

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 963503 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **963503**

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

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **08.03.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **06.09.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.09.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **08.03.1995** PCT/AU1995/000112
Internationell ansökan - International
application

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

08.03.1994 AU 4299 07.06.1994 AU 6104

(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 • Hart, Kaye Patricia, Australia, AUSTRALIA, (AU)

6 • Houchin, Martin Richard, Australia, AUSTRALIA, (AU)

7 • McDonald, John Kenneth, Australia, AUSTRALIA, (AU)

8 • Sparrow, Graham Jeffrey, Australia, AUSTRALIA, (AU)

9 • 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 uutto

Extraktion av titanhaltiga material

Titaanipitoisten materiaalien uutto - Extraktion av titanhaltiga material

5 Keksinnön ala

Keksintö liittyy menetelmään, jolla on tarkoitus edistää epäpuhtauksien, erityisesti mutta ei pelkästään radionuklidien, kuten uraanin ja toriumin ja niiden tytärradionuklidien, poistamista titaanipitoisista materiaaleista, ja se koskee erityisesti sovellutusmuotoja, joihin sisältyy epäpuhtauksien, mukaan lukien erityisesti uraanin ja toriumin, poistaminen rapautuneesta eli "muuntuneesta" ilmeniitistä muodostuneista tuotteista.

Keksinnön tausta

Ilmeniitti (FeTiO_3) ja rutiili (TiO_2) ovat titaanimetallin ja titaanidioksidin valmistuksen merkittävimmät ja kaupallisesti tärkeät mineraaliraaka-aineet ja ne esiintyvät tavallisesti luonnossa yhdessä zirkonin (ZrSiO_4) ja monatsiitin ($(\text{Ce, La, Th})\text{PO}_4$) ohella "mineraalihiekkojen" eli "raskasmineraalien" komponentteina. Ilmeniitin luonnollinen rapautuminen johtaa ilmeniitissä ferrorautana (Fe^{2+}) alunperin esiintyvän raudan osittaiseen hapettumiseen ferriraudaksi (Fe^{3+}). Elektroneutraalisuuden ylläpitämiseksi on tietyn määrän hapettuneesta raudasta poistuttava ilmeniittikidehilasta. Tämä johtaa rakenteen muuttumiseen huokoisemmaksi ja titaanipitoisuuden nousuun (rautapitoisuuden pienenemiseen). Tällaisista rapautuneista materiaaleista käytetään nimitystä "muuntuneet" ilmeniitit ja niiden TiO_2 -pitoisuudet voivat ylittää 60 % TiO_2 :ta, mitä voidaan verrata stökiometrisessä (muuntumattomassa) ilmeniitissä olevaan 52,7 % TiO_2 -pitoisuuteen. Huokoiseen rakenteeseen tunkeutuu ilmeniitin rapautumisen eli muuntumisen edistyessä usein epäpuhtauksia, kuten aluminosilikaatteja (savimineraaleja) erillisinä pieninä jyväsinä, jotka sijaitsevat muuntuneen ilmeniitin huokosissa. Uraani ja torium näyttävät myös voivan tunkeutua ilmeniittiin tämän ilmiön aikana.

Suurin osa maailman ilmeniittikaivannaisista käytetään maali- ja paperiteollisuudessa käytettävien titaanidioksidipigmenttien valmistamiseen. Pigmenttilaatuokan titaanioksidia (titaanidioksidia, TiO_2) valmistetaan perinteisesti saattamalla ilmeniitti reagoimaan väkevän rikkihapon kanssa ja käsittelemällä sitä tämän jälkeen TiO_2 -pigmentin aikaansaamiseksi, joka valmistustapa on niin kutsuttu sulfaattireaktiotie. Tämä menetelmä on kuitenkin käymässä yhä lisääntyvässä määrin haitalliseksi ympäristöllisistä syistä, mikä johtuu tässä menetelmässä muodostuvista suurista tilavuuksista happamia nestemäisiä jätteitä. Vaihtoehtoiseen menetelmään - niin

- kutsuttuun kloridireaktiotiehen - sisältyy se, että materiaali saatetaan reagoimaan kloorin kanssa haihtuvan titaanitetrakloridin (TiCl_4) muodostamiseksi ja tämä muunnetaan myöhemmässä vaiheessa TiO_2 :ksi. Toisin kuin sulfaattireaktiotien kyseessä ollessa kyetään kloridireaktiotien avulla käsittelemään raaka-aineita, kuten
- 5 rutiilia, joiden TiO_2 -pitoisuus on suuri ja jotka sisältävät pienen määrän rautaa ja muita epäpuhtauksia. Tästä johtuen kloridireaktiotiessä esiintyy vähemmän ympäristöongelmia ja siitä on tullut edullinen TiO_2 -pigmentin valmistusmenetelmä. Luonnon rutiilivarat ovat riittämättömät kloridireaktiotien maailmanlaajuisen kysynnän tyydyttämiseksi. On siten olemassa yhä lisääntyvää tarvetta muuntaa runsaampana
- 10 esiintyviä ilmeniihtejä ja muuntuneita ilmeniihtejä (tyypillisesti 45 - 65 % TiO_2) synteettiseksi rutiiliksi (tämä sisältää yli 90 % TiO_2 :ta). Ilmeniitin jalostamiseksi synteettiseksi rutiiliksi on kehitetty lukuisia määriä eri menetelmiä ja laajemmassa käytössä on kaupallisesti Becher-menetelmä.
- 15 Becher-menetelmä sisältää seuraavat päävaiheet.
1. Ilmeniittisyötteen sisältämien rautaoksidien pelkistäminen kiertouunissa pääasiassa metalliseksi raudaksi 900 - 1200 °C:n lämpötila-alueella käyttäen lämmönlähteenä ja pelkistimenä hiiltä. Päätuotteesta käytetään nimitystä pelkistetty ilmeniitti
 - 20 (RI).
 2. Pelkistysuunista purettavien kiintoaineiden jäähdyttäminen hapettomassa ympäristössä.
 - 25 3. Pelkistetyn ilmeniitin ja ylimääräisen hiilen fysikaalinen kuivaerotus.
 4. Pelkistetyn ilmeniitin hapetus vesipitoisissa olosuhteissa (tästä käytetään nimitystä ilmastus) metallisen raudan muuntamiseksi runsaasti TiO_2 :ta sisältävistä mineraalipartikkeleista erottuviksi omiksi erillisiksi rautaoksidipartikkeleikseen.
 - 30 5. Fysikaalinen märkäerotus rautaoksidien poistamiseksi runsaasti TiO_2 :ta sisältävästä mineraalista. Tämän vaiheen tuotteesta käytetään tuonnempana nimitystä "ilmastustuote".
 - 35 6. Vaihtoehtoinen uuttovaihe, jolla on tarkoitus poistaa osa jäljellä olevasta raudasta ja jonkin verran mangaania ja magnesiumia.
 7. Synteettisen rutiilituotteen pesu, vedenpoisto ja kuivaus.

Katsomatta siihen, pidetäänkö ilmeniittiä kaupan raakamineraalina vai jalostettuna lisäarvoa saaneena synteettisenä rutiilina edellytetään valmistajien yhä laajemmalti täyttävän tiukemmiksi käyneet raja-arvot tuotteidensa sisältämille radioaktiivisuustas-
 5 tasoilta. Näiden raja-arvojen täyttäminen vaatii uraanin ja toriumin sekä niiden tyttärradionuklidien poistamista materiaalista. Synteettisen rutiilin Becher-valmistusmenetelmässä eivät tuotteen sisältämät uraani- ja toriumpitoisuudet merkittävästi pienene, joten on olemassa lisääntyvässä määrin tarvetta kehittää taloudellinen ja tehokas menetelmä uraanin ja toriumin ja näiden yhteydessä esiintyvien tyttärradio-
 10 nuklidien poistamiseksi ilmeniitistä ja muista titaanipitoisista materiaaleista (esimerkiksi synteettisestä rutiilista).

Ilmeniittikeräntymät sisältävät usein pieniä määriä toriumia, koska ne ovat kontaminoituneet monatsiitilla. Tämän keksinnön tarkoituksena ei sen käyttämisessä
 15 radionuklidiepäpuhtauksiin ole makroskooppisten monatsiittijyvasten poistaminen titaanipitoisista materiaaleista vaan pikemminkin ilmeniittijyväsiin rapautumisen aikana alunperin tunkeutuneen mikroskooppisen uraanin ja toriumin poistaminen.

US-patenttijulkaisuissa nro 5 011 666 ja 5 085 837 kuvataan menetelmää, joka on
 20 tarkoitettu toriumin ja uraanin ja muiden epäpuhtauksien poistamiseen TiO_2 -malmista ja jossa malmia käsitellään kahdella tai useammalla uuttokäsittelyllä, ja mainituissa uuttokäsittelyissä käytetään vuorotellen vesipitoista mineraalihappoa, edullisesti suolahappoa, ja vesipitoista alkalimetallikarbonaattia, -hydroksidia tai näiden seoksia, edullisimmin natriumhydroksidia. Happouuttoa käytetään ensimmäisenä
 25 vaiheena julkaisussa US 5 011 666 esitetyissä patenttivaatimuksissa ja toisena vaiheena julkaisussa US 5 085 837 esitetyissä patenttivaatimuksissa. Uuttojen välillä voidaan käyttää välisuodatusta ja -pesua. Kummassakin patenttijulkaisussa olevassa esimerkissä 3 kuvataan kolmivaiheista uuttoa, johon käytetään ensin suolahappoa, sitten natriumhydroksidia ja tämän jälkeen suolahappoa. Esimerkkeinä NaOH -
 30 uutosta on uutto 20- ja 30-%:isissa konsentraatioissa (5 M ja 7,5 M, mainituissa järjestyksessä ilmoitettuna), joka tehdään 160 - 210 °C:n lämpötilassa ja 8 - 18 atmosfäärin paineessa. Nämä ovat erittäin suuria paineita, joiden katsotaan tässä keksinnössä olevan hyvin kalliita ja mahdollisesti jopa teknisesti toteuttamiskelvottomia. Esimerkkejä HCl -happouutoista ovat uutot 20-%:isessa hapossa (5,5 M).
 35 Joidenkin malmien kyseessä ollessa ehdotetaan ennen uuttokäsittelyä käytettäväksi pasutusta alle noin 700 °C:n lämpötilassa. Tässä patenttijulkaisussa esitettyjen analyysitulosten katsotaan olevan aikaansaatuja tavanomaisin analyysimenetelmin, kuten röntgensädefluoresenssispektrometriaa käyttäen. Tällä menetelmällä määrite-

tään ainoastaan näytteen sisältämät torium- ja uraani-isotoopit eikä siitä saada mitään viitteitä tytärradionuklidien konsentraatiosta. Tytärisotooppien konsentraatioiden määrittämiseksi tarvitaan radionuklidien määrittämenetelmiä (kuten gammaspektroskopiaa).

