. 南非
- 8. 專利合作條約

- 1. 1991.4.15
- 2. 1992.4.15
- 3. 1992.4.15
- 4. 1992.4.16
- 5. 1992.4.14
- 6. 1992.4.14
- 7. 1992.4.15
- 8. 1992.4.15

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中步驟(i)選用的反應條件能促成包含 $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ 相的生成。
9. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中步驟(i)選用的反應條件能促成一種玻璃狀相及一包含 $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ 相的生成。
10. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中添加劑包括氧化鎂。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中添加劑包括能促進一種玻璃狀相而非 $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ 相生成的氧化鈣對氧化鎂比例。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中方法的步驟(i)是在 $800^\circ\text{C}$ 到 $1800^\circ\text{C}$ 溫度範圍下進行。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(i)選用的條件能夠避免氧化鋯相的生成。
14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中鋯英石不被加入充分的矽石，以抑制在步驟(i)氧化鋯相的生成。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中加入鋯英石的添加劑重量百分比不超過20%。
16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中加入鋯英石的添加劑重量百分比在5到15%。
17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中加入鋯英石的添加劑高於20%。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(iii)進行的浸提溫度範圍由 $20$ 到 $150^\circ\text{C}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所用的酸係由鹽酸，硝酸及有機強酸中選用。
20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中包括附加步驟：
  - (v) 洗滌步驟(iv)產物；
  - (vi) 乾燥並煨燒步驟(v)產物，以除去留存水份，製成一乾燥粉狀產物，具有與原先濃縮銻英石類似組成，但其放射性程度已明顯降低；並且
  - (vii) 再生酸且／或穩定分離出之放射性核種為一固體廢棄物型式。
21. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中包括對步驟(iii)浸提液的噴出烘燒，造成其中鹽類熱解，形成含放射性物質元素的氧化物的步驟。
22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中包括在噴出烘燒前加入少量亞硫酸鹽或硫酸的步驟。
23. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中包括對步驟(iii)衍生之酸性浸提液加入金屬氧化物的中和步驟，並從而回收固體放射性核種。
24. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中包括在中和反應前或後加入金屬鹽類及鋇及／或亞硫酸鹽或硫酸的步驟。
25. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中包括對回收的放射性核種固體烘燒的步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