

Определение элементного состава руды и угля методом меченых нейтронов

В.Ю. Алексахин¹, Е.А. Разинков²,
Ю.Н. Рогов^{1,2}, М.Г. Сапожников^{1,2}

¹*Объединенный институт ядерных
исследований, Дубна, Россия*

²*ООО «Диамант», Дубна, Россия*

Что за сырье идет по конвейеру?



Горно-
обогащительные
предприятия



Угольная отрасль,
ТЭЦ



Металлургические
комбинаты



Цементные заводы

- Отсутствие оперативной постоянной информации об элементном составе сырья на конвейере
- Большие отклонения показателей качества продукта от заданных значений
- Перерасход топлива и корректирующих добавок
- Нерепрезентативный долгий хим. анализ

Как это решается сейчас:
Подготовка микропробы
Хим. Анализ
Результат через 4 часа+

Актуальность темы

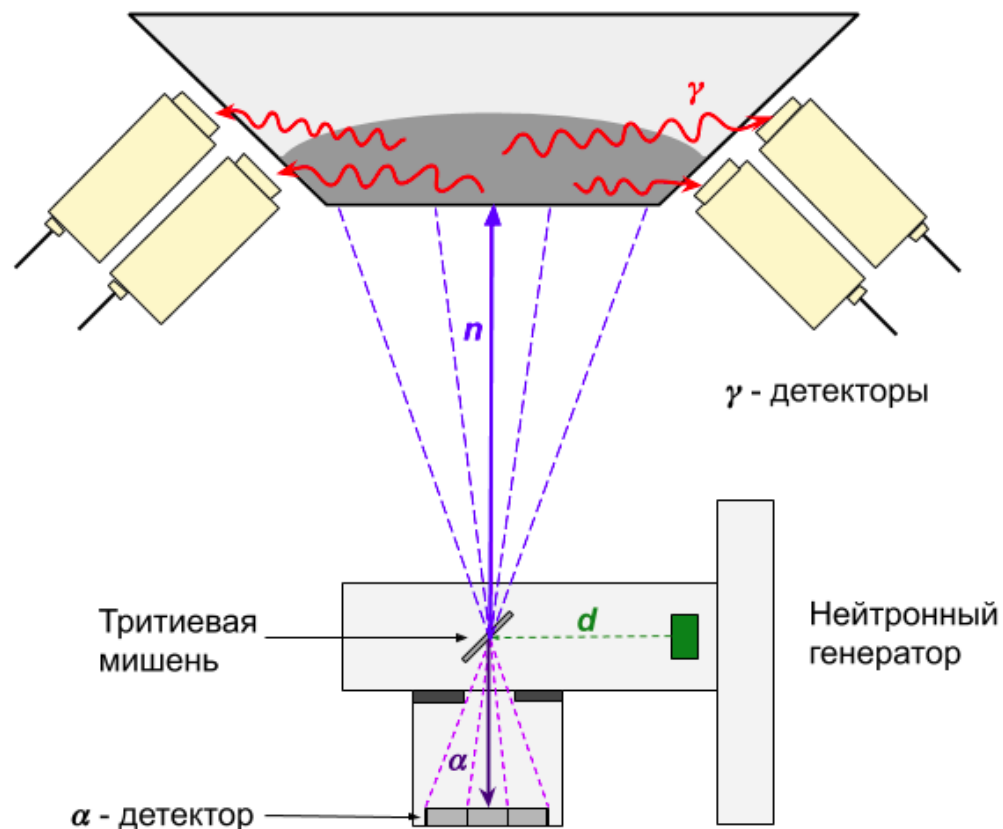
- ✓ Метод меченых нейтронов (ММН) позволяет проводить анализ вещества, движущегося по конвейеру в режиме реального времени, без какого-либо отбора проб.
- ✓ Для градуировки поточных анализаторов и исследования возможностей ММН была создана измерительная установка, имитирующая поточный анализатор.

Определяются концентрации 25 элементов

				15 P Phosphorus 30.974	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999			
	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	9 F Fluorine 18.998	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	
22 Ti Titanium 47.88	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	40 Zr Zirconium 91.224	82 Pb Lead 207.2	50 Sn Tin 118.71	83 Bi Bismuth 208.980

Метод меченых нейтронов

- ❖ Быстрые нейтроны (14,1 МэВ)
- ❖ Реакция $d + {}^3\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} + n$
- ❖ Реакция неупругого рассеяния:
($n, n'\gamma$)
- ❖ Возможность осуществлять совпадения между сигналами α -детектора и γ -детекторов.



Описание измерительного стенда

Нейтронный модуль

- ✓ Портативный нейтронный генератор ИНГ-27 со встроенным 9-пиксельным α -детектором.
- ✓ Система из γ -детекторов на основе кристаллов BGO.

Шкаф с электроникой

- ✓ Система сбора данных.
- ✓ Блок питания детекторов и нейтронного генератора.

Перемещаемая модель конвейера

- ✓ Металлический каркас длиной 4 м.
- ✓ Резиновая конвейерная лента (ширина 1200 мм, толщина 16 мм).



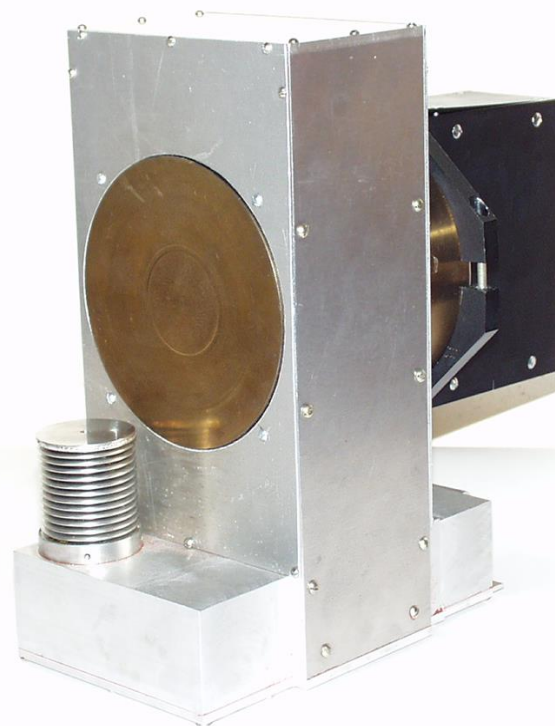
Описание измерительного стенда – Нейтронный модуль

- ✓ Портативный нейтронный генератор ИНГ-27.
- ✓ Кремниевый α -детектор - матрица 3x3 с размером пикселя 10x10 мм, на расстоянии 62 мм от тритиевой мишени.
- ✓ Система из 14 γ -детекторов на основе кристаллов BGO (диаметром 76 мм и толщиной 65 мм).