5

Tämän patenttihakemuksen tekijöiden aikaisemmassa australialaisessa patenttihakemusjulkaisussa 14 981/92 kuvataan menetelmää, jolla on tarkoitus edistää radionuklidien poistamista titaaniipitoisesta materiaalista, jossa menetelmässä viimeksi mainittua käsitellään alkalimetallioksidin tai -hydroksidin vesipitoisella liuoksella

10 liuoksen lämpötilan ollessa sellainen, ettei tämä edullisesti ole yli 125 °C, ja tämän jälkeen uutetaan mineraalihakolla, edullisesti rikkihapolla. Tämän menetelmän havaittiin tuottavan sen lopputuloksen, että merkittävä määrä toriumia saatiin talteen, mikä ei kuitenkaan vastaavasti pienentänyt radioaktiivisuutta.

15 Tämän keksinnön tekijöiden australialaisessa patenttihakemusjulkaisussa 14 980/92 kuvataan menetelmä titaaniipitoisen materiaalin käsittelemiseksi toriumin ja/tai uraanin poistamiseksi, jossa menetelmässä materiaalia uutetaan hapolla, johon on lisätty fluoria.

20 Tämän patenttihakemuksen tekijöiden kansainvälisessä patenttihakemusjulkaisussa WO94/03 647 (PCT/AU93/00 381), kuvataan se löytö, että samalla kun uuttokäsittely, ja pasutus- ja uuttokäsittely (käsittelyt, jotka ovat julkaisuissa AU 14 981/92, US 5 085 837 ja US 5 011 666 esitettyjen kuvausten mukaiset), voivat poistaa toriumlähtöisotoopin (^{232}Th), niin radionuklidihajoamistuotteet eli

25 "tytärradionuklidit", erityisesti ^{228}Ra ja ^{228}Th , eivät poistu samassa määrin. Tämä johtaa siihen, että uutettujen materiaalien radioaktiivisuustasot ovat korkeampia kuin mitä lähtöisotoopin määrittäsarvon perusteella olisi odotettavissa ja niiden suuruus voi olla sitä luokkaa, ettei tuote saavuta sille asetettua radioaktiivisuuden raja-arvoa. Kansainvälisessä patenttihakemusjulkaisussa WO94/03 647 mainitaan, että torium-

30 lähtöisotooppi ja sen tytärradionuklidit poistuvat samanaikaisesti kuumennettaessa (pasutettaessa) materiaalia 1000 °C:n lämpötilassa ennen uuttoa, mutta tällöin on poistuneen toriumin määrä pienempi kuin se määrä, joka poistuu materiaalia kuumentamatta tai sellaisen kuumennuksen jälkeen, jossa lämpötila nostetaan 500 °C:een asti. Ainoastaan käyttämällä kuumentamista 1400 °C:ssa saavutetaan se

35 lopputulos, että toriumin ja sen yhteydessä esiintyvät tytärradionuklidit poistuvat myöhemmässä uutossa samanaikaisesti ja samassa laajuudessa kuin kuumennuslämpötilojen ollessa 500 °C tai tätä pienemmät. Kuumennuksen 1400 °C:ssa ei kuitenkaan odoteta olevan taloudellinen menetelmä.

US-patenttijulkaisussa nro 5 181 956 kuvataan happouuttovaihe epäpuhtauksien, mukaan lukien uraanin ja toriumin, poistamiseksi titaani- ja vanadiinitoista malmeista, joka menetelmä sisältää sen, että malmi saatetaan kosketukseen noin 160 - 300 °C:n lämpötilassa vesipitoisen mineraalihappoliuoksen kanssa, jonka konsentraatio on noin 3 - 30 paino-%. Tässäkin tapauksessa odotetaan kansainvälisen patenttihakemusjulkaisun WO94/03 647 sisällön perusteella malmin uuton vielä 300 °C:ssa voivan poistaa toriumlähtöisotoopin mutta tytärradionuklidien jäävän poistumatta, joten näytteen aktiivisuustaso ei alene toriumlähtöisotoopin analyysiarvon osoittamassa suhteessa.

US-patenttijulkaisussa 5 181 956 kuvataan vaihtoehtoisesti sitä, että malmia voidaan ennen uuttamista pasuttaa pelkistävässä olosuhteissa edullisesti 1100 - 1300 °C:ssa. US-patenttijulkaisussa nro 5 181 956 ei esitetä mitään esimerkkejä ennen uuttamista suoritettavan pelkistävän pasutuksen vaikutuksesta toriumin poistumiseen. Vaikkakin toriumlähtöisotoopin ja tytärradionuklidien voidaan odottaa poistuvan samassa määrin tällaisen pelkistävän pasutuksen jälkeen, niin tämä tutkimus sellaisena kuin se on kuvattu tähän patenttijulkaisuun liitetyissä esimerkeissä on osoittanut, että lähtöisotoopin poistumisaste on paljon pienempi kuin silloin, kun malmia uutetaan ilman uuttamista edeltävää pelkistävää pasutusta.

Australialaisessa patenttijulkaisussa 599 090 kuvataan -TiO₂-malmin puhdistusmenetelmää, jossa malmia pasutetaan esimerkiksi 600 - 1100 °C:ssa alkalimetalliyhdisteen kanssa, joka voi olla muun muassa karbonaatti tai hydroksidi, epäpuhtauksien, joita ovat torium ja uraani, muuntamiseksi happoliukoiseen muotoon, joka tämän jälkeen uutetaan liuoksella, joka sisältää jotakin muuta mineraalihappoa kuin rikkihappoa, esimerkiksi suolahappoa.

Edellä mainitussa kansainvälisessä patenttihakemusjulkaisussa WO94/03 647 kuvataan lisäksi menetelmä, joka on tarkoitettu epäpuhtauksien, mukaan lukien radionuklidien, poistamiseen titaani- ja vanadiinitoista materiaalista, joka menetelmä käsittää sen, että titaani- ja vanadiinitoista materiaalia käsitellään tavalla, joka saa aikaan radionuklidien aggregoitumisen tai konsentroitumisen siinä määrin, että radionuklidit ovat niitä myöhemmin poistettaessa sellaisessa tilassa, että käsittely pääsee vaikuttamaan niihin. Radionuklidit voivat olla uraani ja/tai torium ja/tai yksi tai useampi niiden tytärradionuklideista. Käsittely sisältää edullisesti sen, että titaani- ja vanadiinitoista materiaalia kuumennetaan saattamalla se samalla kosketukseen yhden tai useamman reagenssin kanssa. Alkali- ja maa-alkaliboraatit ovat erityisen tehokkaita reagensseja siinä

- mielessä, että niillä on optimaalinen kyky kerätä itseensä radionuklideja. Tämä menetelmä sisältää vaihtoehtoisesti sen, että kuumennettua ja käsiteltyä titaani-
pitoista materiaalia käsitellään suoraan käyttäen happouuttoa tai ilmastuksen jälkeen
suoritettavaa happouuttoa sen faasin liuottamiseksi, johon epäpuhtaudet, mukaan
lukien radionuklidit, ovat keraantyneet, ja näiden uuttamiseksi titaani-
pitoisesta materiaalista tämän avulla. Tässä menetelmässä käytetty titaani-
pitoinen materiaali voi esimerkiksi olla ilmeniittiä tai muuntunutta ilmeniittiä, pelkistettyä ilmeniittiä tai
synteettistä rutiilia.
- 10 Käsittelyyn valituista reagensseista tiedetään, että lämpökäsittely saa ne edullisessa
käsittelyssä sulamaan ja että ne ovat amorfista materiaalia muodostavia reagensseja.
Ne muodostavat titaani-
pitoisen materiaalin pinnoille dispergoituvan nestemäisen
faasin ja kokoavat ja konsentroivat tämän tapahtuessa epäpuhtauksia, joita ovat
radionuklidit ja/tai yksi tai useampi tytärradionuklidi. Jäähdytettäessä titaani-
pitoista materiaalia ennen happouuttoa arvellaan radionuklideja sisältävän faasin todennä-
köisesti muodostavan radionuklideja sisältävän amorfisen faasin. Tässä järjestelmäs-
sä muodostuviksi odotettujen amorfisten materiaalien tunnetun liukoisuuden perus-
teella on odotettavissa, että amorfinen faasi liukenee happouuton aikana. Tässä
kansainvälisessä patenttihakemusjulkaisussa kuvatut happouutot ovat yksittäinen
vähintään 0,05 M väkevyydessä suoritettu suolahappouutto tai rikkihappouutto ja
tämän jälkeen suoritettava suolahappouutto. Joissakin esimerkeissä yksittäinen
suolahappouutto sisältää natriumfluoridia.
- Muita patenttiselityksiä, jotka koskevat raskasmineraalikeräntymien ja/tai mineraa-
lihiekkamalmien radioaktiivisuuden vähentämistä tai jotka kattavat tämän, ovat
kansainväliset patenttihakemusjulkaisut WO92/18 985, W094/04 709 ja
W094/05 015 sekä australialainen patenttihakemusjulkaisu 44 589/93.

Keksinnön selitys

- 30 Julkaisussa WO94/03 647 kuvatuissa uuttojärjestelmissä esiin tullut vaikeus on se,
että radiumilla, joka on toriumin hajoamisen radionuklidituote eli tytärradionuklidi,
on taipumusta erottua ainakin taloudellisesti optimaalisissa suolahappoväkevyyk-
sissä tehottomammin kuin mikä olisi toivottavaa. Tämän keksinnön tavoitteena on
sen käytön kohdistuessa radionuklidiepäpuhtauksien erottamiseen saada tämä on-
gelma poistettua ainakin osittain.

