### АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК:539.106., 543.52.

# КУРБАНОВ БАХТИЯР ИБРАГИМОВИЧ

## ЭКСПРЕССНЫЕ НЕЙТРОННО-РАДИАЦИОННЫЕ СПОСОБЫ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

01.04.01. – Приборы и методы экспериментальной физики

#### **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора технических наук (DSc)

Научный консультант: доктор технических наук, старший научный сотрудник И.И.Садиков

# СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
ГЛАВА І. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО	
КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ	
ПРОДУКТОВ (Литературный обзор)	26
§1.1.Основные технологические параметры при переработке	
золотосодержащих руд и ренийсодержащих технологических	
продуктов в горно-металлургической промышленности Узбекистана	26
§1.2. Обзор литературы по методам элементного анализа и	20
возможностей их применения для технологического контроля	28
§1.3.Физико-технические основы нейтронно-радиационного	
метода элементного анализа	30
§1.4.Методологические вопросы спектрометрии гамма-излучения	
нейтронного захвата	40
§1.5.Спектрометрия гамма-излучения захвата нейтронов в целях	
элементного анализа	44
1.5.1. Геометрия измерения гамма-излучения захвата нейтронов	45
1.5.2.Исследование гамма-спектров захвата нейтронов с	
использованием ядерных реакторов	46
1.5.3. Особенности использования радионуклидных источников	
нейтронов для исследования гамма-излучения нейтронного	
захвата	48
1.5.4. Применение нейтронно-радиационного метода анализа в	
контроле быстропротекающих процессов	49
ГЛАВА II. СПЕКТРОМЕТРИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ	
НЕЙТРОННОГО ЗАХВАТА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНТРОЛЯ	
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ	
СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД	54
§2.1.Технологический процесс флотационного обогащения	

2.2.4.Защита детектора от рассеянных гамма- и нейтронного излучения при спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов...... 74

ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА НЕЙТРОННО-РАДИАЦИОННОГО СПОСОБА КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ В МЕДЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ 94

§3.2.Выбор точек в технологической цепочке для осуществления контроля технологически важных элементов и их обоснование...... 99

 3.3.1.Методика
 нейтронно-радиационного
 анализа

 ренийсодержащих
 технологических
 продуктов
 медеплавильного

 производства.
 107

ГЛАВА V. РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ И

МЕТОДИЧЕСКИХ	OCHOB	ОПРЕДЕЛЕНИЯ	СОДЕРЖАНИЯ	
ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕХ	кнологич	ЕСКИХ ПОТОКАХ	(«ON-LINE») C	
ПОМОЩЬЮ ГАММА	<b>А-ИЗЛУЧЕ</b> Н	НИЯ НЕЙТРОННОГ	O 3AXBATA	122

§5.1.Изучение ядерно-физических параметров и возможности	
определения некоторых легких элементов(H, B, N, S)	122
5.1.1. Методики определения концентрации водорода, азота и	
серы в сложных образцах	123
§5.2. Исследование возможности поточного анализа элементного	
состава по спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата	133
5.2.1. Принципиальная схема поточного анализатора	136
§5.3 Мешающие факторы при «on-line» определении водорода,	
азота и серы с помощью сцинтилляционного NaI (Tl) –детектора	137
§5.4 Способ определения концентрации смесей в сложных	
образцах без измерения массы или плотности и объема	140
Заключение	143
Список использованной литературы	145
Список условных обозначений и терминов	156
Приложение	157

#### введение

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время мире аналитическому контролю процессов переработки В технологических продуктов уделяется большое внимание. Наука и техника, хозяйство, И сельское металлургическая медицина И химическая обходятся без промышленности не контроля элементного состава, являющегося фундаментальным параметром вещества, от которого зависят все свойства и структура, а также характер физических, химических, биологических, технологических и других процессов, протекающих в них.

В мире на сегодняшний день разработаны разнообразные методы элементного состава, позволяющие определять элементы анализа В различных материалах в очень широком диапазоне концентраций. Среди аналитических методов особое место занимают ядерно-физические методы элементного анализа, которые являются инструментальными (неразрушающими) методами и обеспечивают высокую чувствительность, селективность, и позволяют автоматизировать аналитический процесс. Несмотря на большие достижения в области разработки экспрессных и высокочувствительных методов, многие проблемы науки, техники и производства все ещё остаются нерешенными. Остро встают проблемы контроля технологических процессов (особенно в горно-металлургической и химической промышленности), связанные с созданием АСУ ТП, новых технологий, возрастанием требований к качеству выпускаемой продукции и эффективного использования энергетических и сырьевых ресурсов. Важное место в решении указанных проблем может занимать ядерно-физический метод анализа элементного состава вещества, основанный на использовании нейтронного спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата (нейтронно-радиационный метод анализа). Данный метод обладает рядом принципиальных преимуществ, таких как многоэлементность, экспрессность, глубинность, дистанционность, неразрушаемость элементного анализа.

В Республике Узбекистан горно-металлургическими предприятиями ежегодно перерабатываются десятки миллионов тонн золотосодержащих, урансодержащих, медно-молибденовых И других которых В руд, экономическая и производственная эффективность напрямую зависят от И приборов. Исходя аналитических методов ИЗ уровня этого, усовершенствование ранее разработанных и разработка новых эффективных, экспрессных и селективных методов и устройств контроля технологического процесса с целью повышения производительности И снижения себестоимости продукции в горно-металлургических предприятиях, на сегодняшний день являются востребованными и актуальными проблемами. В Стратегии<sup>1</sup> действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены задачи для выполнения программы по разработке и внедрению в производство способов контроля процессов переработки технологических продуктов.

работа соответствует научно-исследовательская Ланная задачам, предусмотренным в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.» от 2 февраля 2017 года, в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-1442 No «O приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 гг.» от 15 декабря 2010 года, № ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в Республике Узбекистан II. «Энергетика, энергосбережение и

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

возобновляемые источники энергии» и VII. «Науки о земле (геология, геофизика, сейсмология и переработка минерального сырья)».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации. Исследования по нейтронно-радиационному анализу, основанному на нейтронного спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата, проводятся в ведущих научных центрах мира, таких как Neutron Sciences at Oak Ridge National Laboratory, National Institute of Standarts and Technology, Los Alamos Sciences Laboratory, Laboratory of Radiochemistry and Activation Analisis, University of Missouri, Columbia (CША), Объединенный институт ядерных исследований (г.Дубна, Россия), Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» (Россия), Nuclear Physics Institute of the Czech Academy of Sciences (Чехия), Institute of Nuclear Physics and Chemistry (Китай), Московский инженерно-физический институт (Россия), Институт ядерных исследований НАНУ (Украина), Институт ядерной физики АН РУз (Узбекистан) и другие научные и образовательные учреждении.

По аналитическому использованию спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата для технологического контроля быстропротекающих процессов, в частности при переработке руд и горных пород проведены исследования в National Institute of Standarts and Technology (США), где за время измерения (5 мин) экспрессно определяли содержание основных элементов с удовлетворительными параметрами. В Neutron Sciences at Oak Ridge National Laboratory (США) исследована и создана экспериментальная установка по определению технологически важных элементов на потоке зерна при спуске через элеватор. В целях выявления взрывоопасных грузов в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна, Россия) разработана методика и установка по контролю элементного состава вещества.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования возможностей использования спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов в различных отраслях науки и техники, что показывает перспективность этого

Были попытки применения данного для метода. метода контроля технологических процессов и продуктов, где требуется дистанционно и без контакта проводить анализ элементного состава вещества. В основном эти исследования посвящены определению элементного состава технологических потоков сыпучих и твердых материалов (например, уголь, зерно, руда). Особый интерес представляют исследования элементного состава биологических объектов. Полученные при этом результаты используются, в том числе в "in-vivo" анализе, для медицинской диагностики, нейтронно-захватной терапии онкологических болезней и т.д.

Степень изученности проблемы. В настоящее время научными исследованиями по разработке ядерно-физических методик и установок для контроля элементного состава в технологических продуктах при переработке золотосодержащих, сульфидных, медно-молибденовых руд занимаются многие ученые ведущих научных центров мира, например, российские (Грошев Л.Д., Демидов А.М., Старчик Л.П., Гума В.И., Мясоедов Б.Ф., Бурмистенко Ю.Н., Иванов И.Н. и др.), американские (Senftle F.E., Paul R.L., Lindstrom R.M., Molner G.L., El-Kady A.,) и др.

Ими исследованы фундаментальные основы, закономерности и принципиальные вопросы спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата и аналитический контроль элементного состава на этой основе. Также показаны преимущества данного инструментального метода по сравнению с другими аналитическими методами. Однако большинство исследований авторов посвящались фундаментальным вопросам данного метода и разработке различных методик контроля элементного состава геологических проб и руд, археологических объектов, а также исследованию различных промышленных продуктов, которые отличаются химическим составом и структурой от наших исследуемых объектов.

Узбекистанскими учеными (Арипов Г.А., Кист А.А., Усманова М.М., Саттаров Г.С., Бакиев С.А., Хатамов Ш.Х., Кулматов Р.А., Мухаммедов С.М., Хайдаров Р.А., Ганиев А.Г., Муминов Т.М. и др.) разработаны ядернофизические методики аналитического контроля различных технологических процессов. В этих разработках, посвященных, в основном, ядернофизическим методам анализа образцов на стационарных лабораторных условиях, отсутствуют экспрессные нейтронно-радиационные способы и мобильные ядерно-физические установки для контроля технологических золотосодержащих процессов переработки руд И ренийсодержащих продуктов. литературы зарубежным технологических Анализ ПО И отечественным исследованиям показали, что разработка экспрессных способов и портативных приборов для контроля процессов переработки золотосодержащих руд и ренийсодержащих технологических продуктов является недостаточно изученной и актуальной проблемой.

Связь диссертационного исследования С планами научноисследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках прикладных научных проектов Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан по темам: А-3.1.3.8 «Разработка и внедрение способов извлечения ценных металлов из технологических отходов промышленных предприятий Республики Узбекистан и методы их аналитического контроля» (2000-2002); П-3.1.4.2 «Разработка нейтронноконтроля состава радиационных методов элементного руд И технологических продуктах» (2000-2002). П-10-30 «Разработка физикооснов определения технических И методических элементов В потоках ("on-line") с помощью технологических гамма-излучения (2003-2005);A-13-084 «Разработка способов нейтронного захвата» элементов спектрометрии определения содержания методом гаммаизлучения нейтронного захвата» (2006–2008); А-13-113 «Разработка способа контроля технологического процесса получения рения, золота и других драгоценных металлов» (2006-2008).

Целью исследования является разработка экспрессных нейтроннорадиационных способов контроля процессов переработки сульфидных золотосодержащих руд и рений содержащих технологических продуктов.

#### Задачи исследования:

расширение аналитических возможностей метода элементного анализа, основанного на спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов для технологического контроля с использованием радионуклидных источников нейтронов;

создание экспериментальной установки и разработка методики экспрессного определения технологически важных элементов (серы) и влажности в технологических продуктах при флотационном обогащении сульфидных золотосодержащих руд;

разработка способа экспрессного контроля технологического процесса переработки сульфидных золотосодержащих руд с использованием спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов;

разработка методики определения полноты насыщения сорбционных колонок рением без отбора пробы, при получении перрената аммония в медеплавильном производстве, с использованием спектрометрии гаммаизлучения захвата нейтронов;

создание экспериментальной установки и разработка методики для комбинированного использования методов нейтронно-радиационного и нейтронно-активационного анализа элементного состава;

создание принципиальной схемы поточного анализатора технологически важных элементов в быстропротекающих технологических процессах с использованием нейтронно-радиационного анализа.

**Объектом исследования** являются сульфидные золотосодержащие руды, рений и медьсодержащие технологические продукты, химконцентраты, технологические продукты переработки сульфидных руд и технологические отходы горно-металлургических предприятий.

Предметом исследования является аналитический контроль процессов

флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд И переработки ренийсодержащих технологических продуктов ядерно-физических медеплавильного производства использованием с методов.

Методы исследования. Нейтронно-радиационный метод исследования, основанный на использовании спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата и нейтронно-активационный метод исследования элементного состава вещества, комплексирование этих двух методов, а также методы компьютерной обработки гамма-спектров.

Научная новизна исследования заключается в следующих результатах, полученных впервые:

создана экспериментальная установка на основе радионуклидного <sup>252</sup>Cf источника нейтронов, выбраны оптимальная геометрия и конструкционные материалы установки, система эффективного замедления нейтронов высокой (3-:-10 МэВ) и промежуточной (0,5-:-3 МэВ) энергии, позволяющие оптимизировать поток нейтронов для применяемого источника, установлены режимы облучения образцов и измерения гамма - излучения, позволяющие расширить аналитические возможности метода нейтронно-радиационного анализа;

разработана методика экспрессного определения содержания серы и влажности в рудах и технологических продуктах флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд, с использованием спектрометрии низкоэнергетической области (E < 3 МэВ) мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов, позволяющая определять за 10 минут содержание серы в пределах от 0,3% до 40,0% и влажность - от 0,2% до 30%;

разработан экспрессный нейтронно-радиационный способ контроля технологического процесса флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд, основанного на одновременном облучении исследуемого образца потоком замедленных нейтронов и спектрометрии

мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата ядрами серы и водорода, с последующим определением содержания серы и влажности;

предложен способ "on-line" определения полноты насыщения сорбционных колонок рением при получении перрената аммония из технологических отходов медеплавильного производства по спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов с диапазоном определения содержания рения в технологических продуктах 0,3 - 10,0% за время измерения 15 минут;

разработана методика и создана экспериментальная установка для комбинированного использования методов нейтронно-радиационного и нейтронно-активационного анализа элементного состава В рудах И технологических продуктах переработки, которые ИХ позволяют дополнительно определить за 20 минут измерения следующие элементы с чувствительностью: К-0,2%, Fe-0,4%, Ti-0,3%, Mn-0,2%, Sc-0,4%, Cu-0,2% с относительной погрешностью не более 10%;

разработан способ определения концентрации компонентов сложных смесей на потоке без измерения массы или объема и плотности исследуемого вещества по спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата, который реализован при определении компонентов смесей, состоящих из сернокислого аммония – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, азотнокислого аммония – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и воды – H<sub>2</sub>O, а концентрация этих компонентов вычисляется по формуле, составленной эмпирическим путём.

предложена принципиальная схема «on-line» анализатора элементного состава вещества на технологическом потоке по спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата, создан экспериментальный вариант установки, и разработана методика поточного определения легких элементов (H, S, N, K) в быстропротекающих процессах.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

показаны возможности применение метода нейтронно-радиационного анализа для контроля технологических процессов, увеличения круга определяемых элементов и повышении экспрессности анализов;

разработаны и использованы экспериментальная установка и методика определения технологически важных элементов при переработке сульфидных золотосодержащих руд на производстве ГМЗ-1;

собран рабочий макет «on-line» анализатора для определения элементного состава вещества в сложных объектах по спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата.

обосновывается Достоверность результатов исследования воспроизводимостью результатов полученных В параллельных экспериментах в различных условиях, использованием современных методов и средств измерений, сравнительным анализом разработанных методик со стандартными образцами золотосодержащих и медьсодержащих руд, проведением параллельных анализов и сопоставлением данных различных исследователей.

#### Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается В оптимизации геометрии измерения и параметров экспериментальной установки на основе радионуклидного источника нейтронов, улучшении чувствительности и увеличении количества одновременно определяемых элементов по методу НРА, разработке экспрессных способов контроля переработки технологических процессов золотосодержащих руд И ренийсодержащих технологических продуктов спектрометрии ПО мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов, комбинировании методов НРА и НАА элементного состава и в создании экспериментальной установки для их осуществления.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке и внедрении в производстве горно-металлургической промышленности республики (ГМЗ-1 НГМК) экспериментальной установки и методики экспрессного определения содержания технологически важных элементов (сера) и влажности в технологических продуктах флотационного обогащения, и способа контроля технологического процесса переработки

золотосодержащих руд, повышении эффективности извлечения золота и увеличении объемов переработки золотосодержащих руд.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по разработке экспрессных способов контроля процессов переработки золотосодержащих руд и рений содержащих технологических продуктов:

разработанные экспериментальная установка И методика ДЛЯ экспрессного определения концентрации технологически важных элементов (серы) и влажности в технологических продуктах переработки сульфидных золотосодержащих руд использованы в производстве Рудоуправления «ГМЗ-1» ΓП «Навоийский ГМК» для оперативного контроля процессе переработки сульфидных технологически важных элементов в золотосодержащих руд (акт внедрения НГМК № 1837 от 04.10.2018 г.). Использование научных результатов позволило управлять процессом и существенно увеличить объемы переработки золотосодержащих руд и уменьшить потери золота;

разработанный экспрессный нейтронно-радиационный способ контроля переработки технологического процесса золотосодержащих руд использован в производстве Рудоуправления «ГМЗ-1» ГП «Навоийский ГМК» для оперативного контроля и управления технологическим процессом переработки сульфидных золотосодержащих руд (акт внедрения НГМК № 1837 от 04.10.2018г.). Использование научных результатов позволило эффективность сульфидных повысить извлечения золота ИЗ золотосодержащих руд;

экспериментальные результаты по оптимизации нейтронных потоков и разработанная методика определения концентрации элементов по мгновенному гамма-излучению захвата нейтронов были использованы в рамках прикладного проекта ФА-Ф14-Ф068 «Создание научно-технической базы для развития метода нейтрон-захватной терапии на реакторе BBP-CM ИЯФ АН РУз» (2009-2011) (Письмо Академии наук Республики Узбекистан

№ 2/1255-1873 от 05.07.2019г.). Использование научных результатов как вспомогательного материала при проведении лабораторных экспериментов позволило оптимизировать измерения плотности потока тепловых нейтронов при исследовании (n,γ) реакций на реакторе BBP-CM и определить некоторые элементы по мгновенному гамма-излучению радиационного захвата нейтронов;

разработанная методика определения элементного состава сложных объектов при комбинировании нейтронно-радиационного и нейтронноактивационного методов анализа была использована в рамках прикладного проекта А-4.056 «Применение нейтронно-активационного анализа для разработки высокоэффективных способов извлечения благородных и редких металлов из бедных руд и отходов»(2006-2008) (Письмо Академии наук РУз, №2/1255-1873от 05.07.2019г.). Использование научных результатов позволило исследовать элементный состав группы благородных и редких металлов в рудах и технологических отходах горно-металлургических предприятий.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 19 Международных и республиканских конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации получены 3 патента Республики Узбекистан, опубликованы 52 научные работы, из них 13 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, из которых 2 статьи в зарубежных научных журналах.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 158 страницы.

#### Список опубликованных работ.

- 1. Патент РУз № IDP 04491. Устройство для определения элементного состава вещества /Арипов Г.А., Курбанов Б.И. 06.07.2000.
- 2. Патент РУз № IDP-05229. Способ определения концентраций компонентов смеси / Арипов Г.А., Курбанов Б.И. 18.04.2002.
- Патент РУз № 03313. Способ получения перрената аммония / Саттаров Г.С., Зотов Г.Д., Гапурова О.У., Лукомская Г.А., Кист А.А., Юлдашев Б.С., Сигедин В,Н., Аранович В.Л., Кадиров Ф., Шарипов Х.Т., Пилецкий В.М., Руденко Б.И., Скерджев Ю.М., Курбанов Б.И., Мавлянов К.А. 28.02.2007.
- Aripov G.A., Kurbanov B.I., Allamuratova G.B., Ergashev A. Device for Study of Thermal-Neutron Capture Gamma – Rays Spectra // Uzbek Journal of Physics. - Tashkent, 2004. - Vol.1, No 6. - p.227-229. (01.00.00. №5)
- Арипов Г.А., Курбанов Б.И., Абдуллаев Ж.М., Сатаров Г.С. Метод контроля элементного состава золотосодержащих руд и продуктов их переработки // Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2004. - №2(17). -С.37-39. (05.00.00. №7)
- Г.А., Курбанов Б.И., Сатаров Г.С., Абдуллаев Ж.М. 6. Арипов Комбинирования методов нейтронно-активационного анализа И спектрометрии гамма-излучении радиационного захвата нейтронов // Горный вестник Узбекистана. - Навои, 2004. - №2(17). - С.72-75 (05.00.00. <u>№</u>7)
- Арипов Г.А., Курбанов Б.И., Алламуратова Г., Каюмов М., Умаралиев М. Определение легких элементов методом спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2006. – Vol.8 (№ 6), - С. 352-360 (01.00.00. №5)
- Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Гапурова О.У., Кист А.А., Барсукова Е.Г. Применение ядерно-физических методов для определения рения и других элементов в технологических продуктах медеплавильного производства

//Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2007. - № 1(28). - С.82-85. (05.00.00. №7)

- Арипов Г.А., Курбанов Б.И., Зиновьев В.Г. Определение содержания азота и бора методом спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов // Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2007. - №1(28). - С.102-104. (05.00.00. №7)
- 10.Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Барсукова Е.Г., Умаралиев М., Курбанов З.Б. Нейтронно-радиационный метод определения технологически важных элементов при переработке сульфидных руд // Горный вестник Узбекистана. - Навои, 2007. - №2(29). - С.96-99. (05.00.00. №7)
- 11.Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Кист А.А., Гапурова О.У. Применение ядерно-физических методов для определения ценных элементов в технологических продуктах медеплавильного производства // Узбекский физический журнал. Ташкент, 2007. № 4. С.281-283. (01.00.00. №5)
- 12.Курбанов Б.И., Кист А.А., Саттаров Г.С. Исследования возможности контроля полноты насыщения сорбционной колонны рением при утилизации технологических отходов медеплавильного производства // Узбекский физический журнал. - Ташкент, 2017. - т.19, № 1. - С. 55-59. (01.00.00. №5)
- Курбанов Б.И., Кист А.А., Курбанова Н.Б. Нейтронно-радиационная методика определения содержания азота в зерне и зерновых продуктах // Узбекский физический журнал. - Ташкент, 2017. - т.19, № 5. - С. 307-313. (01.00.00. №5)
- 14. Урунбоев С.К., Курбанов Б.И., Шеров А.Г., Курбанов У.Т., Ирисматова А.И. Использование ядерно-физического метода для изучения распределения воды в почвах с разными степенями засоленности // Бюллетень науки и практики. Нижневартовск (Россия), 2018. -т.4, № 10. С.223-229. (№21. Info Base Index; IF=1,4)
- 15.Урунбоев С., Курбанов Б., Шеров А., Курбанов З. Исследования закономерности поглощения воды в почвах с применением ядерно-

физических методов // Agro ILM. – Ташкент, 2019. - № 4 (60). – С. 81-82. (06.00.00. №1)

- 16. Urunboev S.K., Kurbanov B.I., Sherov A.G. Studies of the Dynamics of Water Absorption in Soils with Different Types Using Nuclear-Physical Methods // International Journal of Multidisciplinary Research and Publications (IJMRAP). –Jammu (India), 2019. -Vol.1, N 11.- pp.6-9. (№23. Scientific Journal Impact Factor; IF= 5,302).
- Aripov G.A., Kurbanov B.I. Facility for Study of Thermal Neutron Capture Gamma-Rays Spectra // Modern Problems of Nuclear Physics: III International Conference, Bukhara, 23-27 August, 1999. Book of Abstracts. - Tashkent, 1999. - p.195-196.
- Aripov G.A., Kurbanov B.I. Use of Some Peculiarities of Neutron Capture Gamma-Spectra for Analytical Purposes // Modern Problems of Nuclear Physics: III International Conference, Bukhara, 23-27 August, 1999. Book of Abstracts. - Tashkent, 1999. - p.196-197.
- Aripov G.A., Kurbanov B.I. Neutron-Radiation Method for Determination of Mixtures Component Concentration // Modern Problems of Nuclear Physics: Book of abstracts of the IV International Conference, 25-29 September 2001. – Tashkent, 2001. - pp.237 - 238.
- 20. Aripov G.A., Kurbanov B.I. The Neutron Radiation Device for Determination of Element Contents // Modern Problems of Nuclear Physics: Book of abstracts of the IV International Conference, 25-29 September 2001. – Tashkent, 2001. - pp.263 - 264.
- 21. Aripov G.A., Kurbanov B.I. Analyses of Copper ore and Processing Products by Neutron Capture Gamma-Ray Spectrometry // Radioisotopes and Their Applications: Book of Abstracts of the Third International Conference 8 - 10 October, 2002. - Tashkent, 2002. - p.78.
- 22. Aripov G.A., Kurbanov B.I. Application of Neutron Capture Gamma-Ray Spectrometry for Analyses of Gold-Bearing ore and its Processing Products //

Radioisotopes and Their Applications: Book of Abstracts of the Third International Conference 8 - 10 October, 2002. - Tashkent, 2002. - p.86.

- 23. Aripov G.A., Kurbanov B.I. Using the Cf <sup>252</sup>-Neutron Source for Elements Contents Control in Technological Process. // Book of abstracts the Second Conference «Radioisotopes and Their Applications». 3-5 October, 2000. -Tashkent(Uzbekistan), - p.111.
- 24.Aripov G.A., Kurbanov B.I., Khudayberdieva D. Dynamical Analysis With the Help of Spectrometry of Gamma-Radiation of the Neutron Capture // Modern problems of nuclear physics: Book of abstracts of the Fifth International Conference, Samarqand 12-15. August 2003. – Tashkent, 2003. - p.259.
- 25. Aripov G.A., Kurbanov B.I. Possibilities of Combination of Neutron-Activation Method and Spectrometry of Gamma-Radiation Neutron Capture // Modern problems of nuclear physics: Book of abstracts of the Fifth International Conference, Samarqand 12-15. August 2003. – Tashkent, 2003. – p.303-304.
- Kurbanov B.I. Application of Neutron-Radiation Analysis for Controlling Fullness of Saturation of Sorbtional Columns by Rhenium // 5-th International Conference "Nuclear and Radiation Physics" (ICNRP 05), 2005, September, 26-29. - Алматы( Казахстан), 2005. -C. 564-565.
- 27. Kurbanov B.I. Determination of Elements by Combining Two Methods: Neutron-Radiation and –Activation Analysis //5-th International Conference "Nuclear and Radiation Physics" (ICNRP 05), 2005, September, 26-29. – Алматы( Казахстан), 2005. -С. 566-567.
- 28. Aripov G.A., Kurbanov B.I., Allamuratova G., Sanetullaev A. Determination of Some Light Elements in Complex Samples by Gamma-Ray Spectrometry of Neutron Capture.// 5-th International Conference "Nuclear and Radiation Physics" (ICNRP 05), 2005, September, 26-29. Алматы (Казахстан), 2005. -С. 567-568.
- 29. Kurbanov B.I. Neutron-Radiative Method of Controlling Element Content in Production of Cement. // 5-th International Conference "Nuclear and Radiation

Physics" (ICNRP 05), 2005, September, 26-29. - Алматы(Казахстан), 2005. -С. 582-583.

- Aripov G.A., Kurbanov B.I., Allamuratova G., Umaralyev M. Determination of the Contents of Nitrogen and Some other Light Elements by Prompt Gamma Activation Analysis. // The 6-th Intern. Conference "Modern Problems of Nuclear Physics", 19-22, September, 2006. – Tashkent (Uzbekistan), 2006, p.254.
- 31. Kurbanov B.I., Aripov G.A., Allamuratova G., Umaraliev M. PGAA Method of the Control for Technologically Important Elements at Processing of Sulfide Ores //Book of Abstracts of the the 6<sup>th</sup> International Conference "Modern Problems of Nuclear Physics", September 19-22 2006, -Tahskent (Uzbekistan), 2006. - p.297.
- 32. Kurbanov B.I. Nuclear Analytical Techniques for Control of Important Technological Elements for Extraction of Ammonium Perrhenate // Book of Abstracts of the International Conference "Modern Problems of Nuclear Physics", September 19-22, 2006. -Tashkent (Uzbekistan), 2006. -pp.297-298.
- 33. Aripov G.A., Kurbanov B.I. The Device on the Base Cf-252 Neutron Source for Determination Element Contents by PGAA Method // The book of Abstracts 4<sup>th</sup> Eurasian Conference "Nuclear Science and Its Application", 31 October – 03 November, 2006. – Baku (Azerbaijan), 2006. -p. 187.
- 34. Арипов Г.А., Курбанов Б.И. и др. Определение концентрации некоторых легких элементов: H, B, N и S с использованием спектрометрии гаммаизлучения захвата нейтронов // Тезисы докладов международной конференции «Актуальные проблемы ядерной физики и атомной энергетики (NPAE-Kyiv2006), 29 май –03 июнь 2006г. –Киев (Украина), 2006. – С.156.

- 35. Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Гапурова О.У. Ядерно-физические методы контроля технологически значимых элементов при получении перрената аммония из промышленных отходов. // Препринт ИЯФ АН РУ.- Ташкент, 2006.- № Р-3-677.- 28с.
- 36. Арипов Г.А., Курбанов Б.И. Нейтронно-радиационный метод определения технологически важных элементов при переработке сульфидных руд //Препринт ИЯФ АН РУ.- Ташкент, 2006. - № Р-3-678. -28с.
- Kurbanov B.I. Combination of the Prompt Neutron Capture Method with Other Neutron Methods for Substance Elemental Content Analysis. // Proceedings of the 3-th Eurasian Conference "Nuclear Science and its Application", October, 5-8, 2004. – Tashkent (Uzbekistan), 2006. - pp. 295-297.
- 38. Aripov G.A., Kurbanov B.I., Allamuratova G. Monitoring of Processes with Gamma-Rays of Neutron Capture and Short-living Radionuclides. // Proceedings of the 3-th Eurasian Conference "Nuclear Science and its Application", October, 5-8, 2004. – Tashkent (Uzbekistan), 2006. -pp.332-334.
- Aripov G.A., Kurbanov B.I., Sulaymanov N.T., Ergashev A. About Possibilities of Obtaining Focused Beams of Thermal Neutrons of Radionuclide Sourse // Proceedings of the 3-th Eurasian Conference "Nuclear Science and its Application", October, 5-8, 2004. – Tashkent (Uzbekistan), 2006. -pp. 337-338.
- 40.Курбанов Б.И. Нейтронно-радиационный метод определения содержания технологически важных элементов при переработке сульфидных руд // Тезисы докладов 6-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика» (ICNRP'07), 4-7 июня 2007. Алматы (Казахстан). С.243-245.
- 41. Курбанов Б.И., Журакулов А.Р. Саноат ишлаб чиқариш корхоналари худудларида тупроқ ва сувдаги табиий радиоактивликни аниқлаш имкониятларини ўрганиш //Тезисы докладов Республиканской научной

конференции «Замонавий физиканинг фундаментал ва амалий муаммолари», 25-26 май 2007. – Тошкент, 2007. -С.158-159.

- 42. Kurbanov B.I. Study of the Induced and Natural Radionuclides Sorption in Clay Bentonite of the "Djumurtau" Deposit // Book of Abstracts Intern.Conference "Fundamental Problems of Nuclear Physics, Atomic Power Engineering and Nuclear Technologies (Nucleus-2007). Voronezh (Russia), June 25-29, 2007. -Saint-Petersburg (Russia), 2007. - p.247-248.
- 43. Kurbanov B.I. The Method for Contents Determination Technologically Important Elements at Sulphide Ores Processing by Using Neutron Capture Gamma-Ray Spectrometry. // Book of Abstracts Intern. Conference "Fundamental Problems of Nuclear Physics, Atomic Power Engineering and Nuclear Technologies (Nucleus-2007). Voronezh(Russia), June 25-29, 2007. -Saint-Petersburg (Russia), 2007. - p.234-235.
- 44.Курбанов Б.И., <u>Арипов Г.А.</u> Спектрометрия гамма-излучения нейтронного захвата для определения концентраций компонентов смесей //Препринт ИЯФ АН РУ.- Ташкент, 2009.-№ Р-3-686.- 16с.
- 45. Kurbanov B.I., Umaraliev M.M. The Method of Non-Destructive Control of Elements Contents of Materials // Book of Abstracts of the 7-th International Conference: "Modern Problems of Nuclear Physics". -Tashkent (Uzbekistan), 2009. - p.224.
- 46. Kurbanov B.I., Umaraliev M.M. Neutron Radiation Method of Control of Sulfur Gold-Containing Ores Enrichment // Book of Abstracts of the 7-th International Conference: "Modern Problems of Nuclear Physics", 22-25, September, 2009. – Tashkent (Uzbekistan). - pp. 224-225.
- 47. Курбанов Б.И., Кист А.А., Умаралиев М.М. Перспективы применения нейтронно-радиационного анализа элементного состава в горно металлургической промышленности Узбекистана. //Труды Республиканской научной конференции «Современная физика и её перспективы», 12-13 Ноября, 2009. – Ташкент (Узбекистан),2009. -С.88-90.