Нейтронный генератор

- Нейтронный генератор ИНГ-27 производства ФГУП ВНИИА им. Н.Л.Духова
- $I = 5 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$
- Масса – 8 кг
- Высота – 300 мм
- Альфа-детектор - матрица 3x3 (10x10 мм)



Гамма-детекторы

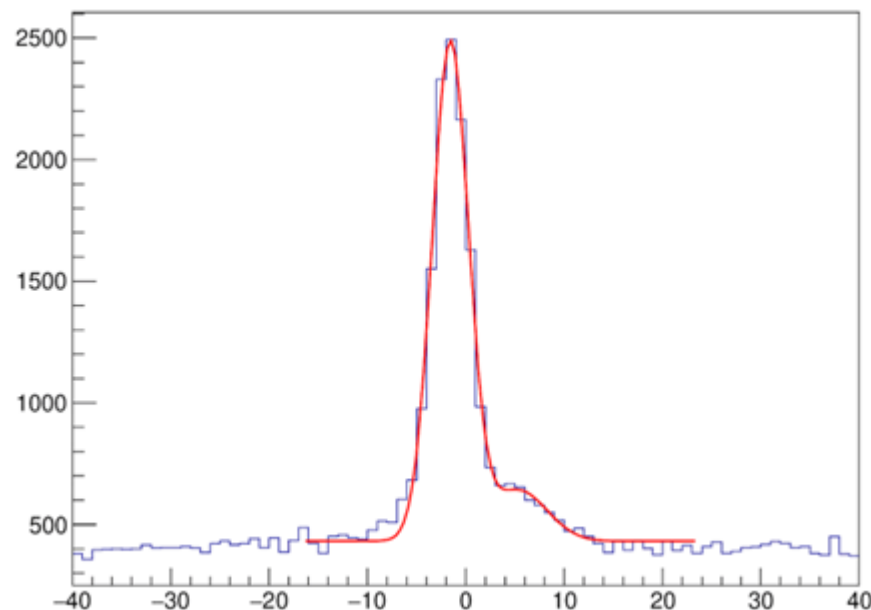
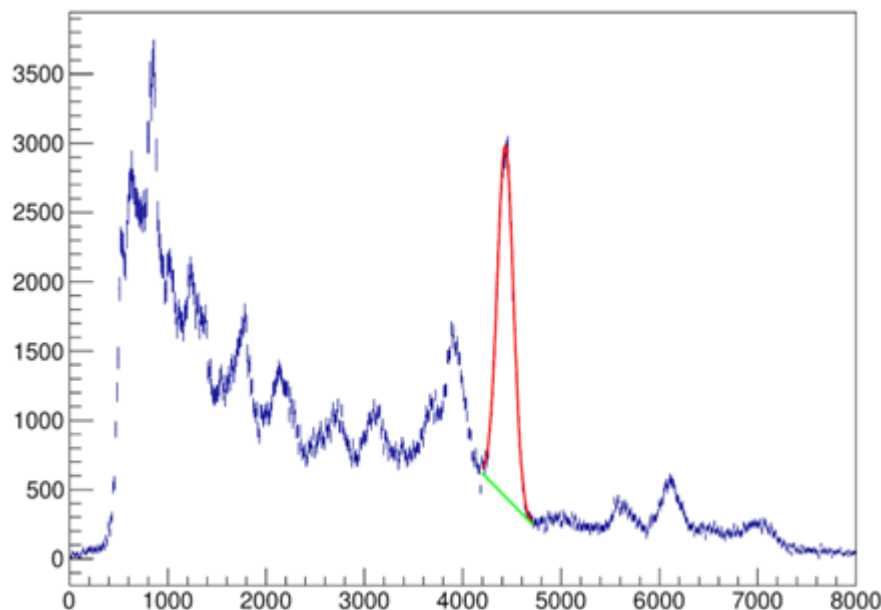
- Тип сцинтиллятора ВGO
- Размер сцинтиллятора 76x65 мм
- Регистрируемые энергии 0,5-11 МэВ
- Рабочий диапазон температур от +5 до +50°
- Масса 3,4 кг
- Габаритные размеры 89x265 мм
- Фотоэлектронный умножитель R6233 фирмы Hamamatsu



Описание измерительного стенда – Энергетическое и временное разрешение

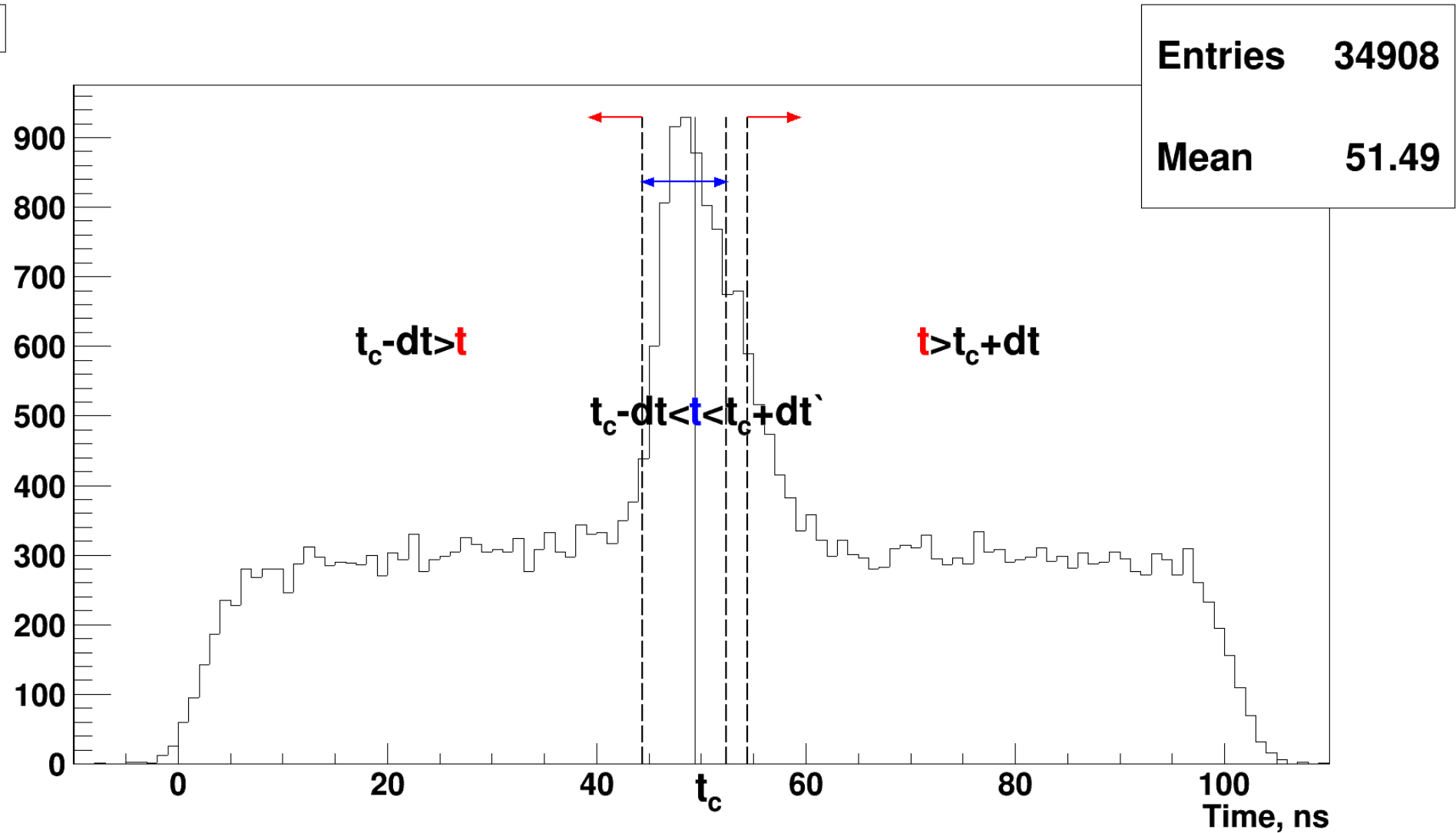
- ✓ Энергетическое разрешение всей системы детекторов составило $\Gamma_E = (4,1 \pm 0,1) \%$ на линии 4,44 МэВ.

- ✓ Временное разрешение системы (α - γ)–совпадений, усредненное по всей совокупности γ -детекторов, составило $\Gamma_t = 5,2 \pm 0,1$ нс.