Tämän keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaisesti on tehty se havainto, että
julkaisun WO 94/03 647 mukaan titaani-
pitoisesta materiaalista muodostunut radio-

nuklideja sisältävä faasi voidaan uuttaa ja eristää materiaalista käyttämällä aikaisemmin kuvatuista järjestelmistä poikkeavia uuttojärjestelmiä. Nämä uudet järjestelmät ovat myös todennäköisesti taloudellisesti tuottavampia, koska tietyn epäpuhtausmäärän, erityisesti radionuklidin, poistamiseen tarvittavat reagenssikonsentraa-

5 tiot ovat tavallisesti aikaisempaa pienempiä.

Erityisesti yhden tämän keksinnön kohteen mukaisesti uutetaan titaani-
pitoista materiaalia, joka sisältää erittäin happoliukoisessa muodossa olevaa yhtä tai useampaa epäpuhtautta, vuorotellen rikkihappoliuoksella ja suolahappoliuoksella suoritusjär-

10 jestykseen katsomatta täydentäen suolahappouuttoa yhdellä tai useammalla vaiheista, jotka ovat:

- (i) lisätään tehokas määrä materiaaliin lisättäväksi tarkoitettua kloridisuolaa;
- 15 (ii) käsitellään titaani-
pitoista materiaalia liuoksella, joka sisältää tehokkaan määrän karbonaattisuolaa, edullisesti alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikarbonaattia tai; ja
tai
- (iii) esikäsitellään titaani-
pitoista materiaalia liuoksella, joka sisältää tehokkaan
- 20 määrän hydroksidia, edullisesti alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidia;

ja joiden avulla epäpuhtauksista on tarkoitus tehdä entistä herkemmin poistettavia.

Vielä yhdessä kohteessa tästä keksinnöstä saadaan käyttöön menetelmä, joka on

25 tarkoitettu tehostamaan yhden tai useamman epäpuhtauden, joita ovat radionuklidit ja niiden tytär-
radionuklidit, poistamista titaani-
pitoisesta materiaalista, joka sisältää näitä epäpuhtauksia faasissa, joka on muodostunut titaani-
pitoisen materiaalin saat-
tamisesta kosketukseen korkeassa lämpötilassa yhden tai useamman reagenssin kanssa, jotka on valittu muodostamaan tämän faasin korkeassa lämpötilassa, joka

30 faasi dispergoituu titaani-
pitoisen materiaalin pinnoille ja johon faasiin epäpuhtaudet kerääntyvät;

joka menetelmä on sellainen, että materiaalia uutetaan vuorotellen mineraalihappoliuoksessa ja suolahappoliuoksessa suoritusjärjestykseen katsomatta, ja joka mene-

35 telmä on sellainen, että suolahappouuttoa on täydennetty esikäsitteilyllä, jossa käytetään liuosta, joka sisältää tehokkaan määrän alkalimetallihydroksidia konsentraatiossa, joka ei ylitä arvoa 0,01 M, ja edullisesti konsentraatiossa, joka on alueella

0,005 - 0,01 M, ympäristön lämpötilasta 80 °C:een olevassa lämpötilassa ja 1 - 5 atmosfäärin paineessa;

- 5 minkä avulla epäpuhtauksista, mukaan lukien radionuklideista ja niiden tytär- radionuklideista, on tarkoitus saada entistä herkemmin poistettavia.

Ilmaus "suoritusjärjestykseen katsomatta" tarkoittaa kohdissa (ii) ja (iii) sitä, että rikkihappouutto voi olla joko ennen karbonaatti- tai hydroksidiesikäsittelyä tai se voidaan suorittaa esikäsittelyn titaanipitoisen materiaalin suolahappouuton jälkeen.

10

Kohdissa (i), (ii) ja (iii) esitetyistä kolmesta päävaihtoehdosta on esikäsittely hydroksidilla tavallisesti edullinen ratkaisu mutta tämä voi olla riippuvainen kokonaistilanteesta ja erityisen mielenkiinnon kohteena olevista epäpuhtauksista.

- 15 Uuttojen tai käsittelyjen tuotteet pestään tyypillisesti kaikissa näissä vaihtoehtoisissa järjestelmissä ja ne voidaan kuivata ennen seuraavaa vaihetta. Kutakin pesuvaihetta varten voi olla haluttua käyttää useita pesuja.

Keksinnön sovellutusmuodot

- 20 Titaanipitoinen materiaali on tavallisesti ilmeniitti, muuntunut ilmeniitti, pelkistetty ilmeniitti tai synteettinen rutiili. Synteettinen rutiili voi olla ilmeniittiä käsittelemällä muodostetun ja asiaankuuluvalla tavalla ilmastetun tuotteen muodossa, joka käsittely sisältää sen, että ilmeniitin sisältämä rauta pelkistetään suurimmaksi osaksi metalliseksi raudaksi ja metallinen rauta hapetetaan tämän jälkeen vesipitoisissa
- 25 olosuhteissa erotettavissa olevan rautaoksidin muodostamiseksi. Happoon erittäin liukoinen epäpuhtauksien muoto voi olla faasi, johon epäpuhtaudet on saatettu kerääntymään esimerkiksi julkaisussa WO94/03 647 (PCT/AU93/00 381) kuvattua menetelmää käyttäen. Erityisen tehokas tämän keksinnön mukaista käsittelyä varten on faasi, joka on muodostettu saattamalla titaanipitoinen materiaali korkeassa lämpötilassa esimerkiksi ilmeniitin sisältämää rautaa pelkistettäessä kosketukseen yhden
- 30 tai useamman sellaisen reagenssin kanssa, joka on valittu tämän faasin muodostamiseen korkeassa lämpötilassa, joka faasi dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pinnoille ja johon epäpuhtaudet kerääntyvät. Korkea lämpötila on edullisesti alueella 900 - 1200 °C ja edullisemmin alueella 1050 - 1200 °C. Edullisia tällaisia
- 35 reagensseja ovat amorfista materiaalia muodostavat reagenssit, erityisesti boraatit, kuten alkalimetalli- ja maa-alkalimetalliboraatit. Voidaan käyttää reagenssiseosta, joka sisältää kahta tai useampaa tällaista reagenssia.

- Poistettavat epäpuhtaudet voivat tavallisesti olla piitä ja/tai silikaa, alumiinia ja/tai alumiinioksidia, mangaania, jäljellä olevaa rautaa, kalsiumia, toriumia ja uraania. Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen tapauksessa, jossa poistettavat epäpuhtaudet sisältävät radionuklideja, kuten uraania, toriumia ja yhtä tai useampaa niiden
- 5 tytärradionuklidia, radium mukaan luettuna, esimerkiksi toriumia, joka esiintyy ^{232}Th :na ja tytärradionuklideinaan ^{228}Th ja ^{228}Ra .

- Titaanipitoinen materiaali voi olla käsitelty ilmastustuote (sellaisena kuin se on määritelty edellä tässä keksinnössä), joka on valmistettu Becher-menetelmällä, jossa
- 10 pelkistysvaihe (1) sisältää julkaisussa WO94/03 647 kuvatun menetelmän mukaan suoritettua käsittelyä, esimerkiksi tämän keksinnön mukaisen mainitun uuton kyseessä ollessa reagenssin lisäyksen sellaisen faasin muodostamiseksi, johon epäpuhtaudet, mukaan lukien radionuklidit, kerääntyvät.

- 15 Edullisia reagensseja ovat kloridisuolana käytettävä natriumkloridi, alkalimetallikarbonaattina käytettävä natriumkarbonaatti ja alkalimetallihydroksidina käytettävä natriumhydroksidi. Näissä käsittelyjärjestelmissä voi rikkihapon konsentraatio olla alueella 0,1 - 5 M, suolahapon alueella 0,01 - 3 M, natriumkloridin alueella 0,05 - 5 M, natriumkarbonaatin alueella 0,01 - 1 M ja natriumhydroksidin alueella 0,001 -
- 20 10 M, joka ei edullisemmin ole yli 1 M. Nämä konsentraatiot viittaavat siihen varsinaiseen vesipitoiseen liuokseen, joka saatetaan kosketukseen titaanipitoisen materiaalin kanssa.

- Silloin kun rikkihappouutto suoritetaan ennen suolahappouuttoa, niin rikkihapon
- 25 konsentraatio valitaan edullisesti sellaiseksi, että sitä on siinä määrin ylimääräisesti, että kunkin uuton jälkeen on jäljellä vapaata happoa, minkä avulla epäpuhtauksien optimaaliseen poistoon tarvittavaa suolahappokonsentraatiota saadaan pienennettyä.

- Kun kyseessä oleva epäpuhtaus on toriumia ja sen tytärradionuklideja, niin tietyn
- 30 suolahappokonsentraation havaitaan tavallisesti menetelmää kokonaisuutena tarkastellen poistavan muita konsentraatioita tehokkaammin radionuklidia, erityisesti radiumia, ja tietyt nimenomaiset radionuklidien poistumistasot ja radioaktiivisuuden vähentymistasot voidaan tämän johdosta saada aikaan muita konsentraatioita taloudellisemmin. Lisätyn kloridin tai karbonaatti- tai hydroksidiesikäsittelyn arvellaan
- 35 mahdollisesti voivan olla tehokasta siinä mielessä, että radium irtoaa edellisessä tapauksessa selektiivisesti happoliukoisena radiumkloridina tai se muodostaa jälkimmäisessä tapauksessa happoon liukenevaa karbonaattia tai happoon liukenevaa oksidia/hydroksidia.

Käsittely voidaan suorittaa käyttäen käsiteltävän titaanipitoisen materiaalin suspensioita, joissa malmilietteen kiintoainepitoisuus on 5 - 70 paino-% kiintoaineita, ympäristön lämpötilasta 95 °C:een olevaa lämpötilaa, 1 - 5 atmosfäärin painetta ja enintään 4 tuntia kestävää käsittelyä.