- 48.Курбанов Б.И. Определение состава многокомпонентных объектов по мгновенному гамма-излучению нейтронного захвата. //Сборник тезисов Республиканской конференции «Актуальные проблемы теоретической и ядерной физики». 23-24 октября, 2015. – Ташкент (Узбекистан), 2015, - С. 33-36.
- 49.Kurbanov B.I. The Method of Dynamical and Non-Destructive Control of Elemental Contents. //The International Symposium "New Trends of Development Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements and Prospects" (IPS 2016), 10-11 November, 2016. – Tashkent(Uzbekistan), 2016, -pp.360-361
- 50.Kurbanov B.I., Muzafarov A.M., Jurakulov A.R. Effective Deceleration of Fast Neutrons Radionuclide Sources for Spectrometry of Gamma-Radiation Neutron Capture.// Book of Abstracts the IX International Conference "Modern Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies", 24-27 September, 2019. – Tashkent (Uzbekistan), 2019. - pp.167-168.
- 51.Kurbanov B.I., Kurbanova N.B., Jurakulov A.R. Neutron Methods of Investigation of the Elemental Composition of Substances and Materials. .// Book of Abstracts The IX-International Conference "Modern Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies", 24-27 September, 2019,-Tashkent (Uzbekistan), 2019. - pp.169-170.
- 52.Kurbanov B.I., Muzafarov A.M., Turdiyev S.Yu. Nuclear-Physical Methods of Investigations of Some Rare Earth Elements in Samples of Ore Deposits of Uzbekistan.// Book of Abstracts the IX International Conference "Modern Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies", 24-27 September, 2019. – Tashkent (Uzbekistan), 2019, - pp.143-144.

# ГЛАВА І. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ (Литературный обзор)

§1.1. Основные технологические параметры при переработке золотосодержащих руд и ренийсодержащих технологических продуктов в горно-металлургической промышленности Узбекистана

Полезные руды представляют собой агрегат минералов, из которых технологически возможно и экономически целесообразно извлекать нужные ценные элементы. В горно-металлургической промышленности Узбекистана основные запасы редких и благородных металлов (золото, серебро, рений, молибден, платина, палладий, медь и др.) находятся, в основном, в сульфидных минералах [1; с.67-75, 2; с.56-62, 3; с.5-9, 4; с.40-47]. Сульфидные руды, содержащие редкие и благородные элементы, обычно перерабатывают флотационным методом последующими с схемами извлечения полезных компонентов [5; с.45-53, 6; с.987-991, 7; 132-139, 8; с.8-13]. В последние годы в практике горно-металлургической промышленности развитых стран начали применять микробиологические методы обогащения этих руд, основанные на воздействии определенных видов микроорганизмов для расщепления сульфидных минералов [9; 7-8, 10; с.119-124, 11; с.145-150, 12; c.119-124]. Однако в горно-металлургической промышленности Узбекистана данный метод не нашел широкого применения в связи с определенными техническими и организационными трудностями.

Применение конкретного метода обогащения руд зависит от свойств и формы нахождения минералов, которые содержат полезные металлы. Например, сульфидные золотосодержащие руды Западной части Узбекистана (месторождения «Мурунтау» и «Кок-Патасс») характеризуются повышенной технологической упорностью, обусловленной чрезвычайно тонкой вкрапленностью золота в сульфидах. Основными рудными минералами этих месторождений являются пирит (FeS2) и арсенопирит (FeAsS). Содержание этих сульфидов в рудах колеблется от 1 до 20%. Золото образует в пирите и арсенопирите субмикроскопические включения размером в сотые доли микрона. Свободного золота в этих рудах незначительно.

Минеральный состав частной пробы из месторождений западной части Узбекистана (месторождение «Кок-Патасс») состоит из пирита – 5,2%; арсенопирита – 2,4%; халькопирита – 0,5%; слюды – 28,0%; глинистых минералов – 17%; кварца – 21,6%.

В золотосодержащих перерабатываемых рудах, В горнопромышленности Узбекистана, металлургической золото связано С сульфидами (пирит и арсенопирит) – 88%, заключено в породе - 7,5% и находится в свободном состоянии - не более 4,5%. Основная масса золота (50-60%)некоторых месторождений сконцентрирована В пирите. Значительно меньшая часть его приходится на арсенопирит (15-30%). Для этих руд технологически выгоден флотационный метод обогащения с последующими, сложными схемами извлечения золота из флотоконцентрата. Смысл флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд заключается в сортировке и накоплении сульфидных минералов и отделении их от пустой породы. Все это осуществляется путём подбора реагентных режимов. Исходя из физико-химических и физико-механических свойств руд и реагентов, подбираются нужные компоненты, концентрации и время их воздействия.

Наиболее эффективную переработку этих руд возможно осуществить только при наличии оперативных способов и приборов для контроля основных технологических параметров. При флотационном обогащении сульфидных руд основными технологическими параметрами являются концентрации серы и золота и влажность. Имея способ экспрессного контроля концентраций этих элементов с параметрами, удовлетворяющими требованиям, эффективно производственным возможно управлять технологическим процессом обогащения золотосодержащих руд. Другим направлением горно-металлургической промышленности Узбекистана

является медеплавильное производство. Медь извлекают из сульфидных и медно-молибденовых руд в медных месторождениях в Чаткало-Кураминских горных районах (территория Ангренского и Алмалыкского Ташкентской области) нашей районов страны, которые являются Республики Узбекистан «рениевыми провинциями» И основными месторождениями медно-молибденовых руд страны.

При переработке этих руд с целью получения меди технологически целесообразно и экономически выгодно попутно извлекать и другие ценные металлы такие, как рений, молибден и другие элементы.

В ходе процесса извлечения рения из сернокислотных технологических отходов для достижения наибольшей эффективности требуется оперативно контролировать основные технологические параметры. Основными технологическими параметрами при этом являются элементный состав, в частности концентрация рения, молибдена, меди, железа и др.

В начальный период выполнения настоящих исследований существующие аналитические методы и имеющиеся в наличии приборы в заводских лабораториях предприятий горно-металлургической промышленности Республики не позволяли осуществлять оперативный контроль этих технологических процессов.

# §1.2. Обзор литературы по методам элементного анализа и возможностей их применения для технологического контроля

С учетом того, что суть оперативного контроля технологического процесса переработки сульфидных золотосодержащих и медномолибденовых руд сводится к экспрессному анализу элементного состава, проведен сравнительный анализ существующих аналитических методов. Особенно было уделено внимание методикам определения серы, железы, золота, меди, молибдена и т.д., которые являются основными технологически важными элементами в рассматриваемых технологических процессах.

Самые распространенные классические химические методы анализа, несмотря высокую чувствительность, достоверность И низкую на относительную погрешность определения элементного состава вещества, изза длительности анализа не могут удовлетворить требования оперативного контроля. Большинство заводских лабораторий все ещё используют методы химического анализа [13; с.45-51, 14; с.267-272, 15; с.34-38, 16; с.47-51, 17; с.33-39], которые не позволяет автоматизировать технологический процесс. Для контроля состава вещества в промышленных предприятиях практикуют рентгено - флуоресцентный метод анализа, который имеет хорошие технические возможности по элементному анализу, особенно для элементов с тяжелыми и средними ядрами, такими как золото, платина, палладий, кадмий, железо и другие. В работах [18; с.33-38, 19; с.18-25, 20; с. 72-79, 21; 22; с.671-678, 23; с.13-18, 24; с.33-43, 25; с.12-17] детально c.50-55, описаны устройства и методики определения ценных элементов Au, Pt, Pd, Cd, Fe, Zn, Cu и других при переработке руд, примесей в готовых изделиях. Однако данный метод элементного анализа не позволяет, определить концентрации легких элементов, которые являются технологически важными, например, серы.

Ядерно-физические методы анализа элементного состава вещества обладают рядом достоинств. Среди них для элементного анализа наиболее широко применяемым методом является нейтронно-активационный анализ 27; с.34-43, 28; с.987-991]. Однако нейтронно-активационным [26; c.23-29, методом анализа невозможно определить концентрации серы, бора и других легких элементов, которые являются технологически важными элементами в разных технологических процессах. Кроме этого для оперативного их ходе технологического процесса требуется быстрота контроля В (экспрессность), техническая доступность анализа и т. д.

Среди ядерно-физических методов элементного анализа для данных задач по своим принципиальным возможностям наиболее подходящим является нейтронно-радиационный метод анализа, основанный на

применении спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата. Сущность этого метода заключается в том, что измеряют мгновенное гамма-излучение, возникшее при облучении исследуемого объекта нейтронами в результате захвата их ядрами. По интенсивности гаммаизлучения интересующего элемента определяют его содержание в образце или участвующем в технологическом, химическом, биологическом или иных процессах соединении. В принципе, этот метод может быть экспрессным (гамма-кванты захвата нейтронов излучаются практически мгновенно), многоэлементным (почти ядра всех элементов при захвате нейтронов испускают характерное гамма-излучение), "глубинным" (пробеги как нейтронов, так и гамма-квантов их захвата в веществе достаточно большие), экономичным (можно использовать радионуклидные источники с небольшим нейтронов), не требуются трудоемкая пробоподготовка и выходом оборудование для осуществления метода может быть транспортабельным, дистанционным (анализ может осуществляться без непосредственного контакта с объектом), экологически чистым (низка остаточная активность материала после анализа).

Широкая практическая реализация указанных выше и других принципиальных возможностей данного метода, совокупностью которых не обладает ни один другой метод, требует исследования его физикотехнических и прикладных основ. Результаты этих исследований позволили бы оптимизировать параметры: минимизировать потребляемую активность нейтронного источника, предел определения и время анализа (контроля), а также увеличить диапазон одновременно определяемых элементов, упростить регистрирующую систему и т.д.

# §1.3.Физико-технические основы нейтронно-радиационного метода элементного анализа

Взаимодействие нейтронов с ядрами веществ, приводит к различным ядерным реакциям. Вид реакции, в основном, зависит от энергии E<sub>n</sub>

падающих нейтронов. При взаимодействии медленных (E =кT<sub>0</sub> - 500эB) нейтронов с ядрами веществ с большой вероятностью происходит захват нейтрона. Захват нейтрона приводит к образованию составного ядра (компаунд-ядро) с энергией возбуждения [29; с.51-59, 30; с.6-9, 31; с. 33-38, 32; с.320-322]:

$$E^* = \frac{M}{M+m} E_n + B_n,$$
(1.3.1)

где M – масса образуемого ядра, m – масса нейтрона,  $B_n$  – энергия связи нейтронов в составном ядре,  $E_n$  – кинетическая энергия нейтрона до столкновения.

Возбужденное ядро переходит в состояние с более низкой энергией, путём испускания частиц, или гамма-квантов, или путём деления. Этот переход совершается через продолжительное время после захвата нейтрона по сравнению с ядерным временем (~ 10<sup>-22</sup> с).

Захват нейтронов с испусканием гамма-квантов, т.е. реакция  ${}^{A}X(n,\gamma)^{A+1}X$  называется радиационным захватом. Обычно, возбужденное в результате захвата нейтрона ядро (составное ядро) испускает каскад из нескольких гамма-квантов, т.е. спектр гамма-излучения линейчатый, соответствует возбужденным уровням ядра и индивидуален для каждого нуклида. Это позволяет по форме спектра идентифицировать излучаемые гамма- кванты данного спектра нуклида и по интенсивности спектра найти его содержание. В случае работы с естественными смесями изотопов, считая изотопный состав постоянным, можно определять содержание элементов. Это является предметом аналитической спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата.

В общем случае скорость счета, соответствующая аналитической линии - четко выделяемые, наиболее интенсивные и используемые для определения

содержания элемента линии в гамма-спектре, можно записать в следующем виде [30; с.6-7]:

$$N_{\gamma} = \iint_{V \in E_n} \Phi(E_n, \vec{r}) c(\vec{r}) N_A \rho \frac{\sigma(E_n) I_{\gamma}(E_n)}{A} \varepsilon(E_{\gamma}, \vec{r}) dE_n dV, \qquad (1.3.2)$$

где  $\Phi(E_n, \vec{r})$  – плотность потока нейтронов с энергией  $E_n$  в точке  $\vec{r}$ ; с( $\vec{r}$ ) – концентрация определяемого элемента;  $N_A$  – число Авогадро;  $\rho$  – плотность исследуемого вещества;  $\sigma(E_n)$  – сечения радиационного захвата нейтронов;  $I_{\gamma}(E_{\gamma})$  – выход гамма-квантов нейтронного захвата; A – атомная масса определяемого элемента;  $\varepsilon(E_{\gamma}, \vec{r})$  – эффективность регистрации гамма-квантов с энергией  $E_{\gamma}$ , рожденных в точке  $\vec{r}$ .

Интегрирование в уравнении (1.3.2) проводится по всему объему исследуемого объекта и по спектру нейтронов, которыми облучается объект. Как видно из формулы связь между скоростью счета гамма-квантов, соответствующих аналитической гамма-линии  $N_{\gamma}$  и концентрацией элемента -  $c(\vec{r})$  носит достаточно сложный характер. Удобная для практического применения простая и однозначная связь между этими величинами существует только при очень маленьком объеме исследуемого объекта и монохроматичности нейтронного потока. Для образцов с большим объемом, для анализа которых и выгодно применять этот аналитический метод, необходимо в каждом конкретном случае определять влияние таких факторов, как изменение потока нейтронов -  $\Phi(E_n, \vec{r})$  и эффективности регистрации гамма-квантов -  $\varepsilon(E_{\gamma}, \vec{r})$  в образце с помощью модельных градуировочных экспериментов.

Сечение радиационного захвата нейтронов. Как можно заметить из формулы (1.3.2), существенными для определения концентрации являются величины: сечение радиационного захвата нейтронов -  $\sigma(E_n)$  и выход гаммаквантов-  $I_{\gamma}(E_{\gamma})$ . Энергия захваченного нейтрона распределяется между всеми нуклонами составного ядра. Так как время жизни составного ядра достаточно велико по сравнению с ядерным временем, реакцию радиационного захвата нейтронов можно представить в виде двух независимых стадий: образование составного ядра и его распад, с испусканием гамма-квантов [31; с.35-38, 32; с. 371-382]. Тогда сечение радиационного захвата можно записать в следующем виде:

$$\sigma(n,\gamma) = \sigma_n(n)P(n,\gamma), \qquad (1.3.3)$$

где  $\sigma_n(n)$  – сечение захвата нейтрона,  $P(n, \gamma)$  – вероятность испускания гаммаквантов возбужденным ядром или вероятность радиационного перехода в ядре.

По модели составного ядра первый множитель в уравнении (1.3.3) может быть аналогично теории резонансного рассеяния, рассматривая взаимодействие нейтрона с ядром как движение нейтрона в центральном симметричном поле. Решая уравнение Шредингера для такого случая, получают сечение захвата нейтрона в следующем виде [32; с.331-333, 33; с.400-407]:

$$\sigma_{l} = 2\lambda(2l+1)\frac{\Gamma_{n}(\Gamma - \Gamma_{n})}{(E_{n} - E_{0})^{2} + \Gamma^{2}},$$
(1.3.4)

где l – орбитальный момент нейтрона,  $\Gamma$  и  $\Gamma_n$  – общая и нейтронная ширина,  $E_0$  – резонансная энергия,  $E_n$  – энергия нейтрона.