Характерное временное распределение

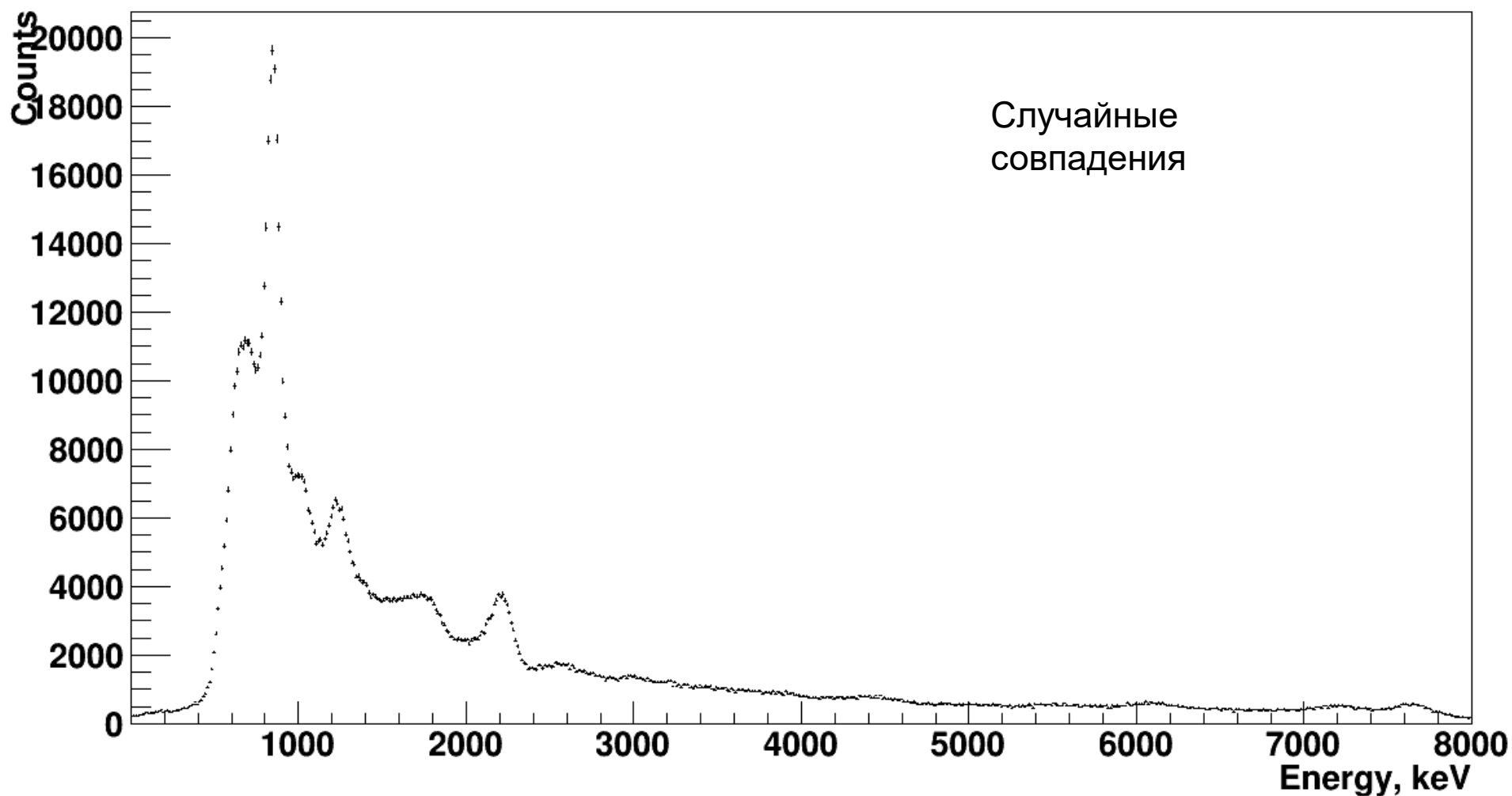
γ_1



Энергетический спектр случайных совпадений

RC

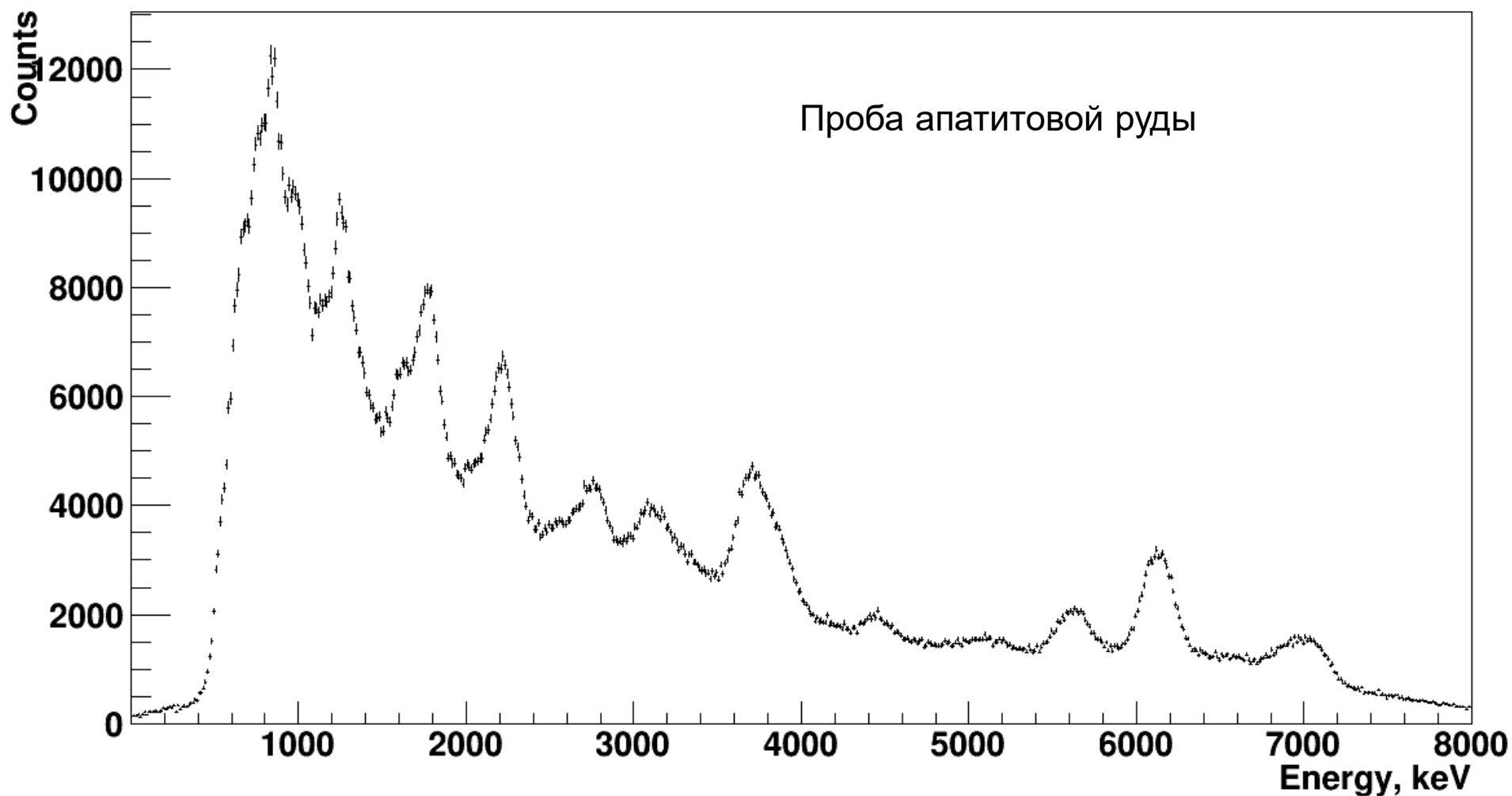
Integral 1.177e+06



Энергетический спектр для временного интервала пробы

Proba

Integral 1.995e+06



Описание спектра образцов

Энергетический спектр представляется в виде спектров отдельных гамма-линий, спектров континуума и спектра фона:

$$F(E) = \sum_j N_j \left(\sum_{i=1}^{i=n_j} \sigma_{ij}(E) P_{ij}(E) + R_j^{\text{Cont}} F_j^{\text{Cont}}(E) \right) + BG(E)$$