Rikkihappouuton edulliset uutto-olosuhteet ovat enintään 80 °C:n lämpötilat ja 1 - 5 atmosfäärin paine ja enintään kaksi tuntia kestävä käsittely. Suolahappouuton edulliset olosuhteet ovat enintään 60 °C olevat lämpötilat, 1 - 5 atmosfäärin paine ja enintään kahden tunnin mittaiset uuttoajat, ja edullisemmin 2 minuuttia pidempi mutta kolmeakymmentä minuuttia lyhyempi käsittelyaika sellaisessa malmilietteen kiintoainepitoisuudessa, joka on 30 paino-% kiintoaineita tai tätä suurempi pitoisuus. Edulliset natriumhydroksidiuuton olosuhteet ovat ympäristön lämpötilasta enintään 80 °C:een oleva lämpötila, 1 - 5 atmosfäärin paine ja enintään 2 tunnin mittainen uutto aika.

Erityisen tehokas menetelmä ilmaistuna optimaalisena radionuklidin poistumisena mahdollisimman pienin kustannuksin sisältää rikkihappouuton, jossa käytetty konsentraatio on edullisesti 0,5 - 2 M, edullisemmin 1 - 1,5 M, ja tämän jälkeen suoritettun esikäsittelyn laimealla alkalihydroksidiliuoksella, joka on edullisesti natriumhydroksidiliuos, ja tämän jälkeen tulevan suolahappouuton, jossa käytetty konsentraatio on edullisesti 0,05 - 2 M. Rikkihappouutosta saatava jäännös pestään edullisesti esimerkiksi ennen esikäsittelyä vedellä ja jatkopesut tehdään edullisesti esikäsittelyn jälkeen ja suolahappouuton jälkeen. Tarvittava natriumhydroksidikonsentraatio on riippuvainen muun muassa pesuvaiheen tehokkuudesta, mutta niinkin pieni natriumhydroksidikonsentraatio kuin 0,001 M voi olla riittävä. Natriumhydroksidikonsentraatio, joka on edullisesti alueella noin 0,005 - 0,05 M, voi olla riittävä, ja tämä ei edullisemmin ylitä arvoa 0,1 M ja se on edullisimmin 0,005 - 0,01 M. Esikäsittelyn kesto on vähintään 5 minuuttia ja enintään 60 minuuttia. Tässä menetelmässä vaadittavista useista vaiheista huolimatta tekevät hapon ja natriumhydroksidin pienet konsentraatiot sen kokonaiskustannuksiltaan alhaiseksi, erityisesti kun reagenssien kierrätystä voidaan välttää.

Nykyinen käsityksemme tästä menetelmästä vähintään sen tapauksen yhteydessä tarkasteltuna, että epäpuhtaudet sisältävät toriumradionuklideja ja näistä peräisin olevia tytär radionuklideja, mukaan lukien radiumia, on se, että rikkihappo liuottaa ilmastustuotteesta toriumia ja muita epäpuhtauksina esiintyviä alkuaineita, mukaan lukien jäljellä olevaa rautaa (tämä on pääasiassa ferro- tai ferrimuodossa mutta

- vähäisessä määrin metallisena rautana) mutta ei radiumia, ja että tämän jälkeen suoritettavat pesu ja natriumhydroksidikäsittely poistavat rikkihappouuttojäännöksestä sulfaattisuoloja (ehkä deprotonoitumisen vaikutuksesta). Nämä sulfaattisuolat saostuvat rikkihappouuton aikana. Sulfaattisuolojen poisto on tarpeellista, jotta
- 5 sulfaattipitoisuudet suolahappouutossa pysyvät uuttoliuoksessa mahdollisimman pieninä, ehkä tietyn määritettävissä olevan kriittisen pitoisuuden alapuolella, jotta tämä uutto olisi tehokasta. Tämä vaatimus on tarpeellista pitää mielessä valmistettaessa suolahappouuttoon tarkoitettua uuttoliuosta: tämän liuoksen sulfaattikonsentraatio pidetään edullisesti mahdollisimman pienenä, esimerkiksi huomattavasti alle
- 10 50 miljoonasosana. Radiumin arvellaan saostuvan rikkihappouutossa radiumsulfaattina: tämä suola ei poistu merkittävässä määrin natriumhydroksidikäsittelyssä, mutta se modifioituu sillä tavoin, että se on tehokkaasti uutettavissa suolahappouutossa, mahdollisesti edellä mainitun mekanismin vaikutuksesta.
- 15 Toriumin ja sen tytärradionuklidien poistamiseksi rajoitetaan suolahappouuton kesto havaintojen perusteella määritettyyn aikaan, jonka kuluttua radiumin poistuminen uutossa todellisuudessa pienenee. Tämä edullinen maksimiaika vaihtelee muiden olosuhteiden mukaisesti mutta se voi olla tyypillisesti 10 - 30 minuuttia.
- 20 Tätä keksintöä selitetään ja kuvataan tarkemmin seuraavissa sitä rajoittamattomissa esimerkeissä. Kaikki raportoidut määritykset radiumia lukuunottamatta määritettiin röntgensädefluoresenssispektrometrialla. Näytteiden ^{228}Ra -pitoisuus määritettiin gammaspektrometrialla ja tämä arvo on esitetty esimerkeissä radiummääritystuloksena. Radiumin määritystuloksen pieneneminen merkitsee näytteen radioaktiivisuustason pienenemistä.
- 25

Esimerkki 1

- Tässä esimerkissä tutkitaan eri uuttojärjestelmiä sen suhteen, miten torium, radium ja muut epäpuhtaudet poistuvat pelkistetyistä ilmeniitistä peräisin olevasta ilmastustuotteesta, joka on valmistettu käyttämällä pelkistyksen aikana lisättyä boraattimateriaalia.
- 30

- Raaka-aineena käytettyä Eneabba North -ilmeniittiä pelkistettiin Becher-menetelmällä, jossa käytettiin kaupallista suuruusluokkaa olevaa pelkistyskiertouunua, jonka
- 35 pituus oli 27,4 m ja joka oli varustettu tulenkestävällä verhouksella siten, että uunin sisäläpimitta oli 2,0 m. Pelkistyksen aikana lisättiin kalsiumboraattimineraalia. Pelkistettyä ilmeniittituotetta ilmastettiin 30 litran vetoisessa laboratorioilmasti-

messa ja muodostunut oksidi poistettiin, mistä saatiin ilmastustuotetta, joka uutettiin. Ilmastustuotteen näytteitä uutettiin käyttäen

5 (i) rikkihappoa (1,0 M) 40 paino-%:isessa kiintoainekonsentraatiossa ja 60 °C:ssa 120 minuutin ajan, tai

(ii) suolahappoa (1,0, 1,5 tai 2,0 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 30 °C:ssa 10 minuutin ajan, tai

10 (iii) rikkihappoa (1,25 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 120 minuutin ajan, minkä jälkeen seosta käsiteltiin natriumhydroksidilla (0,01 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 25 °C:ssa 30 minuutin ajan ja uutettiin sitten suolahapolla (0,2 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 30 °C:ssa 10 minuutin ajan. Kiinteät materiaalit pestiin kunkin vaiheen välillä vedellä.

15

Taulukossa 1 esitetyt koetulokset osoittavat, että yksi uutto rikkihapolla poistaa toriumia ja epäpuhtauksia, kuten kalsiumia, rautaa, mangaania, piitä ja alumiinia, mutta ei poista radiumia, joten näytteen aktiivisuus ei alene.

20 Tulokset osoittavat myös, että yksi uutto suolahapolla poistaa radiumia, mikä tapahtuu suuremmassa määrin kuin rikkihapolla, mutta muita epäpuhtauksia, erityisesti toriumia, ei poistu yhtä tehokkaasti edes silloin, kun happoväkevyytenä käytetään 2,0 M suolahappoa.

25 Toriumin, radiumin ja epäpuhtauksina esiintyvien alkuaineiden paras poistotulos saavutetaan uuttamalla rikkihapolla ja käsittelemällä tämän jälkeen natriumhydroksidilla ja uuttamalla suolahapolla. Tämän järjestelmän etu yhteen rikkihapo- tai suolahappouuttoon verrattuna on, että siitä saadaan korkeampilaatuista tuotetta. Myös rikkihappouuton ja natriumhydroksidikäsittelyn jälkeen tarvittava pienempi
30 suolahappokonsentraatio merkitsee sitä, että tämä järjestelmä on kaupallisessa mielessä taloudellinen ja että se on katsottava ylivoimaiseksi verrattuna yhteen uuttoon perustuviin järjestelmiin, joita on kuvattu kansainvälisessä patenttihakemusjulkaisussa W094/03 647 (PCT/AU93/00 381).

35

Taulukko 1

Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Ilmastustuote	458	1,03	0,21	7,20	1,11	1,48	0,98
Uutto 1,0 M H ₂ SO ₄ :llä	63	1,07	0,02	2,12	0,71	1,01	0,50
Uutto 1,0 M HCl:lla	162	0,43	0,05	4,33	0,81	0,90	0,61
Uutto 1,5 M HCl:lla	129	0,40	0,05	3,72	0,80	0,87	0,57
Uutto 2,0 M HCl:lla	113	0,36	0,04	3,28	0,78	0,88	0,55
Uutto 1,25 M H ₂ SO ₄ :llä	55	0,98	0,02	1,96	0,75	0,94	0,48
Uutto 0,1 M NaOH:lla	55	em.	0,02	2,00	0,75	0,78	0,47
Uutto 0,2 M HCl:lla	55	0,33	0,02	1,95	0,74	0,74	0,45

em. = ei määritetty

5

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä esitetään ilmeniitin pelkistyksen aikana tehtävän boraattimine-
raalin lisäyksen hyödyllinen vaikutus tämän jälkeen tapahtuvaan toriumin ja radiu-
min ja muiden epäpuhtauksien poistoon, johon käytetään uuttoa rikkihapon, nat-
riumkarbonaatin ja suolahapon seoksella.

10

Käyttäen raaka-aineena Eneabba North -ilmeniittiä pelkistettiin näytteitä Becher-
menetelmällä, jossa käytettiin kaupallista suuruusluokkaa olevaa pelkistyskiertouu-
nia, jonka pituus oli 27,4 m ja joka oli varustettu tulenkestävällä verhouksella siten,
että uunin sisäläpimitta oli 2,0 m. Valmistettiin kaksi pelkistettyä ilmeniittiä (RI)
sisältävää näytettä. Yksi näistä valmistettiin normaaliin tapaan ja sen voidaan katsoa
olevan normaalia tuotantoyksikköäjon RI:tä. Toinen valmistettiin samanlaisissa
olosuhteissa lukuunottamatta sitä, että pelkistysuuniin lisättiin RI:n valmistuksen
aikana kalsiumboraattia kolemaniittimineraalina. Valmistettuja pelkistyneen ilme-
niitin näytteitä ilmastettiin laboratoriossa lasista valmistetussa kahden litran vetoi-
sessa reaktorissa ja muodostuneet oksidit poistettiin kahden ilmastustuotteen aikaan-
saamiseksi.