Для медленных нейтронов ( $E_n \le 0.5 \Rightarrow B$ ) l=0, кроме упругого рассеяния существенен обычно только радиационный захват и поэтому  $\Gamma - \Gamma_n = \Gamma_{\gamma}$ . Тогда из равенства (1.3.4) сечение захвата медленных нейтронов будет [32; с.331-332]:

$$\sigma_l = \pi \lambda^2 \frac{\Gamma_n \Gamma_{\gamma}}{(E_n - E_0)^2 - \Gamma^2}.$$
(1.3.5)

Если резонансная энергия  $E_0$  мала, то  $\Gamma_n$  пропорциональна скорости нейтрона. Считая  $\Gamma_n$  постоянной, формулу (1.3.5) можно переписать в следующем виде (Формула Брейта-Вигнера) [32; с.331-332, с.458-459, 33; с.400-407]:

$$\sigma_c = \pi \lambda_0 \lambda \frac{\Gamma_n \Gamma_{\gamma}}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2}, \qquad (1.3.6)$$

где  $\lambda_0$  – длина волны, соответствующая резонансному значению энергии  $E_0$ ,  $\Gamma$  – полуширина уровня.

Второй множитель в уравнении (1.3.3) – вероятность испускания гаммакванта рассматривают как вероятность радиационных переходов в ядре и вычисляют с помощью теории возмущения.

Значение формулы Брейта-Вигнера состоит в том, что пользуясь ею, по экспериментально измеренным сечением захвата нейтрона можно найти  $E_0$ ,  $\Gamma$  и  $\Gamma_n$ , а также экстраполировать сечение захвата в другие области энергии.

Зависимость  $\sigma_c$  от энергии нейтрона  $E_n$  в формуле Брейта -Вигнера определяется множителем  $\frac{\Gamma_n\Gamma_r}{(E_n - E_0)^2 + \Gamma^2}$ , а также множителем  $\pi\lambda_0\lambda$ , обратно пропорциональным скорости нейтрона (так как  $\lambda = \frac{\hbar}{mv}$ ). Резонансный множитель существенен при энергии нейтрона  $E_n$ , близкой к резонансной энергии  $E_0$ , и дает максимум сечения захвата при  $E_n=E_0$ . Наиболее вероятным является захват нейтрона с энергией  $E_0$ , которая удовлетворяет  $B_c+E_0=E_i^*$ ,  $E_i^*$  – энергия уровня компаунд-ядра. Для медленных нейтронов при отсутствии близких резонансов сечение захвата определяется множителем  $\pi\lambda_0\lambda$ , который отражает так называемый закон  $1/\upsilon$ , т.е. обратную пропорциональность сечения захвата относительно скорости нейтрона. В этом случае сечение определяется удаленностью тепловой области от ближайшего резонанса и значений параметров этого резонанса. И первое, и

случайными величинами, и поэтому наблюдается второе являются значительный разброс сечений от долей миллибарна до сотен тысяч барн. С ростом массы ядра сечение в среднем возрастает и уменьшается вблизи магических чисел. Большой разброс сечений создает предпосылки для избирательности анализа к некоторым элементам. Эти разбросы несколько сглаживаются при элементном анализе по сравнению с изотопным анализом, так как иногда очень большие сечения наблюдаются для изотопов с небольшим содержанием в естественной смеси. Если сечение реакции подчиняется закону 1/u, то число захватов в единицу времени в 1 см<sup>3</sup> может быть записано как  $N_n v_0 \sigma_0$ , где N - число ядер в 1 см<sup>3</sup>;  $nv_0$  – плотность потока нейтронов;  $\sigma_0$  – сечение при E=0,025 эВ. При этом, когда ход сечений отличается от закона  $1/\upsilon$ , при расчете скорости реакции можно пользоваться *д*-факторами Весткотта. Для учета вклада надтепловых нейтронов, сечение записывается в виде:

$$\hat{\sigma} = \sigma_0(g + rS), \qquad (1.3.7)$$

где  $\hat{\sigma}$  – сечение с учетом отступления от закона  $1/\upsilon$ ,  $\left(\frac{1}{\sqrt{E}}\right)$  и вклада надтепловых нейтронов; r – доля надтепловых нейтронов; S - аналог g-фактора для надтепловых нейтронов.

В резонансной (0,5 эВ< $E_n$ <1 кэВ) и в промежуточной (1 кэВ< $E_n$ <500 кэВ) областях энергии, сечение может сильно изменяться с энергией нейтронов. Это дает возможность, выбирая энергию нейтронов равную резонансной энергии значительно улучшить селективность анализа.

Спектры гамма-излучения радиационного захвата нейтронов. Чувствительность и селективность данного метода для элементного анализа зависят от интенсивности и энергии аналитических линий элементов. В связи с этим рассмотрим некоторые закономерности спектров гаммаизлучения элементов. Энергия возбуждения ядра, захватившего нейтрон, превосходит энергию связи нейтрона (в среднем 8 МэВ) и настолько велика, что у ядра оказывается довольно большое число нижележащих уровней, на

произойти радиационный переход. Распределение которые может вероятностей перехода по уровням возбуждения конечного ядра определяет форму и характер спектра гамма-излучения радиационного захвата. Форма этого спектра складывается под влиянием двух основных факторов: а) зависимости вероятности излучения (радиационной ширины Г<sub>2</sub>) от энергии кванта  $E_{\gamma}$ ; б) распределения уровней по энергии возбуждения. Так как число возможных переходов довольно велико, то достаточно учитывать лишь наиболее вероятные дипольные (т.е.,  $\Delta l = \pm 1$  электрические *E*1 и магнитные Квадрупольные переходы  $\Delta l = 2$  по *M*1) переходы. вероятности приблизительно в тысячу раз меньше, чем дипольные. Для дипольных переходов теоретические оценки (Вайскопфа) по модели независимых частиц дают следующие значения радиационных ширин:

$$\Gamma(E_1) = 0,047E^3R^2; \quad \Gamma(M_1) = 0,021E^3.$$
 (1.3.8)

Такая зависимость ограничивает вероятности дипольных переходов малой энергии. Второй фактор, распределение уровней ядра по энергии возбуждения,  $u=E^*-E$ , уменьшает вероятность испускания жестких гаммаквантов, так как они соответствуют переходам на низкие уровни, а плотность уровней  $\rho$  убывает при уменьшении энергии возбуждения:

$$\rho(uI) = \rho(I)u^{-2} \exp\left(2\sqrt{au}\right). \tag{1.3.9}$$

Учитывая оба эти основных фактора, следует ожидать, что спектр гамма-квантов радиационного захвата нейтронов будет убывать к обоим концам (низкоэнергетическим и высокоэнергетическим) и имеет максимум при некоторой промежуточной энергии.

Спектры тяжелых ядер, далеких от магических, представляют почти сплошные спектры и примерно соответствуют отмеченным соображениям.
По статистической теории испарения, основанной на принципе детального равновесия спектр гамма - квантов имеет вид

$$N(E_{\gamma}) = constE_{\gamma} \exp\left(-\frac{E_{\gamma}}{T}\right), \qquad (1.3.10)$$

где Т-температура излучающего ядра.

Следует отметить, что верхняя граница спектра гамма-квантов радиационного захвата тепловых нейтронов не превосходит энергии связи нейтронов в ядре  $B_n$ . Энергия связи нейтрона уменьшается с возрастанием атомного номера. Так, в ядре <sup>15</sup>N  $B_n$ =10833 кэВ, а в ядре <sup>234</sup>U  $B_n$ =4802 кэВ [30; с.9-12]. Значение  $B_n$  зависит от четности числа нейтронов и протонов в ядре и близости к магическим числам.

Большая энергия связи нейтрона создает, как правило, благоприятные для выделения из гамма-спектра сложного образца высокоэнергетические гамма-линии данного нуклида (элемента). Экспериментальные исследования что общий характер спектра соответствует показали, статическим соображениям, хотя строгой стандартной формы спектра не наблюдается. Существование нестатистического механизма радиационного захвата нейтрона привело к разработке более строгой и адекватно описывающей этот процесс теории. При этом для нахождения вероятностей радиационных переходов, сопровождающихся электрическим EI И магнитным MI излучением мультипольности l, в качестве волновой функции начального состояния используют полную волновую функцию нейтрона в ядре. Она включает в себя всю совокупность резонансных состояний составного ядра в области действия ядерных сил (во внутренней области) и весь набор каналовых состояний, определяющих движения ядра и нейтрона во внешней области. Сплошные спектры представляют тяжелые ядра с числом нуклонов далекие от магических. Спектры же легких и магических ядер значительно варьируют по форме и отличаются один от другого. Кроме того, спектры

магических ядер значительно интенсивнее, чем не магических. Для аналитической спектрометрии гамма-излучения существенна индивидуальность гамма-спектра каждого нуклида. Анализ спектров также, что наибольшая индивидуальность гамма-спектра показывают наблюдается в первой и последних ступенях каскадных переходов в исходное состояние. Оно обуславливается особенностями расположения и характеристик, нижних 5-10 уровней ядра. В низкоэнергетической И высокоэнергетической частях спектра располагаются характерные интенсивные гамма-линии, которые используют для анализа. В легких и близких к магическим ядрах высвечивание в значительной степени ограничивается двумя-тремя ступенями в каскаде и одним интенсивным переходом в основное состояние. Высокоэнергетическая (*E*<sub>2</sub>≥3 МэВ) часть спектра у большинства ядер соответствуют переходам из захватного состояния на низколежащие уровни. Появление отдельных наиболее интенсивных гамма-линий в этом участке спектра связано с конкретной структурой возбужденных состояний ядер и особенностями высвечивания захватного состояния.

В частности, существенным моментом является тот факт, что из захватного состояния наиболее вероятны электрически дипольные переходы и возможен прямой переход захваченного s-нейтрона на p-орбиту. Эта особенность, обуславливает наибольшую например, контрастность аналитических линий и, следовательно, хорошую чувствительность анализа для области ядер с 30<A<70 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и др.). При уменьшении плотности уровней (околомагические и легкие ядра) При отдельных гамма-переходов возрастают. интенсивности также благоприятном сочетании нескольких факторов  $I_{\gamma}^{\text{max}} = 30 - 100\%$  и  $E_{\gamma} > 6,5$  МэВ (Fe, Ni, Pb) в неблагоприятном случае  $I_{\gamma}^{\text{max}} = 0,1-0,5\%$  и  $E_{\gamma} \leq 6,5$  МэВ (<sup>235</sup>U, Eu) (*I*<sup>max</sup> – интенсивность наиболее интенсивной линии)[30; с.11-12].

Исходя из известных закономерностей в положении первых уровней различных ядер, можно судить о благоприятных и неблагоприятных условиях анализа ПО гамма-линиям низких энергий, что особенно существенно при изотопном анализе. Наиболее благоприятные условия существуют для легких ядер ( $A \le 30$ ) и около магических излучающих ядер, а также для средних (А≤60) четно-четных ядер и всех четно-четных сферических ядер [30; с.10-12.]. Во всех этих случаях первые уровни хорошо изолированы, имеют энергию порядка 0,5-1,0 МэВ и для них ожидается заселяемость порядка 50%, т.е. четность числа нейтронов и протонов для излучающего нуклида является существенным фактором, влияющим на чувствительность анализа по низкоэнергетическим гамма-квантам.

Результаты экспериментальных исследований по спектрометрии гаммаизлучения нейтронного захвата зависят от экспериментального искусства и техники эксперимента, так как эти эксперименты связаны с необходимостью выделить исследуемый сигнал из весьма большого фонового сигнала излучения и защитой детектора гамма-излучения от радиационного повреждения (особенно, быстрыми нейтронами). При этом возникает необходимость варьировать спектром нейтронов. Например, применять для решения поставленной аналитической задачи монохроматические тепловые нейтроны, резонансные или холодные нейтроны. В последнее время увеличивается число работ по аналитической спектрометрии с применением холодных нейтронов. Как известно "холодными" называют нейтроны с энергией <0,005 эВ, т.е. в несколько раз меньше средней тепловой энергии. фильтрации Их тепловых нейтронов получают путем образцами поликристаллов за счет далекого хвоста спектра тепловых нейтронов. Среди холодных нейтронов выделяют группу "ультрахолодных" нейтронов, получаемых в результате полного внутреннего отражения от материала стенки.

Таким образом, наряду с тепловыми нейтронами, т.е. группой нейтронов, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой и

наиболее часто используемой в практике, можно использовать холодные и резонансные нейтроны для решения некоторых важных задач аналитической гамма-спектрометрии нейтронного захвата.

Для получения медленных нейтронов источник, обычно испускающий быстрые нейтроны, помещают внутри какого-либо замедлителя, в котором нейтроны теряют энергию в результате многократных столкновений с ядрами.

Таким образом, спектры гамма-излучения радиационного захвата нейтронов индивидуальны для каждого вида нуклида и могут быть использованы для определения содержания нуклидов. Метод гаммаизлучения нейтронного захвата благоприятствует для определения некоторых групп элементов. Для расширения возможностей метода кроме обычного гамма-спектрометрического подхода необходимо применять те физические закономерности нейтронного захвата, которые благоприятствуют определению того или иного элемента (например, испускание при радиационном захвате высокоэнергетических, интенсивных, низкоэнергетических и каскадных гамма-квантов, а также резонансного характера сечения захвата).

# §1.4. Методологические вопросы спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата

Благодаря своим свойствам проникновения в глубину вещества, в атомные ядра нейтроны нашли широкое применение в фундаментальных и прикладных исследованиях сущности материи. В данном методе для элементного анализа используют спектрометрию мгновенного гаммаизлучения, которое сопровождает радиационный захват тепловых нейтронов. Взаимодействия нейтронов с ядрами веществ, приводят к различным ядерным реакциям. Вид реакции, в основном, зависит от энергии E<sub>n</sub> падающих нейтронов. При взаимодействии медленных (E<sub>n</sub> = kT<sub>0</sub>+500эB)

нейтронов с ядрами веществ с большей вероятностью происходит реакция вида (n,  $\gamma$ ), называемая радиационным захватом нейтрона и она протекает по схеме:

$$({}_{z}^{A}X) + n \rightarrow ({}_{z}^{A+1}X)^{*} \longrightarrow ({}_{z}^{A+1}X) + \gamma$$
 (1.4.1)

(z<sup>A</sup>X) ядро, захватывая один нейтрон, преобразуется в составное ядро (z<sup>A+1</sup>X)<sup>\*</sup> на одну величину большей атомной массой в возбужденном состоянии. Энергия возбуждения (W) составного ядра равна:

$$W = \varepsilon_n + A E_n / (A+1) \qquad (1.4.2)$$

где ε<sub>n</sub> – энергия связи захваченного нейтрона в компаундном ядре; E<sub>n</sub> - кинетическая энергия нейтрона до захвата; А – массовое число ядра.

Каждое ядро как квантомеханическая система имеет свойственные ему энергетические уровни, так что переход возбужденного ядра – продукта в основное состояние может осуществляться путём испускания одного или нескольких гамма-квантов, суммарная энергия которых равна энергии связи захваченного нейтрона  $\varepsilon_n$  в ядре-продукте. Вероятность радиационного захвата нейтрона определяется сечением  $\sigma$  (n, $\gamma$ ) – реакции. В общем случае для всех атомных ядер сечение радиационного захвата нейтронов подчиняется закону  $1/\sqrt{E_n}$  или  $1/\upsilon$ .

Спектр мгновенного гамма-излучения при радиационном захвате нейтронов в большинстве случаев линейчатый и индивидуален для каждого нуклида, что позволяет идентифицировать нуклид, а по интенсивности гамма-линий можно найти его содержание. Спектры могут быть очень сложными, однако для определения концентрации нуклида (элемента) используют только одну или несколько наиболее интенсивных линий, которые называют аналитическими. Гамма-спектр захвата нейтронов, в зависимости от энергии связи нейтрона  $\varepsilon_n$  в ядре-продукте, лежит в интервале энергий от 0,1МэВ (например, для ядер: Mn, Fe, As, Nb, Ag, Sb, Cs,

Eu, Hf, Ta) до 10 МэВ и больше (например, для ядер B, N, Ti, V, Sr, Se, Ge). Такой широкий диапазон энергии в принципе позволяет создать методики многоэлементного анализа состава веществ с использованием спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов. Чувствительность анализа при этом зависит от интенсивности аналитических линий и их расположения в спектре гамма-излучения, которые влияют на их выделяемость из спектра. Верхняя граница энергии гамма-излучения в спектре не превосходит энергии связи нейтронов E<sub>n</sub> в ядре-продукте. Как известно, энергия связи нейтрона E<sub>n</sub> в большинстве ядрах уменьшается с возрастанием атомного номера элемента (кроме некоторых, как N, B и др.) и ее значение зависит от четности числа нейтронов и протонов в ядре, и близости к магическим числам. Большая энергия связи нейтрона Еn создает, как правило, благоприятные условия для выделения из спектра высокоэнергетических гамма-линий данного нуклида. ядрах испускание гамма-квантов в значительной степени В легких ограничивается двумя-тремя ступенями в каскаде и одним интенсивным переходом В основное состояние. В тяжелых ядрах происходят последовательные переходы на низколежащие энергетические уровни и при этом высвечивается множество каскадов гамма-квантов, и в результате получается сложный спектр гамма-излучения.