где N_j – параметр, определяющий содержание элемента j в образце, причем данный параметр пропорционален числу атомов элемента в образце и является единым для всех гамма-линий i элемента j ;

n_j – количество гамма-линий i у элемента j ;

$\sigma_{ij}(E)$ – сечение рождения гамма-квантов с энергией E , соответствующей гамма-линии i , при взаимодействии нейтрона с элементом j ;

P_{ij} – функция отклика гамма-детектора, соответствующая гамма-линии i элемента j ;

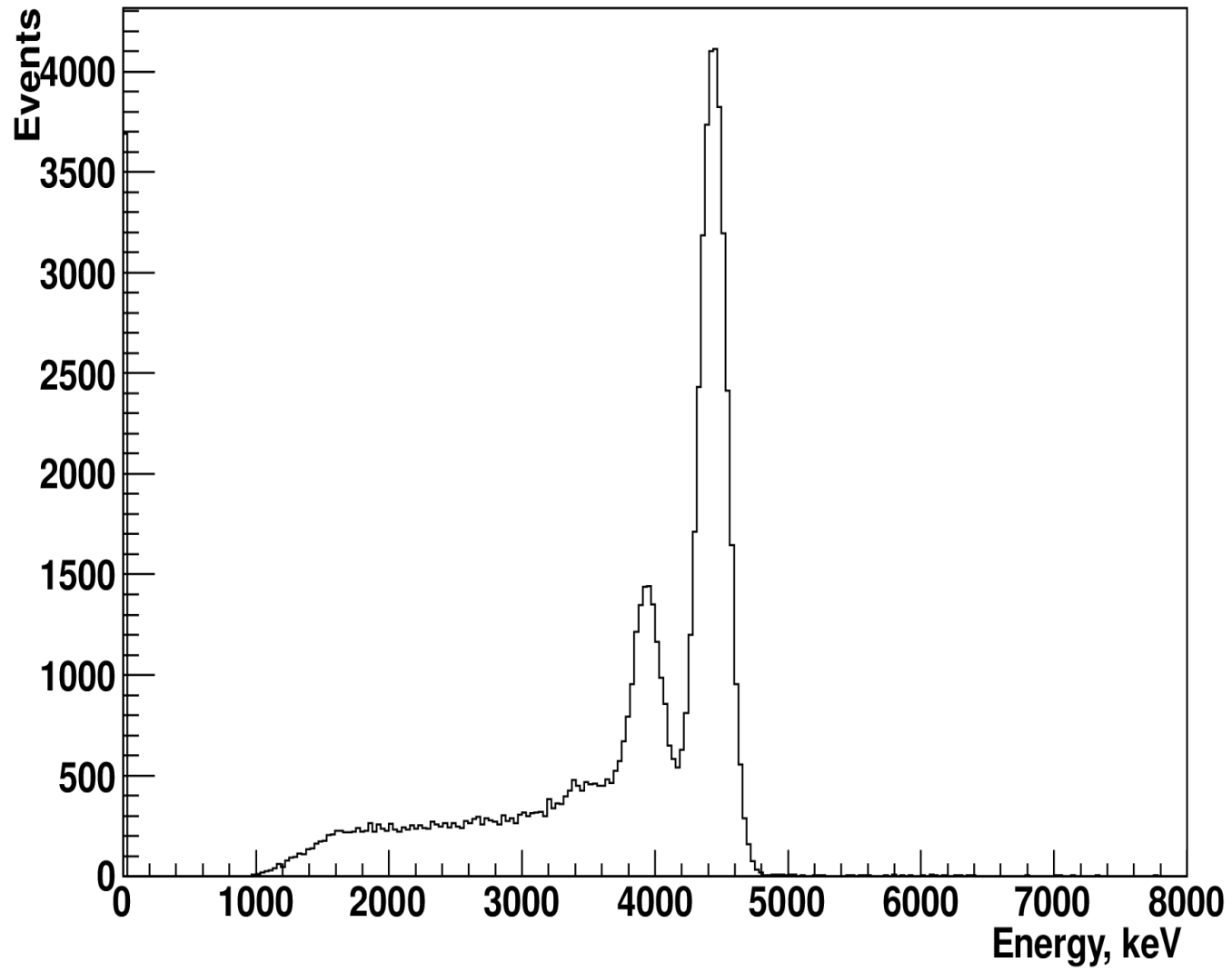
$F_j^{\text{Cont}}(E)$ – амплитуда спектра континуума, который наблюдается при высоких энергиях возбуждения практически для всех ядер, кроме легчайших;

R_j^{Cont} – нормировочный коэффициент для спектра континуума;

$BG(E) = A \cdot \exp^{-BE}$ – функция фона,

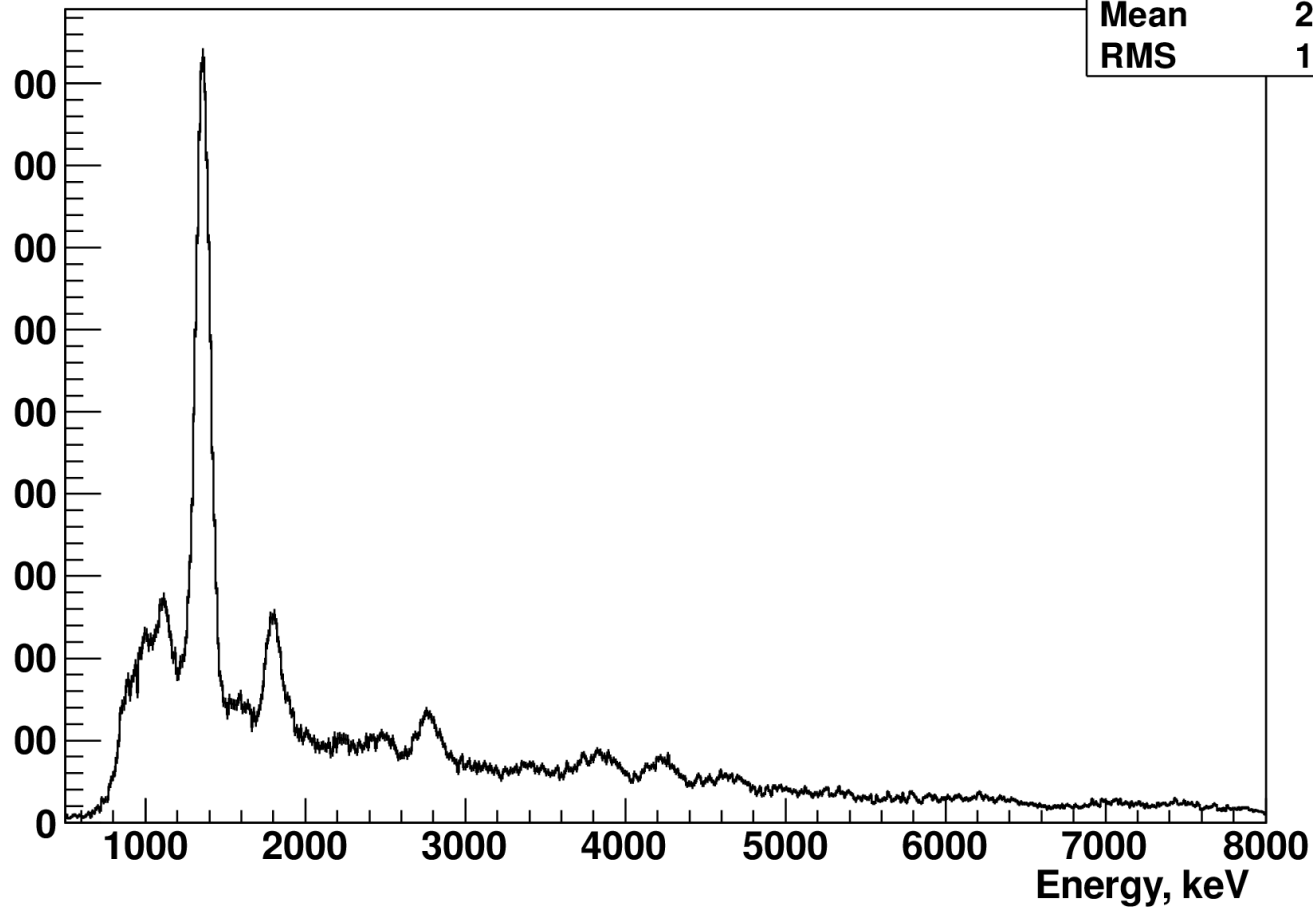
A и B – параметры подгонки.