20

Ilmastustuotteita uutettiin rikkihapolla (0,5 M) 25 paino-%:isessä kiintoainepitoi-
suudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan, minkä jälkeen seoksia käsiteltiin nat-
riumkarbonaatilla (0,1 M) 50 paino-%:isessä kiintoainepitoisuudessa ja 80 °C:ssa
60 minuutin ajan ja ne uutettiin sitten suolahapolla (0,2 M) 25 paino-%:isessä

25

kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan. Kunkin vaiheen välillä kiintoaineet pestiin vedellä ja kuivattiin.

- 5 Taulukossa 2 esitetyt tulokset osoittavat, että boraattimineraalia sisältäneestä pelkistetystä ilmeniittinäytteestä peräisin olevasta ilmastustuotteesta poistui sekä toriumia että radiumia. Normaalista tuotantoyksikköajonäytteestä poistui kuitenkin hyvin vähän toriumia tai radiumia. Voidaan havaita, että näytteestä, johon oli lisätty boraattimineraalia, poistui myös merkittäviä määriä rautaa, mangaania, piitä ja alumiinia, mutta näin ei ollut asianlaita normaalin tuotantoyksikköajonäytteen kyseessä
10 ollessa.

Taulukko 2

Näyte	Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Ei boraatti-lisäystä								
	Pelkistetty ilmeniitti	354	1,51	0,02	37,00	1,36	1,37	0,99
	Ilmastusuote	452	1,77	0,02	5,49	1,64	1,77	1,22
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	412	em.	0,02	5,07	1,58	1,72	1,19
	Uutto Na ₂ CO ₃ :lla	412	em.	0,02	5,07	1,57	1,70	1,17
	Uutto HCl:lla	403	1,72	0,02	4,96	1,56	1,70	1,19
Boraatti-lisäys								
	Pelkistetty ilmeniitti	354	1,44	0,98	36,60	1,32	1,59	0,96
	Ilmastustuote	448	0,90	0,40	5,88	1,02	1,09	0,94
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	114	0,79	0,18	2,40	0,74	0,61	0,38
	Uutto Na ₂ CO ₃ :lla	em.	em.	em.	em.	em.	em.	em.
	Uutto HCl:lla	114	0,25	0,18	2,25	0,74	0,38	0,38

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä esitetään ilmeniitin pelkistyksen aikana tehtävän boraattimine-
raalilisäyksen hyödyllinen vaikutus tämän jälkeen tapahtuvaan toriumin ja radiumin
ja muiden epäpuhtauksien poistoon, jossa käytetään uuttoa rikkihapon, natriumhyd-
5 roksidin ja suolahapon seoksella.

Eneabba North -ilmeniittinäytteitä pelkistettiin samalla tavoin kuin mitä tehtiin
esimerkissä 2. Tuotantoyksikköajolaatuluokkaa olevaa pelkistettyä ilmeniittiä
ilmastettiin laboratoriossa lasista valmistetussa kahden litran vetoisessa reaktorissa
10 ja muodostuneet oksidit poistettiin ilmastustuotteen aikaansaamiseksi. RI:tä, joka
sisälsi materiaaliin lisättyä kolemaniittia, ilmastettiin 160 litran vetoisessa koetuo-
tantoyksikköilmastimessa ja muodostuneet oksidit poistettiin ilmastustuotteen ai-
kaansaamiseksi.

15 Ilmastustuotteita uutettiin rikkihapolla (1,6 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoi-
suudessa 60 °C:ssa 60 tai 120 minuutin ajan, minkä jälkeen seoksia käsiteltiin
natriumhydroksidilla (0,01 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 25 °
C:ssa 30 tai 60 minuutin ajan ja uutettiin sitten suolahapolla (0,4 M)
40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan. Kunkin
20 vaiheen välillä kiintoaineet pestiin vedellä.

Taulukossa 3 esitetyt tulokset ovat samanlaiset kuin esimerkin 2 tulokset siinä
mielessä, että siitä RI-näytteestä, johon oli pelkistettäessä lisätty boraattiminer-
aalia, poistui sekä toriumia että radiumia sekä muita epäpuhtauksia, kuten rautaa, man-
25 gaania, piitä ja alumiinia, mutta normaalista tuotantoyksikköajonäytteestä poistui
hyvin vähän toriumia, radiumia tai muita epäpuhtauksia.

Nämä tulokset osoittavat myös, että sellaisen RI:n, johon oli lisätty boraattimine-
raalia, laboratoriossa ja koetuantoyksikössä suoritetuista ilmastuksista aikaansaa-
30 tujen tuotteiden uutto-ominaisuudet ovat samanlaiset.

Taulukko 3

Näyte	Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Ei boraatti-lisäystä								
	Pelkistetty ilmeniitti	383	1,62	0,08	34,50	1,14	1,50	0,98
	Ilmastustuote	459	1,92	0,08	4,79	1,32	1,81	1,21
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	377	em.	0,07	3,96	1,20	1,85	1,22
	Uutto NaOH:lla	361	em.	0,07	3,91	1,19	1,84	1,23
	Uutto HCl:lla	369	1,73	0,06	3,94	1,20	1,86	1,24
Boraatti-lisäys								
	Pelkistetty ilmeniitti	354	1,44	0,98	36,60	1,32	1,59	0,96
	Ilmastustuote	465	1,00	0,52	8,26	1,07	1,17	0,90
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	96	em.	0,17	1,50	0,72	0,63	0,32
	Uutto NaOH:lla	87	em.	0,17	1,53	0,72	0,61	0,34
	Uutto HCl:lla	87	0,38	0,15	1,48	0,72	0,63	0,36

em. = ei määritetty

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä on esitetty tuloksia uutosta, jossa on käytetty rikkihappoa ja tämän jälkeen suolahappoa, ja ennen suolahappouuttoa on käytetty mahdollista esikäsittelyä natriumhydroksidilla.

Raaka-aineena käytettyä Eneabba North -ilmeniittiä pelkistettiin Becher-menetelmällä, jossa käytettiin kaupallista suuruusluokkaa olevaa pelkistyskiertouunia, jonka pituus oli 27,4 m ja joka oli varustettu tulenkestävällä verhouksella siten, että uunin sisäläpimitta oli 2,0 m. Pelkistuksen aikana uuniin lisättiin kalsiumboraattia kolemaniittimineraalina. Muodostunutta pelkistettyä ilmeniittiä ilmastettiin 160 litran vetoisessa koetuantoyksikköilmastimessa ja muodostunut oksidi poistettiin ilmastustuotteen aikaansaamiseksi, ja tämä uutettiin.

Ilmastustuotteita uutettiin rikkihapolla (2,0 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa 60 °C:ssa 60 minuutin ajan, minkä jälkeen niitä uutettiin suolahapolla (0,4 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan. Kiintoaineet pestiin uuttojen välillä vedellä.

Erillistä ilmastustuotteen näytettä uutettiin myös rikkihapolla (1,6 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan, minkä jälkeen tätä käsiteltiin natriumhydroksidilla (0,01 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 25 °C:ssa 30 minuutin ajan ja uutettiin sitten suolahapolla (0,2 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 30 °C:ssa 60 minuutin ajan. Kunkin vaiheen välillä kiintoaineet pestiin vedellä ja kuivattiin.

Taulukossa 4 esitetyt tulokset osoittavat, että näitä kahta uuttojärjestelmää käyttämällä ilmastustuotteesta poistui toriumia ja radiumia ja monia muita näytteessä esiintyviä epäpuhtauksia (kuten kalsiumia, rautaa, mangaania, piitä ja alumiinia). Radiumin poistuminen suolahappouutossa oli kuitenkin voimakkaampaa käyttämällä kahden happouuton väliin sijoitettua natriumhydroksidikäsittelyä.

Taulukko 4

Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Ilmastustuote	465	1,00	0,52	8,26	1,07	1,27	0,96
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	93	0,74	0,15	2,15	0,72	0,66	0,35
Uutto HCl:lla	83	0,58	0,16	1,83	0,71	0,61	0,33
Ilmastustuote	465	1,00	0,52	8,26	1,07	1,27	0,96
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	96	em.	0,17	1,50	0,72	0,63	0,32
NaOH-käsittely	87	em.	0,17	1,49	0,73	0,59	0,33
Uutto HCl:lla	87	0,36	0,16	1,45	0,72	0,63	0,35

em. = ei määritetty

5

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä kuvataan natriumkloridilisäyksen vaikutusta suolahappouuttoon.

10 Käyttäen raaka-aineena Eneabba North -ilmeniittiä valmistettiin ilmastustuotetta menetellen samalla tavoin kuin esimerkissä 4.

15 Ilmastustuotteen näytettä uutettiin rikkihapolla (2 M) 60 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan ja tämän jälkeen kaksi kertaa natriumkloridia (1 M) sisältävällä suolahapolla (0,4 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 40 °C:ssa 60 minuutin ajan.

20 Ilmastustuotteen toista näytettä uutettiin myös kaksi kertaa natriumkloridia (1 M) sisältävällä suolahapolla (0,4 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 40 °C:ssa 60 minuutin ajan, ja tämän jälkeen rikkihapolla (2 M) 60 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan.

Taulukossa 5 esitetyt tulokset osoittavat, että molemmilla uuttokäsittelyteillä saavutettiin hyvä toriumin, radiumin ja epäpuhtauksien poistuminen ilmastustuotteesta.