В низкоэнергетической ( $E_{\gamma} \leq 3 \text{ МэВ}$ ) области спектра местоположение гамма-линий определяется расположением и характеристиками самых нижних уровней ядра. Если сечение радиационного захвата нейтронов  $\sigma_{(\pi,\gamma)}$ подчиняется закону 1/ $\upsilon$ , то число захватов в единицу времени в объеме 1 см<sup>3</sup> можно записать как [30; с.7-8]:

$$\mathbf{m} = \mathbf{N} \, \mathbf{n} \mathbf{v}_{\mathrm{o}} \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{o}} \tag{1.4.3}$$

где N- число ядер в 1 см<sup>3</sup> объеме;  $nv_o$  –поток нейтронов;  $\sigma_o$  –сечение захвата при тепловых энергиях нейтронов.

Число гамма-квантов, которое образуется в этом случае, приближенно определяется как:

$$N_{\gamma} = N n v_o \sigma_o I_{\gamma}$$
(1.4.4)

где І<sub>γ</sub>-выход гамма-квантов на каждые 100 нейтронных захватов.

Связь концентрации элемента и аналитического сигнала можно получать в явном виде. Если искомый элемент равномерно распределен по объему исследуемого объекта и для данных условий измерений известны усредненные по спектру нейтронов сечения реакции и интенсивность гаммаквантов аналитической линии, то она определяется по выражению[30; с.29-30]:

$$N_{\gamma} = c\rho N_{A}(\sigma I_{\gamma} / A) \int \Phi(r) \in (E_{\gamma}, r) dV \qquad (1.4.5)$$

В этом выражении производная  $\Phi(\mathbf{r}) \in (\mathbf{E}_{\gamma}, \mathbf{r})$  зависит от мощности нейтронного источника, используемой энергии для анализа, а также от геометрии измерения и характеристики детектора. Выражение ( $\sigma I_{\gamma}$  /A) часто называют фактором чувствительности и используют его для предварительной оценки предела обнаружения метода НРА для того или иного элемента, а также для выбора необходимой навески пробы.

Концентрацию элементов можно находить использованием эталонных образцов, в которых известно содержание искомых элементов. В этом случае с учетом того, что значения  $\sigma_{(n,\gamma)}$ ,  $I_{\gamma}$  можно найти из справочных данных, и вместо ( $\rho N_A$ ) / А используем вес (P) образцов, то концентрацию элемента в исследуемом веществе можно записывать в следующем виде[30; с.29-30]:

$$C_x = C_{3T} (N_x P_{3T}) / N_{3T} P_x$$
 (1.4.6)

где, C<sub>x</sub> и C<sub>эт</sub> – концентрации исследуемого и эталонного образцов;

 $N_x$  и  $N_{_{9T}}$  - аналитические сигналы исследуемого и эталонного образцов;  $P_x$  и  $P_{_{9T}}$  – вес исследуемого и эталонного образцов. При анализе сравнительно небольших образцов, для которых несущественны различия в распределении нейтронов и поглощении гаммаквантов, выражение (1.4.6) примет вид:

$$C_{x} = C_{3T} (N_{x} / N_{3T}) (P_{3T} / P_{x})$$
(1.4.7)

Возможности нейтронно-радиационного метода анализа в значительной мере определяются такими характеристиками источника нейтронов, как нейтронный поток, его спектральный состав и особенности изменения во времени.

## §1.5. Спектрометрия гамма-излучения захвата нейтронов в целях элементного анализа

В настоящее время заметно увеличены интенсивности проводимых исследований по спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов в прикладных целях. В частности работа [34; с.181-189] посвящена фундаментальным и прикладным вопросам спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов, проводимых В Национальном институте стандартов и технологии США, работа [35; 719-722] посвящена определению концентрации водорода в металлах по спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов. В работе [36; с.111-116] приводятся результаты исследования, посвященные разработке методики определения содержания азота в продуктах питания и сельскохозяйственных продукциях в целях сертификации. Разработана методика, позволяющая экспрессно определять содержания азота в вышеназванных продуктах с общим содержанием более 1%. Определению элементного состава по спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов в сложных образцах и технологических продуктах посвящены работы [37; с. 181-185, 38; с.162-167, 39; с.130-136, 40; с.271-275], что показывает перспективности этого метода. Были попытки применения данного метода для контроля

технологических процессов и продуктов [41; 428-430, 42; с.167-169, 43; с.200-206, 44; с.162-167]. В основном эти исследования посвящены определению элементного состава технологических потоков сыпучих и твердых материалов (например, уголь, зерно, руды). Особый интерес представляют исследования элементного состава биологических объектов [45; с.167-170, 46; с.249-258, 47; с.599-660, 48; с.789-799, 49; с.721-739, 50; с.439-443, 51; с.453-459, 52; с.349-358, 53; с.321-330, 54; с.977-979, 55; с.23-28]. Результаты, получаемые при этом, используются в том числе "invivo" анализе, для медицинской диагностики, нейтронно-захватной терапии онкологических заболеваний и т.д.

Литературные данные показывают принципиальную возможность применения метода нейтронно-радиационного анализа и в других отраслях науки и техники, например экологии, в исследовании поверхности планет, в археологии, в анализе ядерного топлива [56; с.243-271]. В работах [57; с.34-36, 58; с.525-533, 59; с.57-64, 60; с.321-330] сравнительно подробно проанализированы результаты исследований по применению метода нейтронно-радиационного анализа в различных отраслях.

#### 1.5.1. Геометрия измерения гамма-излучения захвата нейтронов

Во всех исследованиях спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов используют две наиболее рациональные геометрии эксперимента: 1) с образцом, расположенным вблизи нейтронного источника;

2) с образцом, расположенным вблизи детектора, т.е. на выведенном пучке нейтронов.

В первом варианте обеспечивается большая плотность потока нейтронов, падающих на образец, и обеспечиваются условия для хорошего исследования высокоэнергетической области гамма-спектра. Недостатком этого варианта является то, что неудобно исследовать низкоэнергетическую область гамма-спектра захвата нейтронов за счет поглощения

низкоэнергетических гамма-квантов. Во втором варианте эксперимента благополучно можно также исследовать гамма-спектр мягкой области (до 3 МэВ). Однако при выведении пучка потеряется достаточное количество нейтронов, что обеспечивается, сравнительна низкая плотность потока нейтронов на исследуемом образце.

Во всех случаях классического варианта измерительный тракт состоит из детектора гамма-излучения, предусилителя, усилителя напряжения, многоканального анализатора импульсов и выводных устройств. Градуировку гамма-спектрометра осуществляют с помощью эталонных источников гамма-излучения, таких как <sup>60</sup>Co, <sup>46</sup>Sc, <sup>137</sup>Cs.

# 1.5.2. Исследование гамма-спектров захвата нейтронов с использованием ядерных реакторов

Первые шаги по исследованию гамма-спектров захвата нейтронов с использованием ядерных реакторов начались с работ, посвященных изучению структуры атомных ядер ещё в 50-х и 60-х годах прошлого века. Исследования излучения, возникающего при захвате тепловых нейтронов, были необходимы для получения информации о характеристиках квантовых состояний ядер с энергиями возбуждения, меньшими энергии связи нейтрона.

При использовании ядерных реакторов для исследования гаммаизлучения захвата нейтронов, также используются две наиболее рациональные геометрии эксперимента: с образцом, расположенным вблизи активной зоны реактора и на выведенном из реактора пучке нейтронов. Обе геометрии имеют свои преимущества и недостатки, которые обсуждаются в работах [61; с.162-167, 62; с.309-319].

Результаты исследований, посвященных применению ядерных реакторов для изучения гамма-спектров захвата нейтронов, приводятся в работе [63; с.346-351]. Пределы обнаружения элементов, полученные на пучке тепловых нейтронов вертикального канала реактора в Мэрилендском университете (США) Андерсоном и другими приведены в табл. 1.1. Время измерения здесь составляло порядка 12 час при массе образцов 1,5 гр. Плотность потока тепловых нейтронов на образце составляла: 2x10<sup>8</sup> нейт/см<sup>2</sup> сек.

### Таблица 1.1

Концентрация, мг/г	Элементы
10-5 - 10-4	B, Cd, Sm, Gd.
10-4 - 10-3	-
$10^{-3}$ -10 <sup>-2</sup>	Cl, Mn, In, Nd, Hg.
10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-1</sup>	H, K, Ti, V, Co, Ni, Cu, Ag, Ba, Pt, Au.
10-1 - 1	Na, Mg, Al, Ai, S, Ca, Cr, Fe, Zn, Ga, Ge, As,
	Se, Br, Sr, Zr, Mo, Sb.
1 - 10	C, N, F, P, Sn,Pd

Предел обнаружения элементов

Указанные в таблице 1.1 пределы обнаружения зависят от матрицы образца и значений фона. Для улучшения предела обнаружения некоторых элементов (H, Li, Al, Fe, Ge, Pb), которые могут входить в конструкционные материалы устройства и измерительных систем, необходимо предпринимать специальные меры защиты детектора от гамма- и нейтронного излучения или исключения их из конструкционных материалов. Когда нет возможности исключения защиты ОТ гамма-излучения И этих элементов ИЗ конструкционных материалов экспериментальной установки следует применять поправки на эти постоянные параметры, которые вносят свой вклад в аналитические сигналы того или иного искомого элемента.

В настоящее время перспективными направлениями исследования гамма-спектрометрии нейтронного захвата с использованием ядерных реакторов является определение малых содержаний элементов с высоким сечением захвата нейтронов, такие как бор, хлор, кадмий, самарий, гадолиний, ртуть в различных образцах: в биологических, геологических, технологических, полупроводниковых и других объектах и определение содержание всех основных элементов в образцах.

### 1.5.3.Особенности использования радионуклидных источников нейтронов для исследования гамма-излучения нейтронного захвата

Радионуклидные источники нейтронов представляют интерес при исследовании спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов тем, что они, в принципе, могут обеспечить необходимой плотностью потока тепловых нейтронов, и позволяют создать портативные радиоизотопные элементного приборы работающие контроля состава, на основе спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов. Как известно 1грамм радиоизотопа калифорния-252 (<sup>252</sup>Cf) имеет выход нейтронов: 2,3 х 10<sup>12</sup> нейтр/сек, что вполне может заменить атомные реакторы как источник нейтронов. Кроме радиоизотопа <sup>252</sup>Cf, используют нейтронные источники на основе <sup>210</sup>Ро-Ве, <sup>239</sup>Ри-Ве, <sup>241</sup>Ат-Ве и <sup>124</sup>Sb-Ве. В таблице 1.2 приводятся характеристики изотопных нейтронных источников [30; с.17-18].

### Табл.1.2

Источник	Период	Удельный выход	Средняя энергия
	полураспада	нейтронов, нейтр/(с Ки)	нейтронов, МэВ
<sup>210</sup> Po-Be	138,4 сут	2,6 x 10 <sup>6</sup>	4,3
<sup>241</sup> Am-Be	458 лет	2,5 x 10 <sup>6</sup>	4,3
<sup>239</sup> Pu– Be	2,44x10 <sup>4</sup> лет	1,4 x 10 <sup>6</sup>	4,5
<sup>252</sup> Cf	2,65 года	$2,5 \ge 10^{12}$	2,4
<sup>124</sup> Sb–Be	60 сут	1,6 x 10 <sup>6</sup>	0,024

Характеристики радиоизотопных источников нейтронов

Как видно из таблицы наиболее удобным для использования и наилучшим по своим параметрам (выход нейтронов, его спектральный

состав, поток собственного гамма-излучения, период полураспада) является радионуклид <sup>252</sup>Cf.

В последние годы разработаны портативные нейтронные генераторы, имеющие очень хорошие параметры для применения в данном методе.

# 1.5.4. Применение нейтронно-радиационного метода анализа в контроле быстропротекающих процессов

Только по анализу углей в потоке методом спектрометрии гаммаизлучения нейтронного захвата известны работы, доведенные до промышленного применения. В последние годы, в связи с повышенными энергетическими потребностями, возросло значение угля как энергоносителя. Большую выгоду дает непрерывный анализ угля этим методом.

Эффективность использования угля для получения электроэнергии, газообразного ИЛИ жидкого топлива связана С его переработкой. Технологические процессы переработки угля, оптимизация и безопасность этих процессов невозможны без контроля его состава, а также состава Многие виды угля имеют влажность и продуктов переработки угля. содержат значительное количество веществ, делающих их непригодными для использования. Идентификация и количественное определение состава углей первостепенной важности задача, потому что в некоторых случаях информация о составе угля может иметь определяющий эффект при его использовании. Возможность применения спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата для определения элементного состава углей (в образцах и в технологическом потоке) исследована многими авторами, как с применением реактора, так и с помощью калифорниевого источника нейтронов.

Известна система быстрого анализа углей с применением детектора из высокочистого германия (HpGe). Система позволяет за короткое время (время измерения 200 сек) определять содержание серы и других

некоторых элементов в составе углей. Анализирующая система включает в себя <sup>252</sup>Cf источник нейтронов (234 мкг) с соответствующим замедлителем и защитой. Система регистрации с детектором, имеющая эффективность 23,4% (HPGe n-типа) обеспечивает весьма высокую скорость счета (76 кгц). С помощью этой системы для серы и углерода в угле получены результаты (за время измерения 200 сек. содержание углерода 51,21 % (по хим. анализу 51,5%); содержание серы 3,05% ( по хим.анализу 3,00%).

Известна установка для анализа углей в потоке с применением <sup>252</sup>Cf источника (1 мг) [64; с.205-210]. Этот источник вводится в центр образца весом 150кг. Мгновенное гамма-излучение, возникающее в образце, измеряется с помощью детектора из высокочистого германия, с 22% ной эффективностью, размещенного в специальной системе криостата с горизонтальным расположением. Детектор от тепловых нейтронов защищен слоем карбоната лития, обогащенного <sup>6</sup>Li (95% обогащения), и от фонового гамма-излучения свинцом.

Система детектирования обеспечивает счет и обработку с высокой скоростью. Анализ различных сортов углей Германии показал хорошую спектральную возможность данного метода для H, C, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti и Fe. В то же время чувствительность для N, K, Na была несколько ниже. Авторами показано, что с помощью метода нейтронно-радиационного анализа за 20 мин. можно определять вышеуказанные элементы, и имеется возможность улучшения параметров метода.

Таким образом, исследования показывают, что С помошью нейтронного спектрометрии гамма-излучения захвата возможен непрерывный анализ (контроль) состава углей в потоке. Это имеет важное значения для оптимизации процессов загрузки, автоматизации управления тепловой мощностью энергоустановок, предсказания ошлакования бойлеров снижение аварийности, И. как следствие, возможность управления Лабораторными газовыделением. исследованиями показано, что использование гамма-спектрометра с германиевым детектором позволяет

определять большинство элементов, присутствующих в количестве более 0,1% по массе: S, Fe, Si, Ca, Al, N, H, Ti, Cl, Na, K.

Известно успешное применение спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата в производстве. Например, Bureon of Mines, US, Department of the Interior (США) использовала установку для определения содержания серы в угле по интенсивности гамма-излучения с энергией 5,4 МэВ, с помощью <sup>252</sup>Сf источника с выходом 1,8×10<sup>8</sup> нейтр/с [64; с.205-210]. По вертикальному трубопроводу проходит поток угля с расходом 10-50 т/час, в котором через каждые 4 минуты установка позволят определять содержания серы с погрешностью ±0,02%. Аналогичная установка для определения серы в угле разработана фирмой "American Science and Engineering Inc.". На этой установке, снабженной источником <sup>252</sup>Cf, возможно определять кроме серы, также влажность и зольность угля. При этом можно определять большинство элементов с содержанием более 1%: S, Fe, Se, Ca, Al, N, H, Ti, Cl, Na и K.