Углерод



Магний

1g, 120g, 30 min

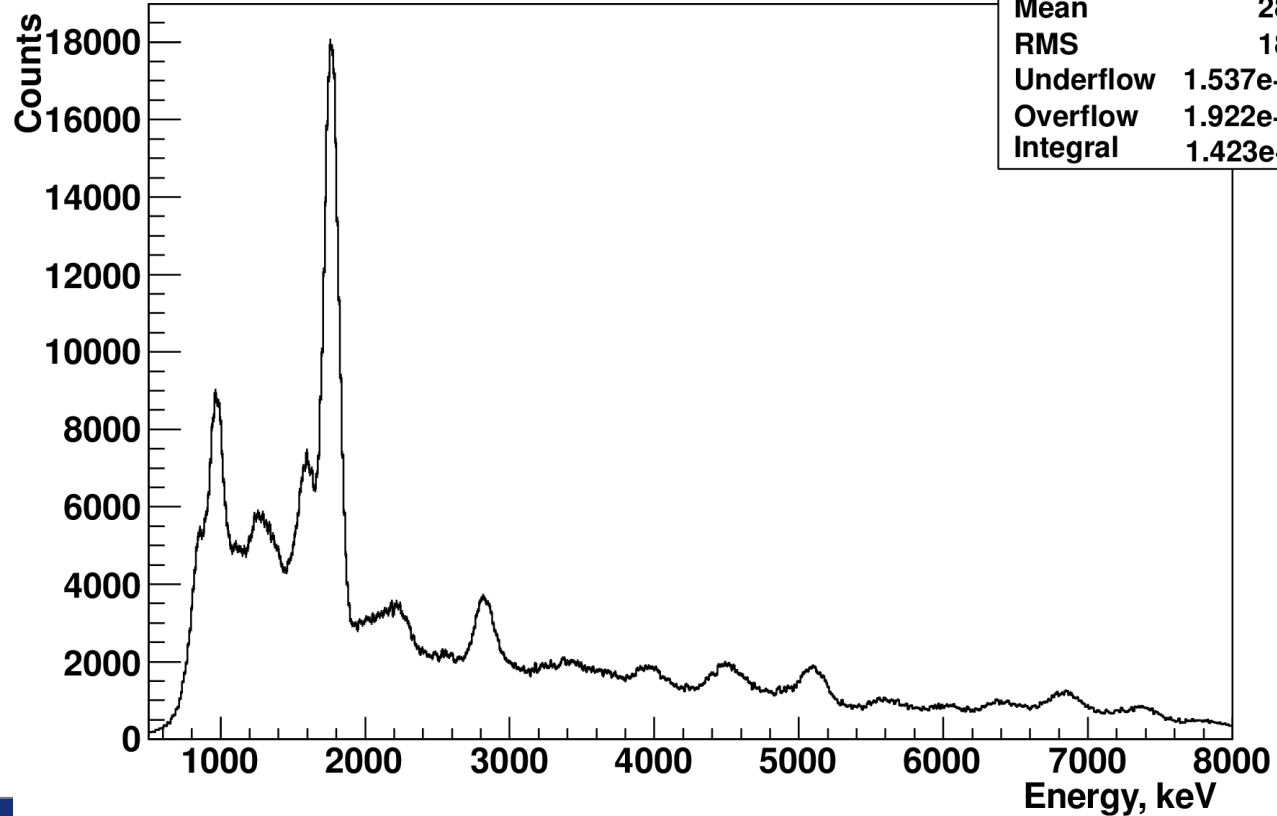


mg	
Entries	2508
Mean	27
RMS	17

1369 кэВ	450 мб
1809 кэВ	81 мб
2770 кэВ	45 мб
3867 кэВ	30 мб
4239 кэВ	30 мб
4640 кэВ	22 мб

Кремний

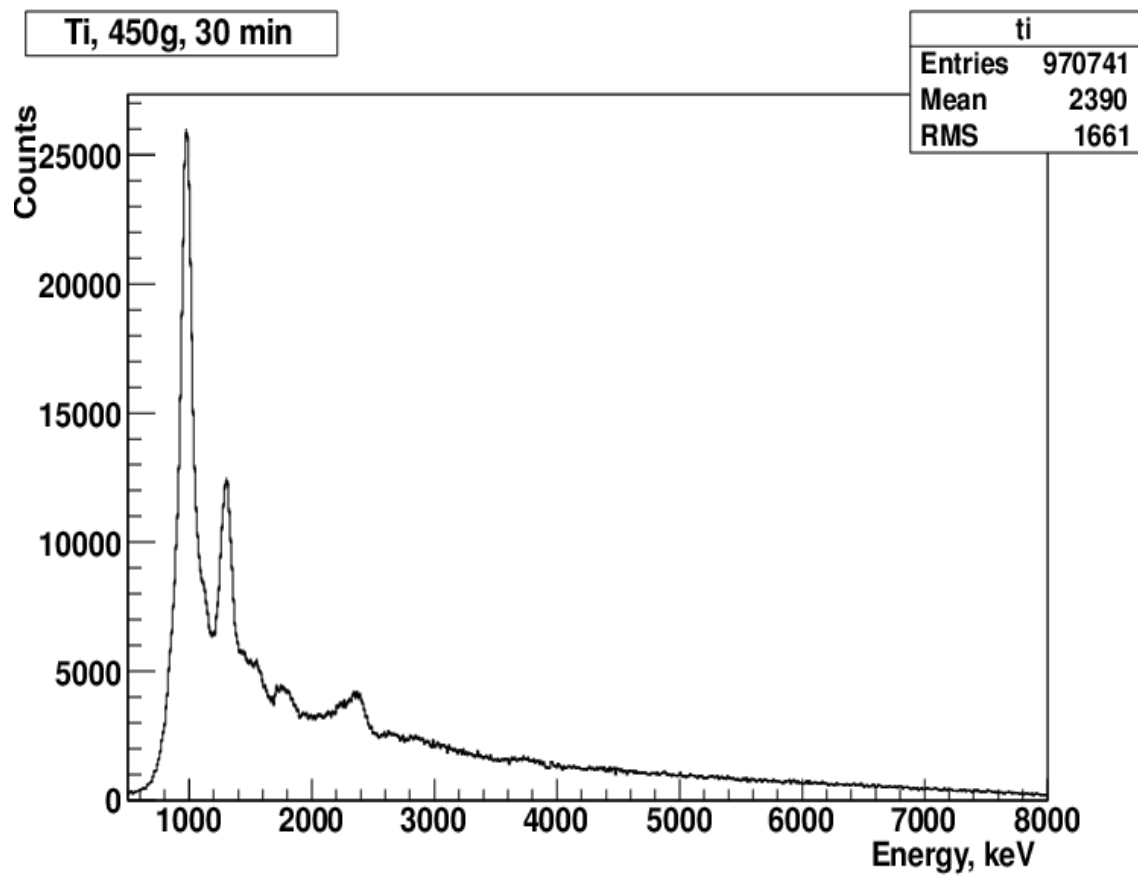
Silicon, 23 cm from NG, 20 min.