Taulukko 5

Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Ilmastustuote	465	1,00	0,52	8,26	1,07	1,17	0,90
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	143	em.	0,19	2,40	0,74	0,79	0,39
Uutto HCl/NaCl:llä	97	0,90	0,16	1,74	0,73	0,73	0,36
Uutto HCl/NaCl:llä	88	<0,3	0,18	1,84	0,73	0,68	0,35
Ilmastustuote	465	1,00	0,52	8,26	1,07	1,17	0,90
Uutto HCl/NaCl:llä	456	0,80	0,36	5,78	0,90	1,27	0,96
Uutto HCl/NaCl:llä	474	0,40	0,22	4,18	0,78	1,20	0,59
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	95	0,30	0,17	1,57	0,73	1,16	0,36

em. = ei määritetty

5

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä esitetään boraattimineraalien lisäyksen vaikutus laboratorio-uunissa tehtävän pelkistyksen aikana.

- 10 Kaksi Eneabba North -ilmeniittinäytettä pelkistettiin hiilellä (-10 +5 mm) kierto-
pedillä varustetussa kiertorummussa laboratoriuunissa 1100 °C:ssa käyttäen sa-
manlaista kuumennusprofiilia kuin kaupallisessa Becher-pelkistysuunissa sellaisen
pelkistetyn ilmeniittinäytteen aikaansaamiseksi, jonka koostumus oli samanlainen
kuin kaupallisissa tuotantoyksiköissä aikaansaatu koostumus. Asiaankuuluviin
15 näytteisiin lisättiin ennen pelkistystä eri kalsiumboraattimineraaleja. Edellä oleva
boraatti sisälsi myös natriumia ja se oli itse asiassa natriumkalsiumboraattimineraa-
lia, uleksiittia. Valmistetut pelkistetyt ilmeniittinäytteet ilmastettiin laboratoriossa
lasista valmistetussa kahden litran vetoisessa reaktorissa ja muodostuneet oksidit
poistettiin kahden ilmastustuotteen aikaansaamiseksi.

20

- Ilmastustuotteita uutettiin rikkihapolla (1,5 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoi-
suudessa ja 60 °C:ssa 120 minuutin ajan, minkä jälkeen niitä käsiteltiin natriumhyd-
roksidilla (0,01 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa 25 °C:ssa
30 minuutin ajan, ja uutettiin sitten suolahapolla (0,1 tai 0,2 M) 40 paino-%:isessa
25 kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 10 minuutin ajan. Kiinteät materiaalit pestiin
kunkin vaiheen välillä vedellä.

Taulukossa 6 esitetyt tulokset osoittavat, että siitä RI:sta, johon pelkistettäessä oli lisätty näitä kahta boraattimineraalia, saatiin toriumia, rädiumia ja muita epäpuhtauksia poistumaan hyvin. On myös pantava merkille ne pienet suolahappokonsentraatiot, joita käytettiin epäpuhtauksien lopullisen poistumisen aikaansaamiseen.

5 Nämä konsentraatiot ovat paljon pienempiä kuin kansainvälisessä patenttihakemusjulkaisussa WO94/03 647 (PCT/AU93/00 381) esitetyt konsentraatiot.

Taulukko 6

Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Ensimmäinen näyte							
Pelkistetty ilmeniitti	375	1,34	0,45	36,20	1,12	2,07	1,15
Ilmastustuote	405	1,25	0,23	4,39	1,08	2,05	1,39
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	101	1,29	0,02	0,96	0,40	1,86	0,75
Uutto NaOH:lla	101	1,23	0,02	0,89	0,40	1,68	0,72
Uutto 0,1 M HCl:lla	109	0,37	0,02	0,93	0,40	1,64	0,73
Uutto 0,2 M HCl:lla	109	0,31	0,02	0,92	0,40	1,77	0,78
Toinen näyte							
Pelkistetty ilmeniitti	373	1,38	0,44	36,00	1,33	2,11	1,16
Ilmastustuote	388	1,08	0,15	4,74	1,12	2,06	1,36
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	109	1,05	0,01	1,72	0,51	1,85	1,02
Uutto NaOH:lla	109	1,02	0,02	1,68	0,52	1,84	1,04
Uutto 0,1 M HCl:lla	109	0,41	0,01	1,53	0,51	1,70	0,99
Uutto 0,2 M HCl:lla	109	0,36	0,01	1,53	0,50	1,77	1,08

10

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä esitetään kaupalliseen pelkistysuuniin tehtävän boraattimineraalien lisäyksen vaikutus.

15

Raaka-aineena käytettyä Eneabba North -ilmeniittiä pelkistettiin Becher-menetelmällä, jossa käytettiin kaupallista suuruusluokkaa olevaa pelkistyskiertouunia, jonka pituus oli 27,4 m ja joka oli varustettu tulenkestävällä verhouksella siten, että uunin sisäläpimitta oli 2,0 m. Pelkistämisen aikana uuniin lisättiin peräkkäisin aikavälein eri kalsiumboraattimineraaleja, jotka olivat samat kuin mitä oli käytetty esimerkissä

20 6. Ensimmäisen aikavälin aikana valmistettua pelkistettyä ilmeniittiä ilmastettiin

160 litran vetoisessa koeilmastuslaitteistossa, kun taas toisen aikavälin aikana muodostettua pelkistettyä ilmeniittiä ilmastettiin 30 litran vetoisessa laboratorioilmastimessa. Muodostunut oksidi poistettiin ilmastustuotteiden aikaansaamiseksi, jotka uutettiin.

5

Ilmastustuotteita uutettiin rikkihapolla (1,6 tai 1,25 M, vastaavassa järjestyksessä ilmoitettuna) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 60 minuutin ajan, minkä jälkeen niitä käsiteltiin natriumhydroksidilla (0,01 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa 25 °C:ssa 30 minuutin ajan, ja uutettiin sitten suolahapolla (0,2 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 10 minuutin ajan. Kiinteät materiaalit pestiin kunkin vaiheen välissä vedellä.

10

Taulukossa 7 esitetyt koetulokset osoittavat, että kaupallisessa uunissa suoritettun pelkistymisen aikana lisätyillä kahdella boraattimineraalilla saatiin aikaan hyvä toriumin, radiumin ja muiden epäpuhtauksien poistuminen RI-näytteistä.

15

Taulukko 7

Käsittely	Th	Ra	CaO	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃
	(ppm)	(Bq/g)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ensimmäinen aikaväli							
Ilmastustuote	465	1,00	0,52	8,26	1,07	1,27	0,96
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	96	em.	0,17	1,50	0,72	0,63	0,32
Uutto NaOH:lla	87	em.	0,17	1,49	0,73	0,59	0,33
Uutto HCl:lla	87	0,28	0,16	1,55	0,73	0,64	0,36
Toinen aikaväli							
Ilmastustuote	458	1,03	0,21	7,20	1,11	1,48	0,98
Uutto H ₂ SO ₄ :llä	63	em.	0,01	1,90	0,74	0,97	0,51
Uutto NaOH:lla	63	em.	0,02	1,83	0,74	0,87	0,48
Uutto HCl:lla	63	0,20	0,01	1,80	0,73	0,83	0,48

em. = ei määritetty

Esimerkki 8

Tässä esimerkissä kuvataan rikkihappokonsentraatioylimäärän tarvetta hyvän toriumin poistumisen aikaansaamiseksi.

- 5 Raaka-aineena käytettyä Eneabba North -ilmeniittiä pelkistettiin Becher-menetelmällä, jossa käytettiin kaupallista suuruusluokkaa olevaa pelkistyskiertouunia, jonka pituus oli 27,4 m ja joka oli varustettu tulenkestävällä verhouksella siten, että uunin sisäläpimitta oli 2,0 m. Pelkistuksen aikana lisättiin kalsiumboraattimineraalia. Pelkistettyä ilmeniittituotetta ilmastettiin 60 kuutiometrin vetoisessa ilmastintuotantoyksikössä ja muodostunut oksidi poistettiin ilmastustuotteen aikaansaamiseksi, joka uutettiin.

- 15 Ilmastustuotteen näytteitä uutettiin rikkihapolla (0,6 tai 1,0 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 120 minuutin ajan, minkä jälkeen niitä käsiteltiin natriumhydroksidilla (0,03 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 25 °C:ssa 30 minuutin ajan ja uutettiin sitten suolahapolla (0,1 tai 0,4 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 5 tai 30 minuutin ajan. Kiinteät materiaalit pestiin kunkin vaiheen välillä vedellä.

- 20 Taulukossa 8 esitetyt koetulokset osoittavat, että 0,6 M rikkihapolla poistui paljon vähemmän toriumia kuin 1,0 M rikkihapolla. Uuttojen jälkeen esiintyneet vapaan hapon pitoisuudet olivat 0,07 M ja 0,23 M, vastaavassa järjestyksessä ilmoitettuna. Tämä tulos viittaa siihen, että tyydyttävän toriumin poistumisen aikaansaamiseksi rikkihappouutossa tarvitaan rikkihappoylimäärää, joka on vähintään 0,2 M (20 g/l rikkihappoa). Käytetty konsentraatio on riippuvainen ilmastustuotteen sisältämien epäpuhtauksien pitoisuuksista, erityisesti rautapitoisuudesta.

- 30 Taulukossa 8 esitetyt tulokset viittaavat myös siihen, että käytettäessä riittämätöntä rikkihappomäärää on samanlaisten tulosten aikaansaamiseksi tarpeellista käyttää korkeampaa suolahappopitoisuutta. Tulokset osoittavat, että 0,1 M:n suuruinen suolahappokonsentraatio on riittävä poistamaan radiumin sellaisen rikkihappouuton jälkeen, jossa on käytetty 0,2 M happoylimäärää.