Как известно, присутствие водорода в материалах оказывает глубокое влияние на их свойства. Водород является известной причиной хрупкости металлов и изменяет электрические свойства кварца и полупроводников. К сожалению, число реальных аналитических методов определения содержания водорода мало. Метод спектрометрии гамма-излучения захвата тепловых нейтронов позволяет определять содержание водорода в сложных объектах, при его содержании 0,3% и выше [65; с.57-64].

Метод спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата был в сочетании с нейтронной томографией для измерения использован содержания водорода В тепловом сплаве, ИЗ которого сделаны компрессорные лопасти реактивного двигателя, в попытке определять вклад водородной хрупкости в отказе от работы лопастей [66; с.97-119]. Сочетание метода спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата и метода малоуглового рассеяния нейтронов было использовано для определения содержания водорода и размеров пор нанокристаллов металлов и гидрата

алюминия [67; с.42-62]. Горячо обсуждается тема исследований этим методом материалов, которые могут быть использованы в качестве аккумуляторов водородного горючего.

Работы [68; с.331-335, 69; с.557-561, 70; с.197-232, 71; с.68-81, 72; c.223-230, 73: c.591-604] посвяшены определению концентрации микроэлементов, таких как кадмий в теле человека. Кадмий – является токсичным металлом, который широко применяется В технике антикоррозийных покрытий, красителях и хлебных злаках, рыбных продуктах, сплавах и соединениях. Он хорошо аккумулируется в организме человека в течение жизни, и создает проблему для здоровья. В связи с этим много работ посвящено изучению концентрации этого элемента в разных органах человека.

Другой актуальной проблемой применения данного метода являются исследования связанные с нейтронно-захватной терапией злокачественных образований в различных органах человека [ 50; с.439-443, 51; с.453-459, 54; с.977-979, 74; с.323-339, 75; с.619-627, 76; с.253-264]. Определение азота в потоках органических веществ, т.е. в присутствии С, О, Н и S описано в работе [37; с.181-185]. В качестве источника нейтронов использовали Ро-Ве источник активностью 5 Ки. Водород анализируемого вещества служил замедлителем нейтронов. Концентрацию азота определяли по интенсивности гамма-излучения нейтронного захвата с энергией 10,8 МэВ, которую регистрировали сцинтилляционным детектором. При времени измерения 20 мин. и содержании азота в пробе 7%, относительная погрешность определения азота 1,25%.

Указанные работы в основном носят поисковый и оценочный характер, и пока нет разработанной в деталях установки и методики определения концентрации элементов по спектрам гамма-излучения нейтронного захвата. Даже в экспериментальных данных имеются некоторые несогласия.

Приведенные примеры показывают перспективности применения метода спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата для анализа

(контроля) концентрации ряда элементов в технологических процессах. В то же время недостаточная изученность физико-технических основ метода сдерживает широкое промышленное применение данного метода.

#### Выводы к главе 1

1. На основе анализа современного состояния исследований, посвященных спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата и возможности применения их в аналитических целях, нужно отметить, что данный метод обладает рядом преимуществ, по сравнению с другими ядернофизическими и аналитическими методами, для элементного анализа.

2. Анализ имеющихся литературных данных показывает несомненную перспективность применения метода элементного анализа, основанного на спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата для контроля процессов переработки золотосодержащих руд и ренийсодержащих технологических продуктов.

3. Изученные параметры показали, ЧТО имеется возможность разработать методики и установки быстрого инструментального И определения содержания технологически важных легких и средних элементов, таких как водород, сера, азот, бор, хлор, медь, магний и других, экспрессное определение которых считается сложной задачей с применением других аналитических методов.

4. Литературные данные по аналитическим исследованиям спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата и потребность горнометаллургической промышленности Узбекистана показывают актуальность и, следовательно, необходимости проведения исследований по применению данного метода для контроля технологически важных элементов в процессах переработки сульфидных золотосодержащих руд и рений содержащих технологических продуктов.

## ГЛАВА II. СПЕКТРОМЕТРИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НЕЙТРОННОГО ЗАХВАТА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Для эффективного извлечения полезных компонентов из руды, в частности для переработки золотосодержащих руд, необходимо знание геохимических и минералогических свойств, и состояние этих руд. Зная, эти параметры можно выбрать или разработать способы контроля этих процессов. Проблемы комплексного использования рудного сырья тесно связаны с уровнем развития аналитических методов, в частности методов определения элементного состава вещества. Как уже было отмечено, что наряду с существующими методами, развиваемый в данной работе метод, основанный на спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата, отличается некоторыми принципиальными возможностями. Одним из главных преимуществ данного метода является то, что в качестве аналитического сигнала мгновенное используется гамма-излучение, сопровождающееся радиационным захватом тепловых нейтронов, ЧТО позволяет за относительно короткое время проводить анализ элементного Данная диссертации посвящена состава. глава экспериментальным исследованиям возможности использования спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата для определения технологически важных элементов при флотационном обогащении сульфидных золотосодержащих руд. Путём экспрессного инструментального определения И концентрации спектрометрии технологически важных элементов с использованием мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата, будет возможно контролировать данный технологический процесс.

## §2.1. Технологический процесс флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд и проблемы контроля технологических параметров

Золотосодержащие руды представляют собой агрегат минералов, из которого технологически возможно и экономически целесообразно извлекать золото и другие сопутствующие ценные элементы. Для извлечения золота обогатительные, используют различные гидрометаллургические И пирометаллургические методы (гравитационное И флотационное обогащение, амальгамация, цианирование, сорбция и плавка). В последние применять метод биологического годы начали выщелачивания золотосодержащих руд, основанный на микробиологическом воздействии микроорганизмов на сульфидные минералы, что приводит к расщеплению сульфидных минералов, содержащих золото [77; с.71-78, 78; с.83-89, 79; c.120-133, 80: c.67-73]. Наиболее распространенным классическим методом обогащения сульфидных руд, применяемым в настоящее время в горно-металлургической промышленности Узбекистана, является флотационный метод обогащения [ 6; 36-42, 7; с.8-13, 81; 122-134].

Применение определенного метода обогащения зависит от свойств и формы нахождения минералов, которые содержат золото. Например, золотосодержащие руды некоторых месторождений характеризуются повышенной технологической упорностью, обусловленной чрезвычайно тонкой вкрапленностью золота в сульфидах при относительно низком содержании в исходной руде (2-4 г/т). Основными рудными минералами этих месторождений являются пирит (FeS<sub>2</sub>) и арсенопирит (FeAsS). Содержание этих сульфидов в рудах колеблется от 1 до 20%. Золото образует в пирите и арсенопирите субмикроскопические включения размером в сотые доли микрона. Свободное золото в этих рудах почти отсутствует.

Минеральный состав частной пробы из месторождений западной части Узбекистана состоит из пирита - 4,5%, арсенопирита - 2,5%, халькопирита -

0,5%, слюды - 28,5%, глинистых минералов - 19,0%, кварца - 21,0%, карбонатов - 16,0%, полевого шпата - 3,5%, малахита, лимонита - редких зёрен.

В золотосодержащих рудах, перерабатываемых в горнометаллургической промышленности страны, 4,5% золота (в исходной руде 2-4 г/т) содержится в свободном состоянии, 88% в связанном с сульфидами (FeS<sub>2</sub> и FeAsS) состоянии и 7,5% золота заключено в породе. Основная масса золота (50-60%) в месторождениях западной части Узбекистана сконцентрирована в пирите. Значительно меньшая часть его приходится на арсенопирит (15-30%).

Сульфидные золотосодержащие руды месторождений западной части Узбекистана преимущественно перерабатываются флотационным методом обогащения. Основным технологическим параметром при флотационном обогащении сульфидных золотосодержащих руд является содержание серы на различных этапах флотации (исходная руда, флотоконцентраты основных этапов флотации, готовый продукт флотации - флотоконцентрат (кек) и хвосты флотации). При флотационном методе обогащения руды подбирают режимы по реагентам. Для отделения золотосодержащих сульфидов (в и арсенопирит – FeAsS) от пустой породы и основном пирит-FeS<sub>2</sub> накопления их на различных этапах флотации, начиная от измельчения руды до получения готового продукта – флотоконцентрата, добавляются нужные реагенты: раствор соды (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), медного купороса (CuSO<sub>4</sub>), бутилового ксантогената (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>OCS<sub>2</sub>K), вспенивателя (T-66), полиакриламида (-CH<sub>2</sub>-CH-CaNH<sub>2</sub>) и другие. Функция этих реагентов заключается в создании благоприятных физико-химических условий для разделения минеральных частиц малых размеров, отделения их от пустой породы и накопления золотосодержащих сульфидов в виде пенных продуктов [81; с.149-154, 82; c.72-79, 83; c.15-19].

Технологический процесс обогащения основан на накоплении сульфидных минералов на различных этапах флотации. Основными

технологическими параметрами в этом процессе являются: содержание серы, золота и влажность. При этом необходимо контролировать содержание серы в начале технологического процесса - на исходном сырье, в конце 1-ой и 2-ой флотации, в готовом продукте – флотоконцентрате, и в технологических отходах производства – в хвостах флотации. Содержание золота, серы и влажность нужно контролировать во флотоконцентратах - конечном продукте флотационного процесса.

Контроль технологического оперативному процесса сводится К установлению накопления сульфидов в ходе технологического процесса флотационного обогащения золотосодержащих руд. О степени накопления сульфидов в ходе процесса судят по содержанию серы. Значит, по содержанию серы В технологических продуктах можно управлять технологическим процессом флотационного обогащения этих руд.

Сульфидная золотосодержащая руда со средним содержанием золота 2-4 г/т после мокрого измельчения в шаровой мельнице с крупностью около 0,074 мм в виде пульпы направляется на 1-ю основную флотацию, которая осуществляется в многокамерной флотационной машине механического типа. Технологический контроль процесса начинается с экспрессного определения содержания серы в исходной руде. Определение содержания серы в исходной руде необходимо для установления «бедности» или «богатости» по сульфидам золотосодержащей руды, от которой и зависят дальнейшие операции в процессе флотационного обогащения. Количество расходуемых химических реагентов зависит от типа руды, например, применяемое количество реагентов для «богатых» руд не подходит для «бедных» руд. Эффективность технологического процесса напрямую зависит от контроля элементного состава руды.

Первая основная флотация каждой партии руды осуществляется в течение 0,5-1 час. Пенный продукт сгущают и получают концентрат 1-ой основной флотации, где требуется экспрессно (за время не более 0,5часа) определять содержание серы, по значению которой оценивается

эффективность накопления сульфидов в 1-ой основной флотации. А хвосты флотации нужно анализировать для того, чтобы установить степень извлечения золота, которая также определяется по содержанию серы в хвостах флотации. Если содержание серы достаточно высокое, то хвосты идут на дальнейшую переработку. Хвосты контрольной флотации являются отвальными, и содержание золота в них должно быть не более 0,4 г/т. Они подлежат контролю для того, чтобы не допускать ухода продукции в отходы производства. Содержание серы в хвостах допускается до 0,5%. Если содержание серы в хвостах будет больше допустимого значения, то оперативно нужно воздействовать на установленные технологические режимы, чтобы ценный металл золото в виде сульфидных минералов не уходил в отвал.

Конечный продукт флотационного процесса – флотоконцентрат (кек) отправляют на дальнейшую гидрометаллургическую переработку. По технологическому регламенту, контроль концентрации серы BO флотоконцентрате, желательно производить каждый час и влажность флотоконтцентрата каждой упаковки (полиэтиленовые мешки примерно 50кг) в течение всего периода переработки. В горно-металлургических предприятиях Узбекистана для определения содержания серы использовалась методика, основанная на титрометрии, время анализа при которой составляет не менее 8 часов, а иногда 12-15 часов [16, 17]. А влажность определяли классическим методом сушки, время анализа при этом не менее 10 часов [84, 85, 86; с.167-168, 87, 88, 89]. Иногда сушка может продлиться до 24 часов. При использовании этих аналитических методов не речь об оперативном контроле И воздействии может ИДТИ на технологический процесс, и тем более управлении процесса для повышения эффективности переработки руд.

Данная ситуация и вызвала интерес у автора на исследование возможности применения рассматриваемого в данной работе метода для решения этих задач. §2.2. Экспериментальная установка на базе радионуклидного (<sup>252</sup>Cf)–источника нейтронов для исследования низкоэнергетической области гамма-спектра захвата нейтронов

Устройство для осуществления метода нейтронно-радиационного анализа должно отвечать ряду противоречивых требований. Чтобы получить максимальную плотность потока тепловых нейтронов на исследуемом образце, необходимо его разместить вблизи источника нейтронов. Однако при этом трудно измерять низкоэнергетическую область гамма-спектра, так как в результате прохождения слоя замедлителя и фильтра в конструкции установки, теряется интенсивность гамма-излучения захвата нейтронов. Если исследуемый образец расположить вблизи детектора, т.е. на выведенном пучке нейтронов, уменьшится плотность потока тепловых нейтронов. Вид спектра гамма-излучения и значения фона сильно зависят от применяемого при создании установки конструкционного материала. Поэтому выбор геометрии измерения и конструкционных материалов при разработке устройства является сложной задачей. Также сложно моделировать и теоретически подсчитать условия для получения оптимальной плотности потока тепловых нейтронов и аналитических сигналов – гамма-излучения захвата нейтронов, а также толщину замедлителей нейтронов.

Следует отметить, что еще недостаточно исследованы аналитические возможности метода, нет единого подхода к геометрии измерения и конструкции устройств, нет детально разработанных методик определения содержания элементов в конкретных объектах. Весьма скудным является исследование физических особенностей спектров, которые могли бы использоваться в аналитических целях.

Геометрия измерения и оптимальные параметры установки: плотности потока тепловых нейтронов, эффективные размеры и материалы системы замедлителей и отражателей нейтронов с энергетическим спектром от теплового (кТ) до 15 МэВ, а также размеры исследуемого образца и

биологической защиты, и другие параметры найдены нами исключительно путём экспериментальных измерений.

Для элементного анализа сульфидных золотосодержащих руд и технологических продуктов их переработки нами разработана экспериментальная установка на основе радионуклидного источника нейтронов - <sup>252</sup>Cf (калифорний-252). На рисунке 2.2.1 изображена схема установки в вертикальном разрезе (вид с боку).



Рис.2.2.1. Экспериментальная установка (1- источник нейтронов, 2предварительный замедлитель и поглотитель гамма - квантов источника, 3- замедлитель из материала, содержащего легкие элементы, 4- поглотитель фоновых гамма – квантов, 5- фильтр тепловых нейтронов, 6- биологическая защита, 7 - детектор и регистрирующая электроника 8 - прободержатель) С целью повышения чувствительности и точности анализа, снижения стоимости экспериментальной установки (материалоемкости, повышения срока службы детектора, снижения веса) источник нейтронов (<sup>252</sup>Cf) заключили в висмутовый предварительный замедлитель быстрых нейтронов, который в то же время поглощает гамма-излучение, сопровождающее спонтанное деление ядра калифорния-252. В качестве замедлителя нами использован материал из легких элементов, имеющий меньший, чем материал отражателя-замедлителя альбедо нейтронов. Детектор гаммаизлучения и кассета с исследуемым веществом (образец) окружены общим висмутовым фильтром.

Известно, что число гамма - квантов радиационного захвата нейтронов, по которому можно определять (контролировать) содержание интересующего элемента, определяется по формуле:

$$\boldsymbol{n}_{\gamma} = \boldsymbol{f} \boldsymbol{n}_{M} \boldsymbol{\sigma}_{M} \boldsymbol{I}_{\gamma} \boldsymbol{V}, \qquad (2.2.1)$$

где f – плотность потока нейтронов,  $n_M$  – число ядер элемента M в единице объема,  $\sigma_M$  – сечение захвата нейтронов для ядер элемента M, V – объем пробы,  $I_{\gamma}$  – выход гамма квантов с энергией E, испускаемых ядрами элемента M при захвата нейтрона.