hist	
Entries	1012630
Mean	2844
RMS	1829
Underflow	1.537e+04
Overflow	1.922e+04
Integral	1.423e+06

1589 кэВ	24 мб
1779 кэВ	403 мб
2839 кэВ	59 мб
5100 кэВ	37 мб
6879 кэВ	36 мб

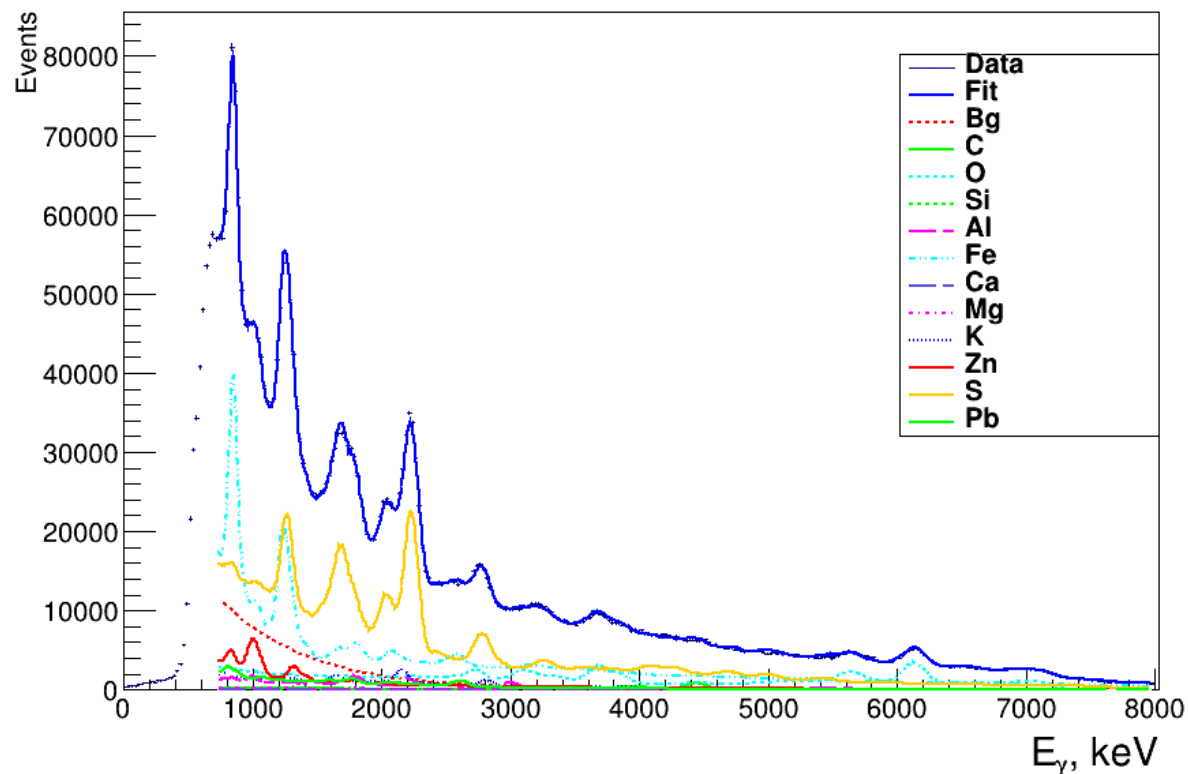
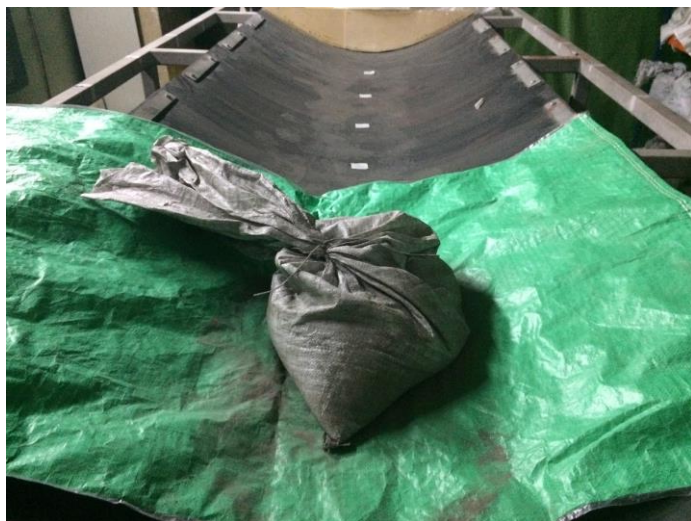
Титан



984 кэВ	666 мБ
1312 кэВ	238 мБ
1437 кэВ	49 мБ
1555 кэВ	32 мБ
1762 кэВ	23 мБ
2240 кэВ	32 мБ
2375 кэВ	54 мБ