Taulukko 8

Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Ilmastustuote	447	0,97	0,20	8,55	1,36	1,24	0,95
Uutto 0,6 M H ₂ SO ₄ :llä	265	em.	0,02	3,94	0,86	0,82	0,51
Uutto NaOH:lla	257	em.	0,03	3,91	0,86	0,70	0,48
Uutto 0,1 M HCl:lla 5 min	232	0,34	0,02	3,81	0,86	0,68	0,48
Ilmastustuote	447	0,97	0,20	8,55	1,36	1,24	0,95
Uutto 0,6 M H ₂ SO ₄ :llä	249	em.	0,02	3,79	0,86	0,84	0,48
Uutto NaOH:lla	249	em.	0,02	3,78	0,85	0,69	0,49
Uutto 0,4 M HCl:lla 30 min	133	0,27	0,02	3,61	0,85	0,64	0,45
Ilmastustuote	447	0,97	0,20	8,55	1,36	1,24	0,95
Uutto 1,0 M H ₂ SO ₄ :llä	59	em.	0,02	2,68	0,85	0,75	0,43
Uutto NaOH:lla	59	em.	0,02	2,53	0,84	0,48	0,43
Uutto 0,1 M HCl:lla 30 min	67	0,25	0,02	2,48	0,94	0,44	0,43
Ilmastustuote	447	0,91	0,20	8,55	1,36	1,24	0,95
Uutto 1,0 M H ₂ SO ₄ :llä	67	em.	0,02	2,51	0,84	0,73	0,45
Uutto NaOH:lla	67	em.	0,02	2,50	0,85	0,49	0,42
Uutto 0,4 M HCl:lla 5 min	59	0,24	0,02	2,49	0,85	0,49	0,43

em. = ei määritetty

5 Esimerkki 9

Tässä esimerkissä esitetään suolahappouuttoajan ja uutteen malmilietteen kiintoainetiheyden vaikutusta radiumin poistoon.

- 10 Raaka-aineena käytettyä Eneabba North -ilmeniittiä pelkistettiin Becher-menetelmällä, jossa käytettiin kaupallista suuruusluokkaa olevaa pelkistyskiertouunia, jonka pituus oli 27,4 m ja joka oli varustettu tulenkestävällä verhouksella siten, että uunin sisäläpimitta oli 2,0 m. Pelkistuksen aikana uuniin lisättiin kunkin kahden aikavälin aikana kalsiumboraattia. Ensimmäisen aikavälin aikana valmistettua pelkistettyä ilmeniittiä ilmastettiin 160 litran vetoisessa koetuantoyksikköilmastimessa, kun
- 15 taas toisen aikavälin aikana tuotettua pelkistettyä ilmeniittiä ilmastettiin 60 kuutiometrin vetoisessa tuotantoyksikköilmastimessa. Muodostunut oksidi poistettiin ilmastustuotteiden aikaansaamiseksi, jotka uutettiin.

- 20 Ensimmäisestä aikavälistä peräisin olevasta RI:sta saatua ilmastustuotetta uutettiin rikkihapolla (1,6 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa

60 minuutin ajan, minkä jälkeen sitä käsiteltiin natriumhydroksidilla (0,01 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 25 °C:ssa 30 minuutin ajan, ja uutettiin sitten suolahapolla (0,2 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 30 °C:ssa 2, 5, 10, 60 ja 120 minuutin ajan. Kiintoaineet pestiin kunkin vaiheen välillä vedellä.

Toisesta aikavälistä peräisin olevasta RI:sta saatua ilmastustuotetta uutettiin 40 paino-%:isessa kiintoainekonsentraation sijaan 15 paino-%:isessa kiintoainekonsentraatiossa rikkihapolla (1,0 M) 60 °C:ssa 120 minuutin ajan, minkä jälkeen tätä käsiteltiin natriumhydroksidilla (0,03 M) 25 °C:ssa 30 minuutin ajan ja uutettiin sitten suolahapolla (0,05 M) 30 °C:ssa 10 ja 120 minuutin ajan sekä 24 tunnin ajan. Kiintoaineet pestiin kunkin vaiheen välillä vedellä. (Käytettiin 0,05 M suolahappoa, jotta hapon määräksi kiintoaineiden painoon verrattuna olisi saatu sama määrä kuin 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa suoritettun uuton kyseessä ollessa).

15

Taulukossa 9 esitetyt koetulokset osoittavat, että 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa suoritetuissa uutoissa ei poistuneen radiumin määrä suolahappouutossa ollut yhtä suuri 60 minuutin pituisten tai tätä pitempien uuttoaikojen kyseessä ollessa. Malmilietteen pienemmässä kiintoainetiheydessä suoritettujen uuttojen kyseessä ollessa tämä ajan vaikutus radiumin poistoon ei kuitenkaan käynyt esille.

20

Taulukko 9

Kuiva-aine- tiheys	Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
40 paino-% kuiva-ainetta	Ilmastustuote	465	1,00	0,52	8,26	1,07	1,27	0,96
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	96	em.	0,17	1,50	0,72	0,63	0,32
	Uutto NaOH:lla	87	em.	0,17	1,49	0,73	0,59	0,33
	Uutto HCl:llä	87	0,31	0,16	1,46	0,72	0,59	0,35
	2 min							
	Uutto HCl:llä	87	0,30	0,16	1,54	0,72	0,60	0,35
	5 min							
	Uutto HCl:llä	87	0,28	0,16	1,55	0,73	0,64	0,36
	10 min							
	Uutto HCl:llä	87	0,36	0,16	1,45	0,72	0,63	0,35
	60 min							
	Uutto HCl:llä	87	0,40	0,16	1,47	0,71	0,58	0,35
	120 min							
15 paino-% kuiva-ainetta	Ilmastustuote	447	0,97	0,20	8,55	1,36	1,24	0,95
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	72	em.	0,02	2,75	0,84	0,75	0,44
	Uutto NaOH:lla	64	em.	0,02	2,53	0,80	0,48	0,43
	Uutto HCl:llä	56	0,23	0,02	2,55	0,82	0,51	0,47
	10 min							
	Uutto HCl:llä	64	0,22	0,02	2,57	0,83	0,50	0,45
	120 min							
	Uutto HCl:llä	64	0,21	0,02	2,29	0,81	0,54	0,46
	24 h							

em. = ei määritetty

5 Esimerkki 10

Tässä esimerkissä esitetään sulfaatti-ionien haitallinen vaikutus radiumin poistoon suolahappouutossa. Sulfaatti-ioniepäpuhtaus voi käytännössä esiintyä siitä syystä, että pesu rikkihappouuton tai natriumhydroksidikäsittelyn jälkeen on tehotonta, tai tätä esiintyy suolahapon valmistamiseen käytetyssä vedessä.

10

Käyttäen raaka-aineena Eneabba North -ilmeniittiä valmistettiin ilmastustuotetta menetellen samoin kuin esimerkissä 1.

RI:sta peräisin olevien ilmastustuotteiden näytteitä uutettiin rikkihapolla (1,25 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 60 °C:ssa 120 minuutin ajan, minkä jälkeen niitä käsiteltiin natriumhydroksidilla (0,01 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 25 °C:ssa 30 minuutin ajan ja uutettiin sitten suolahapolla (0,2 M) 40 paino-%:isessa kiintoainepitoisuudessa ja 30 °C:ssa 10 tai 30 minuutin ajan. Suolahappouutot suoritettiin lisäämällä natriumsulfaattia, jotka vastasivat 0, 50 tai 100 miljoonasosaa SO₄:ää uuttonesteessä. Kiinteät materiaalit pestiin kunkin vaiheen välillä vedellä.

10 Taulukossa 10 esitetyt koetulokset osoittavat selvästi, että radiumin poistuminen on heikompaa silloin, kun suolahappouutossa esiintyy sulfaatti-ioneja. Tulokset osoittavat myös, että on edullista käyttää enintään 30 minuutin pituista suolahappouutto-aikaa.

15 Taulukko 10

Sulfaattilisäys	Käsittely	Th (ppm)	Ra (Bq/g)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Mn ₃ O ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
	Ilmastustuote	458	1,03	0,21	7,20	1,11	1,48	0,98
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	63	1,07	0,01	1,90	0,74	0,97	0,51
	Uutto NaOH:lla	63	em.	0,02	1,83	0,74	0,87	0,48
100 ppm SO ₄	Uutto HCl:lla 10 min	63	0,79	0,01	1,80	0,73	0,83	0,48
50 ppm SO ₄	Uutto HCl:lla 10 min	55	0,63	0,02	1,83	0,73	0,86	0,48
0 ppm SO ₄	Uutto HCl:lla 10 min	55	0,20	0,01	1,82	0,74	0,83	0,48
	Ilmastustuote	458	1,03	0,21	7,20	1,11	1,48	0,98
	Uutto H ₂ SO ₄ :llä	55	1,07	0,02	2,07	0,73	0,94	0,46
	Uutto NaOH:lla	55	em.	0,02	1,93	0,75	0,83	0,48
100 ppm SO ₄	Uutto HCl:lla 30 min	55	1,15	0,01	1,86	0,73	0,81	0,47
50 ppm SO ₄	Uutto HCl:lla 30 min	55	0,86	0,01	1,81	0,74	0,80	0,47
0 ppm SO ₄	Uutto HCl:lla 30 min	55	0,28	0,01	1,90	0,73	0,78	0,47

em. = ei määritetty

20 Tässä patenttiselityksessä ja seuraavissa patenttivaatimuksissa on sanan "käsittää" ("comprise") tai tämän johdannaisten kuten "käsittää" ("comprises") tai "käsittävä" ("comprising") katsottava tarkoittavan sitä, että mainittu kokonaisluku tai kokonaislukuryhmä sisältyy sen tarkoituksiin mutta ei sulje ulkopuolelle mitään muuta kokonaislukua tai kokonaislukujen ryhmää.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka tarkoituksena on edistää yhden tai useamman epäpuhtauden poistamista titaaniipitoisesta materiaalista, joka on ilmastustuotetta tai synteettistä rutiilia (sellaisena kuin nämä kumpikin on määritelty aikaisemmin tässä keksinnössä) ja joka sisältää nämä epäpuhtaudet erittäin happoliukoisessa muodossa, **tunnettu** siitä, että materiaali uutetaan suoritusjärjestykseen katsomatta vuorotellen rikkihappoliuoksella ja suolahappoliuoksella, ja siitä, että suolahappouuttoa täydennetään yhdellä tai useammalla vaiheista, jotka ovat:
 - 10 (i) lisätään tehokas määrä materiaaliin lisättäväksi tarkoitettua kloridisuolaa;
 - (ii) käsitellään titaaniipitoista materiaalia liuoksella, joka sisältää tehokkaan määrän karbonaattisuolaa, edullisesti alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikarbonaattia; ja/tai
 - 15 (iii) esikäsitellään titaaniipitoista materiaalia liuoksella, joka sisältää tehokkaan määrän hydroksidia, edullisesti alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidia;