Как видно из формулы (2.2.1), зная эффективность детектора, можно оценить число гамма-квантов, используемых для контроля концентраций элемента в потоке для данного источника нейтронов. Кроме того, опираясь на литературные данные и наш опыт работы, для решения некоторых задач <sup>252</sup>Cf-источник с  $10^{7}$ нейтр./с достаточно иметь выходом И сцинтилляционный гамма-спектрометр. На основе экспериментальных исследований, нами создана установка на базе <sup>252</sup>Cf источников с различными выходами, например,  $1x10^8$  нейтр./сек,  $4x10^7$  нейтр./сек и  $2x10^7$ нейтр./сек, применяли гамма-спектрометр с полупроводниковым И

сцинтилляционным детектором. Основные элементы установки приведены на рис. 2.2.1.

Изучены ядерно-физические характеристики калифорниевого источника нейтронов. В экспериментальной установке, предназначенной для исследования низкоэнергетической части спектра мгновенного гаммаизлучения захвата нейтронов нами использован <sup>252</sup>Cf с выходом 1х10<sup>8</sup> нейтр./с. Спектр нейтронов и гамма излучения, разделенные на 27 групп по их энергии приведены в таблицах 2.2.1 и 2.2.2 [90,91].

Необходимо отметить, что в составе нейтронов радионуклидного источника - <sup>252</sup>Cf имеются и другие высокоэнергетические (более 10 МэВ) нейтроны, которые являются основной причиной радиационного повреждения полупроводниковых детекторов гамма - излучения.

Кроме того, калифорниевый источник испускает и собственное гаммаизлучение, сопровождающее спонтанное деление радионуклида <sup>252</sup>Cf (таб.2.2.2), которое создает дополнительный гамма-фон.

#### Таблица 2.2.1

Группа	Е <sub>В</sub> (МэВ)	Е <sub>Н</sub> (МэВ)	Интенсивность (нейтр./с)	Полная энергия (МаР/а)
1	$2,00.10^{1}$	$6,43 \cdot 10^{0}$	2,62.105	(M3B/C) 8,01·10 <sup>5</sup>
2	6,43·10 <sup>0</sup>	3,00.100	2,11.106	$2,297 \cdot 10^{6}$
3	3,00.100	$1,85 \cdot 10^{0}$	$2,23 \cdot 10^{6}$	1,251.106
4	$1,85 \cdot 10^{0}$	$1,40.10^{0}$	$1,23 \cdot 10^{6}$	$4,627 \cdot 10^5$
5	$1,40.10^{0}$	9,00.10-1	1,59·10 <sup>6</sup>	4,218·10 <sup>5</sup>
6	9,00.10-1	4,00.10-1	$1,65 \cdot 10^{6}$	$2,480 \cdot 10^5$
7	4,00.10-1	1,00.10-1	$7,92 \cdot 10^{6}$	$4,582 \cdot 10^4$
8	1,00.10-1	1,70.10-2	1,20.105	$1,623 \cdot 10^3$
9	$1,\overline{70.10^{-2}}$	3,00.10-3	3,50·10 <sup>3</sup>	$8,068 \cdot 10^{0}$

Энергетический спектр нейтронов калифорниевого источника

10	3,00.10-3	5,50.10-4	$6,19 \cdot 10^2$	2,538.10-1
11	5,50.10-4	1,00.10-4	$6,23 \cdot 10^2$	4,670.10-2
12	1,00.10-4	3,00.10-5	$4,41 \cdot 10^2$	6,597·10 <sup>-3</sup>
13	3,00.10-5	1,00.10-5	$4,01 \cdot 10^2$	1,852.10-3
14	1,00.10-5	3,05.10-6	$4,33 \cdot 10^2$	6,532·10 <sup>-4</sup>
15	3,05.10-6	1,77.10-6	$1,94 \cdot 10^2$	1,106.10-4
16	1,77.10-6	1,30.10-6	$1.12 \cdot 10^2$	3,993.10-5
17	1,30.10-6	1,13.10-6	$5,10.10^{1}$	1,435.10-5
18	1,13.10-6	1,00.10-6	$4,46 \cdot 10^{1}$	1,097.10-5
19	1,00.10-6	8,00.10-7	$8,14 \cdot 10^{1}$	1,693.10-5
20	8,00.10-7	4,00.10-7	$2,53 \cdot 10^2$	3,507.10-5
21	4,00.10-7	3,25.10-7	$7,57 \cdot 10^{1}$	6,345·10 <sup>-6</sup>
22	3,25.10-7	2,25.10-7	$1,34 \cdot 10^2$	8,525.10-6
23	2,25.10-7	1,00.10-7	$2,95 \cdot 10^2$	1,111.10-5
24	1,00.10-7	5,00·10 <sup>-8</sup>	$2,53 \cdot 10^2$	4,382.10-6
25	5,00.10-8	3,00.10-8	$1,86 \cdot 10^2$	1,722.10-6
26	3,00.10-8	1,00.10-8	4,01.10 <sup>2</sup>	1,852.10-6
27	1,00.10-8	0,0	$2,52 \cdot 10^3$	2,912.10-6
Итого:	-	-	$1,00.10^{7}$	5,529·10 <sup>6</sup>

## Таблица 2.2.2

## Энергетический спектр гамма-излучения калифорниевого

### источника

Галара			Интенсивность	Полная энергия
1 pyillia	<b>Е</b> <sub>В</sub> (МЭВ)	Е <sub>Н</sub> (МЭВ)	(квант/с)	(МэВ/с)
1	10,0	8,0	$2,27 \cdot 10^3$	$8,85 \cdot 10^3$
2	8,0	6,5	$1,07 \cdot 10^4$	$3,35 \cdot 10^4$

3	6,5	5,0	$5,47 \cdot 10^4$	1,36·10 <sup>5</sup>
4	5,0	4,0	1,36·10 <sup>5</sup>	$2,65 \cdot 10^5$
5	4,0	3,0	4,03·10 <sup>5</sup>	6,08·10 <sup>5</sup>
6	3,0	2,5	$4,49 \cdot 10^5$	5,32·10 <sup>5</sup>
7	2,5	2,0	$7,74 \cdot 10^5$	$7,52 \cdot 10^5$
8	2,0	1,66	$1,27 \cdot 10^{6}$	$1,01 \cdot 10^{6}$
9	1,66	1,33	0,0	0,0
10	1,33	1,0	$1,04 \cdot 10^{7}$	$1,47 \cdot 10^{6}$
11	1,0	0,8	6,03.10-2	5,07.10-2
12	0,8	0,6	$2,73 \cdot 10^{6}$	$2,15 \cdot 10^{6}$
13	0,6	0,4	2,38.10-1	2,62.10-1
14	0,4	0,3	$4,36 \cdot 10^3$	$2,65 \cdot 10^3$
15	0,3	0,2	1,35.107	8,85·10 <sup>5</sup>
16	0,2	0,1	$4,06 \cdot 10^3$	$3,77 \cdot 10^2$
17	0,1	0,05	$7,19 \cdot 10^3$	$1,21 \cdot 10^2$
18	0,05	0,01	6,83·10 <sup>5</sup>	$2,18 \cdot 10^4$
Итого:	-	-	9,959·10 <sup>6</sup>	$7,88 \cdot 10^{6}$

## 2.2.1 Оптимизация потока нейтронов радионуклидного (<sup>252</sup>Cf)– источника в экспериментальной установке

Результаты исследований спектров гамма-излучения нейтронного захвата зависят от уровня применяемой техники, и в значительной степени связаны с оптимальными условиями эксперимента. Поэтому вопросы оптимизации применяемых потоков нейтронов представляют не только методическое значение, но и являются важным разделом нейтронной физики. Общирность и разнообразие требуемых данных, а также трудоемкость

моделирования теоретически (путём получения ИХ эксперимента), показывают актуальность исследований ПО оптимизации нейтронных Недостаточность решений этой проблемы, потоков. по-видимому, обусловлена ограниченным применением весьма перспективного метода элементного анализа, основанного на спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата.

Большинство опубликованных работ по этому методу анализа, посвящено исследованиям с применением гамма-излучения с энергией 3-4 МэВ. В общем случае спектры гамма-излучения нейтронного захвата можно представить из трех частей: 1) разрешенных высокоэнергетических линий, обусловленных переходами непосредственно из исходного состояния на низколежащие конечные состояния; 2) разрешенных низкоэнергетических линий, обусловленных переходами между низколежащими уровнями и 3) множество неразрешенных линий промежуточной энергии.

Наиболее интенсивные гамма-линии ряда элементов находятся в низкоэнергетической (E≤3MэB) части спектра. Эффективность регистрации этой наиболее Реализация гамма-квантов части спектра высокая. возможностей аналитического применения низкоэнергетических гаммаквантов нейтронного захвата имеет ряд трудностей. Чтобы добиться максимального значения аналитического сигнала гамма-излучения необходимо образец расположить вблизи или источника нейтронов, или детектора. Расположение образца близко к источнику нейтронов трудно реализовать, так как для защиты используемого детектора от рассеянных нейтронов толстый слой вещества в достаточной степени ослабляет поток низкоэнергетических гамма-квантов исследуемого образца. Поэтому вариант расположения образца близко к детектору, может оказаться лучшим для получения максимального потока гамма-квантов исследуемого образца на детекторе.

Для реализации этого варианта необходимо вывести пучок нейтронов из защиты источника, оптимизировать, т.е., получить достаточные по величине

для исследования и приложения метода спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата потоки тепловых нейтронов с минимальным вкладом быстрых нейтронов и фоновых гамма-квантов. Чтобы решать эти противоречивые требования, экспериментальным путём выбрана оптимальная геометрия измерения и конструкционные материалы [92].

В существующих конструкциях подобного назначения источник нейтронов обычно расположен в водородсодержащем замедлителе (или в замедлителе из другого материала, содержащего легкие элементы). Известно, что водород и легкие элементы эффективно замедляют нейтроны с не высокой энергией за счет упругого рассеяния, для которых сравнительно мало сечение неупругого рассеяния быстрых нейтронов, а для водорода оно равно нулю. В результате этого быстрые нейтроны калифорниевого источника неэффективно замедляются и, проходя через системы замедления и исследуемого образца, попадают на детектор и создают при этом высокий фон. Замедляющая способность легких элементов больше, чем у тяжелых элементов лишь в области энергии нейтронов менее 4 – 5 МэВ. Уже в области энергии более 4 МэВ за счет неупругих процессов замедляющая способность у тяжелых элементов увеличивается, а в области более 6 МэВ способность даже превосходит замедляющую легких элементов. <sup>252</sup>Cf, как известно, испускает нейтроны при спонтанном Радионуклид делении с энергией от тепловой 0,025эВ до 15МэВ.

Например, макроскопическое сечение взаимодействия нейтронов с энергией 10 МэВ в парафине равно 12,9 х10<sup>-2</sup> см<sup>-1</sup>, а в висмуте 14,2 х 10<sup>-2</sup> см<sup>-1</sup> [93].

Известно, что проходя через сравнительно небольшой слой висмута, значительная часть нейтронов замедляются до энергии 1-2 МэВ, ниже которой высока замедляющая способность легких элементов [94]. Для оценки эффективности висмутового фильтра, окружающего <sup>252</sup>Cf – источник, в таблице 2.2.1.1 приведены некоторые параметры, характеризующие замедляющую способность висмута и некоторых других легких элементов,

соответствующих нейтронам калифорниевого источника, а также ослабление (замедление) нейтронного потока висмутовым фильтром толщиной 2см. В таблице 2.2.1.1 приведены потоки нейтронов, соответствующие определенным энергетическим интервалам калифорниевого источника в количестве 1 грамм.

Необходимо учитывать, что замедляющая способность материала зависит также от значения энергии, передаваемой нейтроном ядру. Например, при упругом рассеянии в водороде, нейтрон передает половину своей энергии протону. Однако известно также, что для рассматриваемой области потеря энергии нейтроном в результате неупругих процессов, реакции (n, n' $\gamma$ ); (n, 2n); (n, p); (n,  $\alpha$ ) ещё больше (иногда более 3/4 первоначальной энергии нейтрона).

### Таблица 2.2.1.1

<sup>252</sup> Cf –ис	гочника и осл	абление	е потоков	висмут	овым ф	ильтром
нергия	Поток	$\sigma_{\rm H,}$	σ <sub>C,</sub>	$\sigma_{Bi,}$	$\Sigma_{\mathrm{Bi},}$	Поток

Энергии, потоки и сечения взаимодействия быстрых нейтронов

Энергия	Поток	$\sigma_{\mathrm{H},}$	σ <sub>C,</sub>	$\sigma_{Bi,}$	$\Sigma_{\mathrm{Bi},}$	Поток
нейтронов,	нейтронов,	барн	барн	барн	см-1	нейтронов после
МэВ	нейтр./сек					фильтра,
10.00 14.02	$1.04 \times 10^{10}$	0.5	1.2	5.0	0.14	$1.21 \times 10^{10}$
10,00 -14,92	1,94X10	0,5	1,5	5,0	0,14	1,21X10
6,70-10,00	$1,51 \times 10^{10}$	1,0	1,2	5,0	0,14	9,92x10 <sup>9</sup>
5,49-6,70	$1,90 \times 10^{10}$	1,3	1,4	6,5	0,18	$1,11 \times 10^{10}$
4,49-5,49	$0,29 \times 10^{10}$	1,6	1,2	7,3	0,18	1,69x10 <sup>9</sup>
3,69-4,49	$0,39 \times 10^{10}$	1,8	1,9	7,5	0,21	2,03x10 <sup>9</sup>
2,02-3,69	$1,03 \times 10^{10}$	2,6	1,4	7,4	0,21	$5,49 \times 10^9$

Для сравнения эффективности использования фильтров предварительного замедления для быстрых нейтронов проведен следующий эксперимент. Измеряли мягкую область спектра гамма-излучения в случаях, когда калифорниевый источник заключен в фильтр из парафина, оргстекла и висмута. Формы и размеры фильтров были одинаковые. Эффективность фильтров оценили по интенсивности гамма-линий некоторых элементов, которые находятся в мягкой области спектра гамма-излучения (H, B, S, K, Cu и др.). В таблице 2.2.1.2 приводятся результаты эксперимента по сравнению фильтров, т.е. площади аналитических пиков некоторых элементов при использовании фильтров из парафина, оргстекла и висмута.

Табл.2.2.1.2

Аналитические пики,	Фильтр из	Фильтр из	Фильтр из
(кэВ)	парафина	оргстекла	висмута (имп.)
	(имп.)	(имп.)	
Н - 2223,3	1660	1591	1796
B - 477,6	2470	2385	2628
Mg - 585,1	1260	1212	1295
Cd - 558,5	1850	1763	1988
S - 840,3	980	962	1124
К - 770,4	890	863	1027
Fe - 1725,3	870	842	956
Cu - 608,9	640	624	717

# Результаты измерения площади аналитических пиков при использовании различных фильтров

Таким образом, окружив радионуклидный источник нейтронов предварительным замедлителем, изготовленным из тяжелого элемента, наряду с существенным ослаблением собственного гамма-излучения калифорниевого источника, возможно и добиться эффективного замедления быстрых нейтронов до невысокой энергии (1-2 МэВ), ниже которой высока замедляющая способность замедлителей из легких элементов.

Предварительное замедление нейтронов позволяет также выбирать в качестве замедлителя материал, изготовленный из легкого элемента с альбедо нейтронов меньше, чем альбедо графитового отражателязамедлителя, полость которого заполняет замедлитель. Это дает возможность увеличить (или хотя бы компенсировать потери) падающий на образец поток тепловых нейтронов. Схематическое изображение разработанного нами устройства приведено на рис.2.2.1.1.



Рис. 2.2.1.1 Устройство для спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата

Источник нейтронов - 1 помещен в висмутовый стакан - 2, в котором в результате неупругого рассеяния происходит эффективное предварительное замедление быстрых нейтронов, а также ослабление собственного гамма-излучения источника. В качестве замедлителя выбрана окись бериллия - 3, от гамма-излучения источника и рассеянных гамма-квантов детектор защищен фильтром из висмута – 4, этот фильтр одновременно окружает и кассету для образца - 6, а фильтр из лития -7, окружающий детектор в виде колпака, защищает детектор от тепловых нейтронов.