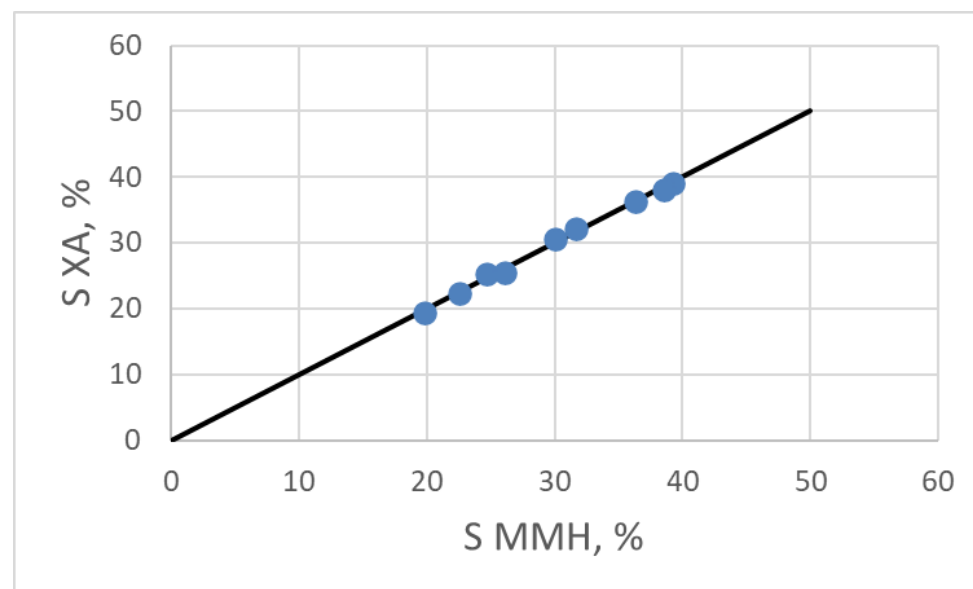
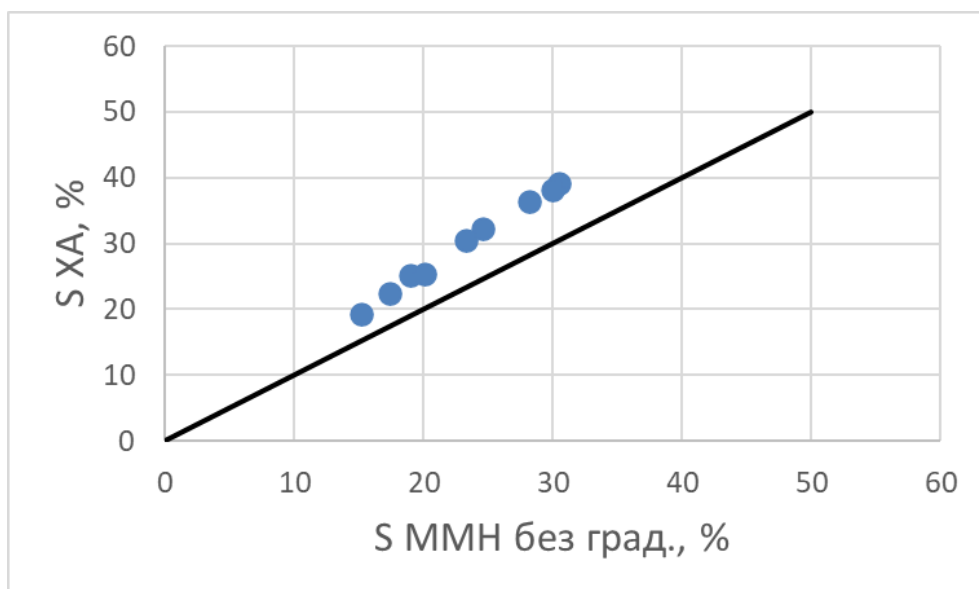
Спектр полиметаллической руды (Zn,S,Fe)

Месторождение Озерное
Проба измерялась без пробоподготовки
Масса пробы 30 кг



Спектр полиметаллической руды – градуировка на примере серы

$$X_{\text{corr}} = A * X_{\text{raw}} + B$$



Погрешность измерений

Погрешность определения каждого элемента определяется путем многократного измерения пробы (12 измерений каждое длительностью 20-30 мин) и расчета среднеквадратической погрешности измерений после градуировки:

$$\sigma_r^{\text{абс}} = \sqrt{\frac{\sum_i (C_i - C)^2}{n - 1}}$$

$$\sigma_r^{\text{отн}} = 100\% \times \sigma_r^{\text{абс}} / C$$

где n – число измерений, C – среднее значение результатов ММН по всем повторным измерениям, C_i – результата ММН в i -измерении.

Погрешность измерений

Полиметаллическая руда

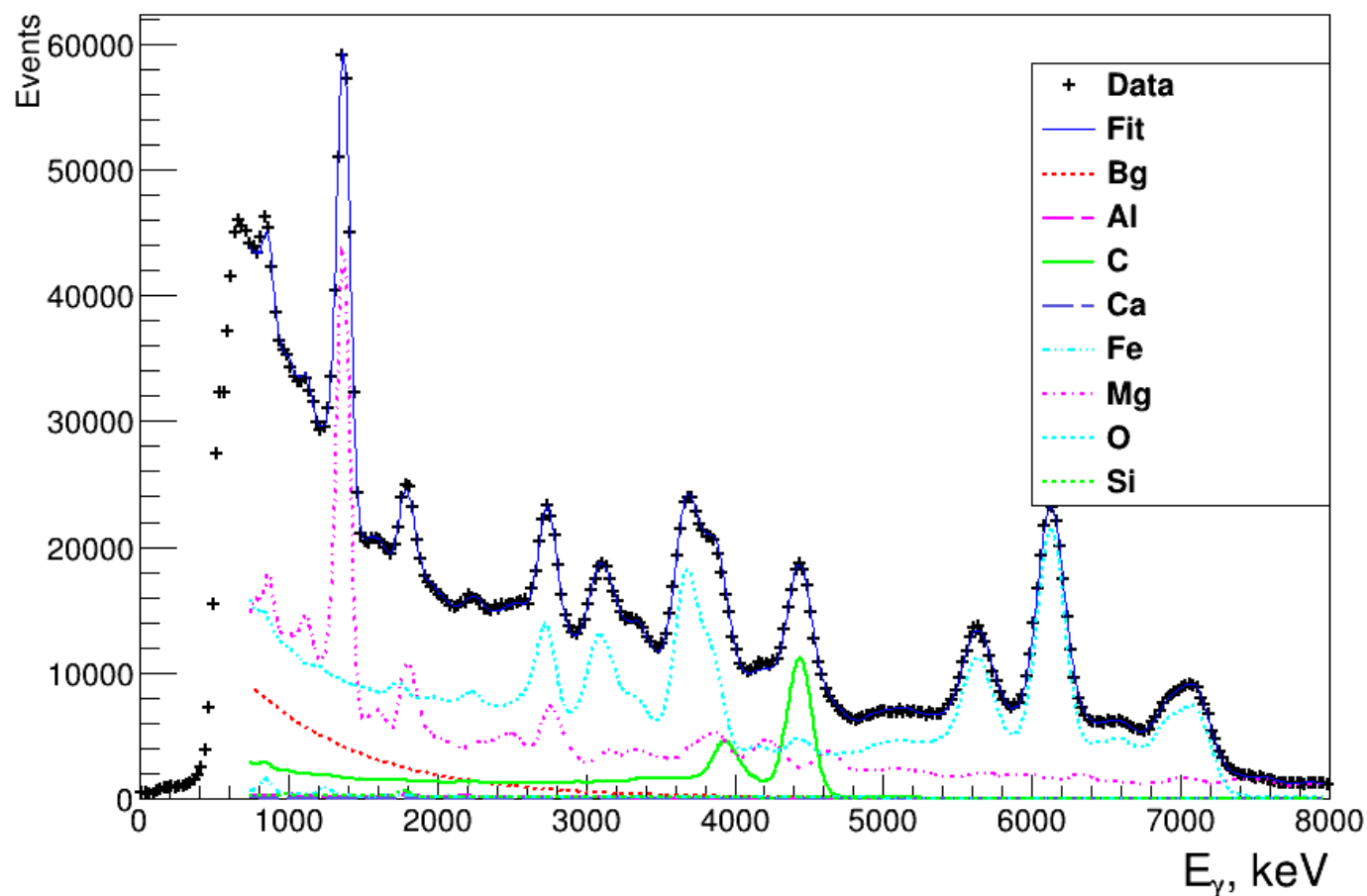
	Al	Fe	Pb	S	Zn
Диапазон содержаний, %	0,6-2,0	13,0-34,0	1,0-2,5	20,0-40,0	4,0-30,0
C, %	1,33	28,55	1,71	29,97	7,02
СКОабс, %	0,19	0,43	0,52	0,27	0,28
СКОотн, %	14,09	1,53	31,32	0,92	4,36

Спектр магнезита (Mg)