ja joiden avulla epäpuhtauksista on tarkoitus saada entistä herkemmin poistettavia.
2. Menetelmä, jonka tarkoituksena on edistää yhden tai useamman epäpuhtauden poistamista titaaniipitoisesta materiaalista, joka on ilmeniittä käsittelemällä muodostettua ilmastustuotetta, joka käsittely sisältää sen, että tämän sisältämä rauta pelkistetään suurimmaksi osaksi metalliseksi raudaksi, metallinen rauta hapetetaan vesipitoisissa olosuhteissa erotettavissa olevan rautaoksidin muodostamiseksi ja rautaoksidisi poistetaan titaaniipitoisesta materiaalista, ja materiaali sisältää mainitut epäpuhtaudet erittäin happoliukoisessa muodossa; **tunnettu** siitä, että materiaali uutetaan suoritusjärjestykseen katsomatta vuorotellen rikkihappoliuoksella ja suolahappoliuoksella, ja siitä, että suolahappouuttoa täydennetään yhdellä tai useammalla vaiheella, jotka ovat:
 - 30 (i) lisätään tehokas määrä materiaaliin lisättäväksi tarkoitettua kloridisuolaa;
 - (ii) käsitellään titaaniipitoista materiaalia liuoksella, joka sisältää tehokkaan määrän karbonaattisuolaa, edullisesti alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikarbonaattia; ja/tai
 - 35 (iii) esikäsitellään titaaniipitoista materiaalia liuoksella, joka sisältää tehokkaan määrän hydroksidia, edullisesti alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidia;

joiden avulla epäpuhtauksista on tarkoitus saada entistä herkemmin poistettavia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kunkin uuton ja täydentävän(ien) käsittely(je)n tuotteet pestään ennen seuraavaa vaihetta.

5

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että erittäin happoliukoinen epäpuhtauksien muoto on faasi, johon epäpuhtaudet ovat kerääntyneet.

10

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu faasi on faasi, joka on muodostunut sen perusteella, että titaanipitoinen materiaali on saatettu kosketukseen korkeassa lämpötilassa yhden tai useamman reagenssin kanssa, jotka on valittu muodostamaan tämän faasin korkeassa lämpötilassa, **tunnettu** siitä, että tämä faasi dispergoituu titaanipitoisen materiaalin pinnoille ja kerää itseensä epäpuhtauksia.

15

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu kosketukseen saattaminen korkeassa lämpötilassa tapahtuu titaanipitoisen materiaalin sisältämää rautaa pelkistettäessä.

20

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitut reagenssit sisältävät amorfista materiaalia muodostavia reagensseja.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reagenssi on jokin alkalimetalliboraatti tai maa-alkalimetalliboraatti.

25

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 5 - 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu korkea lämpötila on alueella noin 900 - noin 1200 °C.

30

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu korkea lämpötila on alueella noin 1050 - noin 1200 °C.

11. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, joka sisältää täydentävän käsittelyn (i), **tunnettu** siitä, että kloridisuola on natriumkloridi.

35

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se sisältää täydentävän käsittelyn (ii) tai (iii), joista edellisessä käytetään natriumkarbonaattia ja jälkimäisessä natriumhydroksidia.

13. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reagenssien konsentraatiot silloin, kun kyseessä on titaanipitoisen materiaalin kanssa kosketukseen saatettava vesipitoinen liuos, ovat sen mukaan, mikä kulloinkin on asiaankuuluvaa, seuraavat: rikkihappo 0,1 M - 5 M; suolahappo 0,01 - 3 M; natriumkloridi 0,05 - 5 M; natriumkarbonaatti 0,01 - 1 M; natriumhydroksidi 0,001 - 10 M.
14. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäpuhtauksia ovat radionuklidit, joita ovat torium ja/tai uraani ja yksi tai useampi niiden tytärradionuklideista, mukaan lukien radium.
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että radionuklidi on ^{232}Th ja tytärradionuklideja ovat ^{228}Th ja ^{228}Ra .
16. Patenttivaatimuksen 14 tai 15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se sisältää rikkihappouuton toriumin, uraanin ja mahdollisesti yhden tai useamman ei-radionuklidiepäpuhtauden poistamiseksi, ja tämän jälkeen suoritettavan esikäsittelyn laimealla alkalihydroksidiliuoksella jäljellä olevien sulfaattien käsittelemiseksi ja tämän jälkeen suoritettavan suolahappouuton radiumin poistamiseksi.
17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että natriumhydroksidin konsentraatio ei ole suurempi kuin noin 0,1 M, NaOH-liuoksen lämpötila mainitun esikäsittelyn aikana on ympäristön lämpötilasta noin 90 °C:een ja paine on noin 1 - noin 5 atmosfääriä.
18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että natriumhydroksidin konsentraatio on noin 0,005 - noin 0,01 M.
19. Patenttivaatimusten 16, 17 tai 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suolahappouutto suoritetaan sillä tavoin rajoitetun ajan kuluessa, että radiumin poistuminen on optimaalista.
20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käsittelyaika on enintään noin 30 minuuttia.
21. Patenttivaatimusten 16 - 20 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkalihydroksidiesikäsittely ja mikä tahansa tämän jälkeen suoritettava pesu ja suolahap-

poliuoksen teko tapahtuu kontrolloidusti siten, että viimeksi mainitussa esiintyvä sulfaatti-ionien konsentraatio suolahappouuton aikana saadaan minimoitua, minkä vaikutuksesta radiumin poistuminen saadaan optimoitua.

- 5 22. Patenttivaatimuksen 1 tai patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että se on huomattavassa määrin samanlainen kuin mitä kussakin esimerkissä on kuvattu.
- 10 23. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanipitoinen materiaali on ilmeniitti, muuntunut ilmeniitti, pelkistetty ilmeniitti tai synteettinen rutiili.
- 15 24. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa menetelmässä mainittu titaanipitoinen materiaali on synteettinen rutiili, joka on ilmeniittiä käsittelemällä muodostetun ilmastustuotteen muodossa, **tunnettu** siitä, että käsittely sisältää sen, että tämän sisältämä rauta pelkistetään suurimmaksi osaksi metalliseksi raudaksi ja metallinen rauta hapetetaan vesipitoisissa olosuhteissa erotettavissa olevan rautaoksidin muodostamiseksi.
- 20 25. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poistettut epäpuhtaudet sisältävät yhden tai useamman epäpuhtauksista, jotka ovat pii ja/tai silika, alumiini ja/tai alumiinioksidi, mangaani, jäljellä oleva rauta, kalsium, torium tai uraani.
- 25 26. Menetelmä, jolla on tarkoitus edistää yhden tai useamman epäpuhtauden, mukaan lukien radionuklidien ja niiden tytärradionuklidien, poistamista titaanipitoisesta materiaalista, joka on ilmastustuotetta tai synteettistä rutiilia (nämä kumpikin sellaisena kuin ne on määritelty edellä tässä keisnössä) ja joka sisältää nämä epäpuhtaudet erittäin happoliukoisessa faasissa, joka muodostetaan saattamalla titaanipitoinen materiaali kosketukseen korkeassa lämpötilassa sillä tavoin valitun yhden tai useamman reagenssin kanssa, että nämä muodostavat faasin korkeassa lämpötilassa, joka faasi dispergoituu titaanipitoisen faasin pinnnoille ja johon nämä epäpuhtaudet kerääntyvät; **tunnettu** siitä, että materiaali uutetaan suoritusjärjestykseen katsomatta vuoron perään mineraalihappoliuoksella ja suolahappoliuoksella; ja siitä,
 - 30
 - 35
 että suolahappouuttoa täydennetään esikäsittelyllä, jossa käytetään tehokasta määrää alkalimetallihydroksidia konsentraatiossa, joka ei ole suurempi kuin noin 0,1 M, lämpötilaa, joka on ympäristön lämpötilasta noin 80 °C:een ja noin yhdestä noin viiteen atmosfääriin painetta;

ja joiden avulla epäpuhtauksista on tarkoitus saada entistä herkemmin poistettavia.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkalimetalli-
5 hydroksidin konsentraatio on noin 0,005 - noin 0,01 M.

28. Patenttivaatimuksen 26 tai 27 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kunkin
uuton ja täydentävän(ien) käsittely(je)n tuotteet pestään ennen seuraavaa vaihetta.

10 29. Patenttivaatimuksen 26, 27 tai 28 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
titaanipitoinen materiaali on ilmeniitti, muuntunut ilmeniitti, pelkistetty ilmeniitti tai
synteettinen rutiili.

15 30. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 26 - 29 mukainen menetelmä, **tunnettu**
sitä, että mainittu kosketukseen saattaminen korkeassa lämpötilassa tapahtuu titaa-
nipitoisessa materiaalissa olevan raudan pelkistyksen aikana.

20 31. Patenttivaatimuksen 30 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanipitoinen
materiaali on synteettinen rutiili, joka on ilmeniittiä käsittelemällä muodostetun
ilmastustuotteen muodossa, joka käsittely sisältää sen, että tämän sisältämä rauta
pelkistetään suurimmaksi osaksi metalliseksi raudaksi ja metallinen rauta hapetetaan
sitten vesipitoisissa olosuhteissa erotettavissa olevan rautaoksidin muodostamiseksi.

25 32. Patenttivaatimuksen 30 tai 31 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitut
reagenssit sisältävät amorfista materiaalia muodostavia reagensseja.

33. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reagenssi on
jokin alkalimetalliboraatti tai maa-alkalimetalliboraatti.

30 34. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 26 - 34 mukainen menetelmä, **tunnettu**
sitä, että mainittu korkea lämpötila on alueella noin 900 - noin 1200 °C.

35 35. Patenttivaatimuksen 34 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu kor-
kea lämpötila on alueella noin 1050 - noin 1200 °C.

36. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 26 - 31 mukainen menetelmä, **tunnettu**
sitä, että mainittu alkalimetallihydroksidi on natriumhydroksidi.

37. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 26 - 35 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että radionuklidi on ^{232}Th ja tytärradionuklideja ovat ^{228}Th ja ^{228}Ra .
38. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 26 - 37 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen mineraalihappoliuos on rikkihappoliuos.
- 5
39. Jalostettu titaanipitoinen materiaali, joka on valmistettu menetelmällä tai peräkkäin käytettävillä menetelmillä, jotka muodostuvat minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 38 mukaisesta menetelmästä tai sisältävät tällaisen menetelmän.