ООО Магnezит

Проба измерялась без пробоподготовки

Масса пробы 30 кг



Погрешность измерений

Магнезит

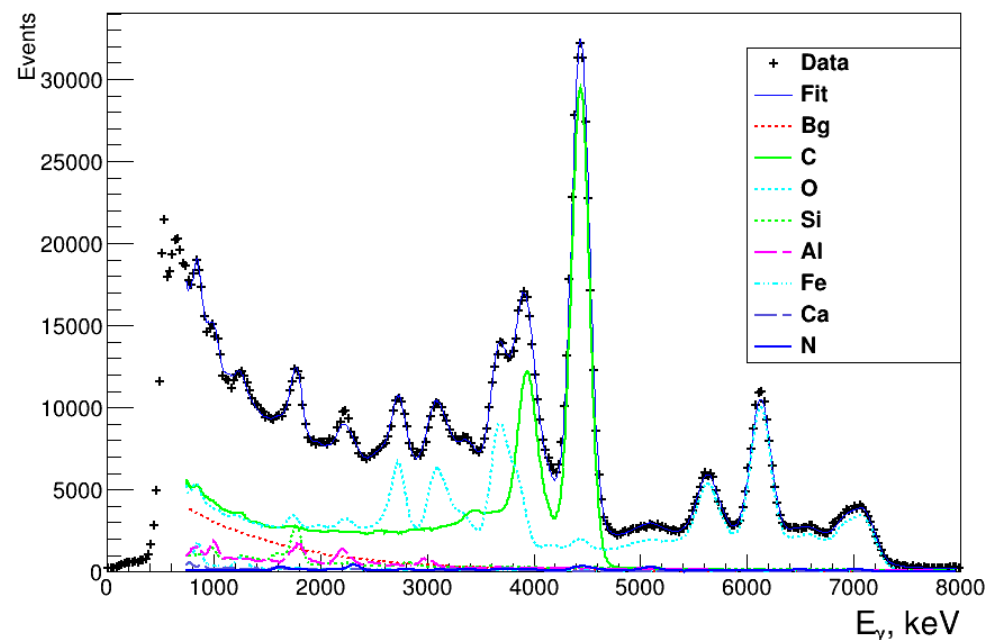
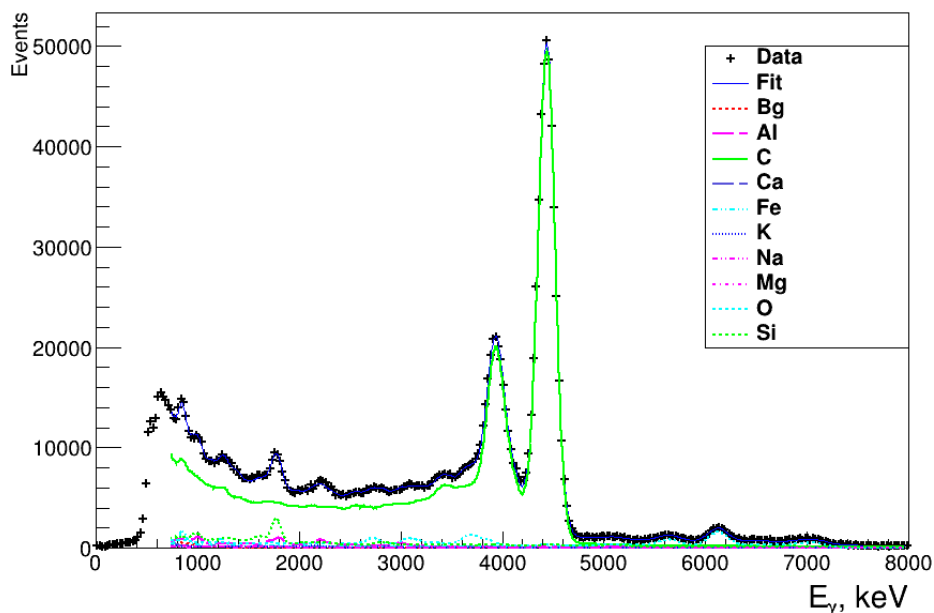
	CaO	MgO	SiO ₂
Диапазон содержаний, %	2,0-4,0	43,0-48,0	1,0-3,0
C, %	3,06	44,13	2,02
СКОабс, %	0,71	0,54	0,21
СКОотн, %	26,88	1,22	10,99

Спектр кокса и угля

Кокс – НЛМК, Уголь - БЭК

Проба измерялась без пробоподготовки

Масса пробы 30 кг



Погрешность измерений

Кокс

	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2
<u>Диапазон содержаний оксидов в золе, %</u>	25,0-28,0	4,0-5,0	6,0-7,0	1,0-2,0	48,0-54,0
C, %	25,88	4,29	6,54	0,96	53,49
СКОабс, %	0,90	0,41	0,79	0,40	1,05
СКОотн, %	3,48	9,46	12,02	41,87	1,97

Погрешность измерений

Уголь

	C, %	Ad, %	Sd, %
Диапазон содержаний, %	50,0-60,0	14,0-33,0	0,8-2,0
C, %	56,7	18,52	1,63
СКОабс, %	0,20	0,52	0,63
СКОотн, %	0,35	2,80	39,16

Выводы - 1

СКОабс	Al ₂ O ₃ , %	CaO, %	Fe, %	MgO, %
Диапазон содержаний, %	15,0-20,0	2,0-4,0	13,0-34,0	43,0-48,0
ММН, %	0,24	0,71	0,43	0,54
СВ OMNI, % Thermo Fisher *	0,60	0,42		0,58
NITA II **, %	0,5			
GEOSCAN ***, %	0,45	0,95	0,80	0,60
XENA [4], %	0,38	0,49	0,23	
РАТЭК, %	0,3	0,4	0,4	0,3
COALSCAN [5], %				

*Д.И.Шарков, Цемент и его применения, №3, стр.90, 2015.

** Методика поверки. Анализатор элементного состава радиоизотопный NITA II, МП-33-241-2018.

***Н.Kurth, D.Griffiths, Suitability of Geoscan-M elemental analyser for phosphate rock (Russian ore, 3-10% P₂O₅) ECI Symposium Series, (2015).

⁴C.S.Lim et al, An on-belt elemental analyser for the cement industry, Appl. Radiation and Isotopes 54 (2001) 11.

⁵COALSCAN 9500X, Scantech

Выводы - 2

СКОабс	P ₂ O ₅ , %	SiO ₂ , %	Зольность, %	S, %	Zn, %	Pb, %
Диапазон содержаний, %	0,5-20	1,0-3,0	3,0-10,0	20,0-40,0	4,0-30,0	1,0-2,5
ММН, %	0,25	0,21	0,25	0,27	0,28	0,52
СВ OMNI, % Thermo Fisher *		0,94				
NITA II **, %	0,5					
GEOSCAN ***, %	0,38	0,66		0,1%(0-1%)		
XENA [4], %		0,52				
РАТЭК, %		0,5				
COALSCAN [5], %			0,35			

*Д.И.Шарков, Цемент и его применения, №3, стр.90, 2015.

** Методика поверки. Анализатор элементного состава радиоизотопный NITA II, МП-33-241-2018.

***Н.Kurth, D.Griffiths, Suitability of Geoscan-M elemental analyser for phosphate rock (Russian ore, 3-10% P₂O₅) ECI Symposium Series, (2015).

⁴C.S.Lim et al, An on-belt elemental analyser for the cement industry, Appl. Radiation and Isotopes 54 (2001) 11.

⁵COALSCAN 9500X, Scantech

Выводы - 3

- Создана измерительная установка, определяющая элементный состав самых различных веществ.
- Подписано соглашение между ОИЯИ и ООО Диамант о совместной деятельности. Измерительная установка передана в совместное пользование.
- Нейтронные источники могут быть использованы не только для элементного анализа веществ, но и для измерений, связанных с радиационной безопасностью.

Радиационная стойкость материалов



- Облучение материалов для эксперимента MPD
- Флюенс: $\Phi = 3,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ за 24 часа