В наших конструкциях в качестве эффективного замедлителя использована окись бериллия. Как показали эксперименты, при расстоянии

от источника нейтронов с выходом 4x10<sup>7</sup> нейтрон/сек до детектора равном 35-40 см, толщина замедлителя из окиси бериллия равная 15-20см, а толщина висмутового фильтра 2-2,5 см являются оптимальными.

# 2.2.2 Система замедлителей и отражателей нейтронов в экспериментальной установке

Нами экспериментально доказано, что предварительный замедлитель из висмута или свинца эффективно поглощает собственное гамма-излучение калифорниевого источника, а также эффективно замедляет испускаемые им высокоэнергетические (5-15 МэВ) нейтроны до энергии 2-3 МэВ. Для нейтронов с энергией меньше 2-3 МэВ эффективным замедлителем является материал, состоящий из легких элементов. В качестве такого материала выбрали окись бериллия, так как при этом, во-первых, исключается (как замедлитель) водород и его гамма-излучение с энергией 2,23 МэВ, вовторых, альбедо нейтронов окиси бериллия меньше, чем альбедо нейтронов графита. Таким образом, создается возможность использовать графитовый отражатель и фокусировать (сконцентрировать) нейтроны в направлении образца, добиться относительного увеличения потока т.е. тепловых нейтронов на исследуемом образце и за счет этого незначительного улучшения чувствительности метода.

При этом, альбедо (коэффициент отражения нейтронов) не является универсальной характеристикой материала, а зависит от условий эксперимента: угол падения нейтронов, толщина материала отражателя и т.д.

Для оценки вклада отраженных нейтронов использовали известную формулу расчетов альбедо (β) для отражающей среды, имеющей форму стенки конечной толщины (*a*), т.е.

$$\beta = \frac{1 - \frac{2l}{3L} ctg \frac{a}{L}}{1 + \frac{2l}{3L} ctg \frac{a}{L}},$$
(2.2)

где *l* – длина переноса и L – длина диффузии нейтронов в материале отражателя [29].

Приведенные механизмы не дают полную картину получения выигрыша в потоке нейтронов и тем более для его расчета. Например, необходимо учитывать, что отражение нейтронов происходит многократно. Фильтр из висмута, расположенный после замедлителя из окиси бериллия, защищает детектор от гамма-квантов, возникающих в материалах отражателя и замедлителя в результате взаимодействия нейтронов.

Детектор также окружен защитой от тепловых нейтронов. Эта защита (фильтр тепловых нейтронов) сделана из  $Li_2CO_3$ , так как литий по реакции  $^6Li(n,T)^4$ Не эффективно поглощает тепловые нейтроны, не испуская при этом гамма-излучение.

Так как для исследований используется источник с небольшим выходом нейтронов, для получения достаточной статистической точности, необходимо использовать большие по массе образцы. Для этого изготовили сосуды цилиндрической формы из тонкого плексигласа с размерами по диаметру 14 см и высотой 6,5 см, которые заполняли образцом и в режиме измерения помещали в кассету, свободно передвигающуюся в горизонтальном направлении по диаметру установки.

#### 2.2.3 Детектирующая система установки

измерения спектров гамма-излучения нейтронного Для захвата гамма-спектрометр с полупроводниковым Ge(Li)использован И сцинтилляционным NaI(Tl) детекторами. Размеры кристаллов детекторов 150×100 MM и 63×63 объем NaI(Tl) составляли мм, a кристалла 80  $c M^3$ . полупроводникового детектора Комплект составлял

спектрометрической системы состоит из Ge(Li)- детектора с энергетическим разрешением 2,5 кэВ по линии изотопа <sup>60</sup>Со с энергией 1333 кэВ и программируемого многоканального анализатора LP-4900B.

Для защиты детекторов от тепловых нейтронов использовали также карбонат лития - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Детекторы гамма - квантов устанавливались на движущемся на двух плоскостях столике, который также позволял поднимать детектор в положение измерения и опускать после измерений.

Экспериментальные исследования показали, что толщина системы замедлителей и отражателя установки для источника  $^{252}$ Cf с выходом 4×10<sup>7</sup> нейтр/с., а также комбинированной биологической защиты из карбида бора и свинца, обеспечивают надежную биологическую защиту персонала от радиации. При этом плотности потоков быстрых нейтронов на ее поверхности составляют не более 1-2 нейтр/см<sup>2</sup> с и тепловых нейтронов на ее поверхности не более 4-5 нейтр/см<sup>2</sup> с.

В результате неупругого рассеяния нейтронов и их захвата ядрами элементов, содержащихся в материале установки и образце, возникает достаточно большой поток гамма-излучения, кроме того, необходимо учитывать и собственное гамма-излучение источника. Для защиты от них установка окружена слоем свинца толщиной 5 см (свинцовые защитные блоки). От рассеянного фонового гамма-излучения детектор защищен вторым висмутовым фильтром толщиной 3 см, который одновременно окружает исследуемый образец. При этом общее расстояние между нейтронным источником и детектором составляет 35 см, включая толщину предварительного замедлителя из висмута 2 см, системы основного замедлителя, фильтра из висмута 3 см и соединения лития 3 см.

Такая геометрия расположения элементов установки (рисунок 2.2.1.1) обеспечивает оптимальные фоновые условия измерения спектров гаммаизлучения нейтронного захвата в области энергий гамма-квантов *E*<sub>γ</sub> ≤ 3 МэВ. Дальнейшие наши эксперименты показали, что из-за недостаточности
защиты детектора от рассеянного при указанной геометрии измерения, интенсивность фона особенно в мягкой области спектра, весьма большая.

Использование висмута обусловлено тем, что он весьма эффективно замедляет высокоэнергетические нейтроны источника и ослабляет собственное гамма-излучение источника. При этом после висмутового замедлителя достаточно использовать небольшой слой замедлителя из легких элементов, чтобы получить потоки тепловых нейтронов с небольшим вкладом быстрых нейтронов. Кроме того, расположение висмута позволяет защитить детектор от гамма-излучения внутренней части установки.

Как показали измерения помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым Ge(Li)-детектором с чувствительным объемом кристалла 40 см<sup>3</sup>, фоновые условия установки, определяющиеся гаммаизлучением самого нейтронного источника, гамма-излучением неупругого рассеяния быстрых нейтронов и радиационного захвата тепловых нейтронов в исследуемом образце и конструкционных материалах установки, и рассеянными гамма-квантами, позволяют использовать ее в аналитических целях, как низкоэнергетической (до 3 МэВ), так и высокоэнергетической области (выше 3 МэВ) спектра мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов.

При определении элементов по спектрам гамма-излучения нейтронного захвата, заметное влияние на чувствительность и точность анализа оказывает состав матрицы образца. Поэтому необходимо иметь эталонные образцы с идентичным с исследуемым образцом элементным составом или необходимо исследовать вопрос, какого элементного состава должен быть эталонный образец.

Наиболее доступным для этого являются те же образцы, которые исследуются, но интересующий элемент в которых определен достаточно точно другим методом.

Кроме того, в настоящее время доступны специально созданные стандартные многоэлементные образцы руд, горных пород, технологических пород для многоэлементного анализа.

В своих исследованиях в качестве эталонных использовали СО стандартные образцы и образцы с установленным химическим составом, идентичным по матрице с исследуемым образцом. По спектрам стандартных образцов исследуемых объектов были составлены градуировочные графики, т.е. график зависимости площади пика гамма-излучения определяемого элемента от его содержания. В некоторых случаях концентрация элемента определялась относительным методом путём сравнения площади аналитического пика образца и эталона.

В наших экспериментальных исследованиях линейная зависимость интенсивности аналитического пика от содержания искомого элемента в образце строго сохраняется до навески пробы до 2500 грамм. С дальнейшим ростом навески линейность нарушается. Это связано с уменьшением нейтронного поля в единице объема, с увеличением высоты слоя образца и самопоглощением гамма-излучения в образце. Поэтому при использовании ППД нами выбран контейнер с объемом 1000 см<sup>3</sup>. Плотность потока тепловых нейтронов на образце от источника <sup>252</sup>Cf при выходе нейтронов  $2 \times 10^7$  нейтр/с., измеренная на приборе типа «Кран-1», составила  $5 \times 10^3$  нейтр/см<sup>2</sup>с. Следует отметить, что в экспериментальной установке в разные времена эксперименты проведены с применением трёх <sup>252</sup>Cf- источников, с выходами:  $4 \times 10^7$ ,  $2 \times 10^7$  и  $1 \times 10^8$  нейтр/сек.

# 2.2.4 Защита детектора от рассеянных гамма - и нейтронного излучения при спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов

При спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов одна из главных задач - это защита детектора от нейтронного потока и гамма-излучения, которые создают фон и уменьшают ресурс детектора. На детектор попадают также отраженные от конструкционных материалов быстрые нейтроны и возникающие в замедлителе, в результате неупругого рассеяния нейтронов образуются гамма-кванты. В замедлителе из водородсодержащего материала в результате захвата нейтронов водородом, создаётся большой поток гаммаквантов с энергией 2223кэВ. Эти гамма-кванты, проходя через системы замедления и частично рассеиваясь, также попадают на детектор. Таким образом, детектор гамма-излучения подвергается риску радиационного повреждения, а попадание фоновых гамма-квантов приводит к снижению эффективности регистрации полезного сигнала (из-за повышения фоновой подложки гамма-спектра), следовательно, ухудшает чувствительность и точность анализа.

При спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата с помощью полупроводниковых Ge(Li) –детекторов, обычно о флюенсе падающих на детектор быстрых нейтронов судят по форме и площади пика с энергией 692 кэВ. Этот пик считается аппаратурным пиком и образуется в результате реакции <sup>72</sup>Ge(n, n')<sup>72</sup>Ge, т.е. при неупругом рассеянии быстрых нейтронов ядром германия, входящим в конструкцию детектора.

В данном методе исследований проблема защиты детектора решается комплексно с оптимизацией геометрии измерения. В предложенном варианте экспериментальной установки для защиты детектора применяется, вопредварительный висмутовый фильтр, который эффективно первых, ослабляет собственные гамма-кванты источника и энергию быстрых нейтронов, этим и предотвращает образование вторичных излучений, обусловленных взаимодействием этих нейтронов с конструкционными материалами установки. Во-вторых, детектор вместе с исследуемым образцом окружен вторым висмутовым фильтром - экраном, который эффективно защищает детектор от рассеянных и прямых гамма-квантов от конструкционного материала экспериментальной установки. От нейтронного излучения детектор защищен путём использования В конструкции эффективной системы замедления нейтронов и фильтра – колпачка,

изготовленного из лития-6 с толщиной 2 см, который очень хорошо поглощает падающие на него нейтроны.

## §2.3. Методика нейтронно-радиационного определения содержания серы в золотосодержащих рудах и технологических продуктах их переработки

В традиционных способах контроля содержания серы (химический анализ), результаты анализа выдаются обычно через несколько часов, что не дает возможности оперативного воздействия на ход технологического процесса флотационного обогащения золотосодержащих руд. Для горнометаллургического производства необходим метод, позволяющий определить содержание серы за время не более 0,5 часа с момента отбора пробы из технологической цепочки. При этом концентрация серы в исходной руде составляет в пределах от 1% до 8%, во флотоконцентратах в пределах от 15% до 30% и в хвостах флотации в пределах от 0,4% до 1,0%.

Сера имеет следующие стабильные изотопы <sup>32</sup>S (95,02 %), <sup>33</sup>S (0,75 %), <sup>34</sup>S (4,2%), <sup>36</sup>S (0,02%). Сечение радиационного захвата тепловых нейтронов для них равно: <sup>32</sup>S -  $\sigma$  =0,52 барн, <sup>33</sup>S -  $\sigma$  = 0,35 барн, <sup>34</sup>S -  $\sigma$  = 0,23 барн, <sup>36</sup>S -  $\sigma$  = 0,15 барн. Изотоп серы <sup>32</sup>S , который составляет самую большую часть (95,02%) естественной смеси изотопов серы, при радиационном захвате нейтронов испускает гамма-кванты с энергиями:  $E_{\gamma}$  = 8,6409 МэВ (2,3),  $E_{\gamma}$ = 7,8010 МэВ (3,8),  $E_{\gamma}$  = 5,4219 МэВ (57),  $E_{\gamma}$  = 4,8740 МэВ(11,6),  $E_{\gamma}$  = 3,2198 МэВ (22),  $E_{\gamma}$  = 2,9310 МэВ (15),  $E_{\gamma}$  = 2,3796 МэВ (41),  $E_{\gamma}$  = 1,6980 МэВ (2,4),  $E_{\gamma}$  =0,8403 МэВ (65). В скобках указаны выходы гамма - квантов в процентах на каждые 100 захватов нейтронов. Среди этих гамма - линий могут быть аналитическими две: ( $E_{\gamma}$  =5,4219 МэВ и  $E_{\gamma}$  =0,840 МэВ), которые благоприятны для определения содержания серы по их интенсивности.

Экспериментальные исследования показали, что кроме них имеются наиболее разрешенные линии серы в высокоэнергетической области спектра:

 $E_{\gamma} = 4,9110 \text{ МэВ}$  (s) и  $E_{\gamma} = 4,400 \text{ МэВ}$  (d). Эти гамма - линии появляются в результате одинарного ( $E_{\gamma}$  - 0,511 МэВ) (s) и двойного ( $E_{\gamma}$  - 1,022 МэВ) (d) вылета аннигилляционных гамма - квантов от линии с энергией 5,4219 МэВ.

Как показывают эксперименты, площадь пика, соответствующая двойному вылету аннигилляционных гамма - квантов (5,422 МэВ – 1,022 МэВ = 4,400 кэВ) по сравнению с пиками полного поглощения  $E_{\gamma}$  =5,422 МэВ и одинарного вылета  $E_{\gamma}$  = 5,422 МэВ – 0,511 МэВ = 4,911 МэВ существенно больше. Это позволяет использовать его в качестве аналитического пика для определения концентрации серы. Однако, при этом есть вероятность мешающего влияния гамма - линии углерода с энергией  $E_{\gamma}$  = 4,9454 МэВ (I<sub>γ</sub> =68%). Углерод входит в конструкционный материал установки, и интенсивности гамма - линий углерода (пики полного поглощения (f), одинарного (Е –0,511 МэВ) (s) и двойного (Е – 1,022 МэВ) (d) вылета аннигилляционных гамма - квантов) постоянны, и их можно учесть, т.к. не вызывают мешающего влияния.

Для медленных нейтронов (менее 0,5 эВ) сечение радиационного захвата нейтрона изменяется по закону  $1/\sqrt{E_n}$ . Тогда число захватов в единицу времени в 1 см<sup>3</sup> может быть записано как:

$$\Omega = N n v_0 \sigma_0 \tag{2.3.1}$$

где N -число ядер в 1 см<sup>3</sup> объеме,  $nV_0$  - поток нейтронов,  $\sigma_0$  -сечение захвата нейтронов при энергии  $E_n = 0.025$  эВ.

Исходя из этого, по возможности достигается наибольшая статистика, если взять исследуемый образец в большом объеме и обеспечить наибольший нейтронный поток, так как мы не сможем изменять сечение -  $\sigma_0$ и число ядер в удельном объеме - N. Учитывая эту закономерность, автором был разработан рабочий макет экспериментальной установки на базе маломощного радионуклидного (<sup>252</sup>Cf) – источника нейтронов, (с выходом нейтронов 2x10<sup>7</sup> нейтр/сек), с помощью которого можно исследовать гаммаспектры нейтронного захвата в аналитических целях. Экспериментальная установка состоит ИЗ нейтронного источника, системы замедления нейтронов, физической защиты персонала от радиации (гамма -И нейтронного излучения), а измерительная система состоит ИЗ многоканального анализатора АИ-1024-95 и сцинтилляционного NaI(Tl)детектора с размерами кристалла (80х90)мм. Плотность потока тепловых поверхности исследуемого образца составляет  $5 \times 10^{3}$ нейтронов на нейтр/см<sup>2</sup>сек.

Для получения достаточной статистической точности при использовании маломощного радионуклидного источника нейтронов, необходимо взять для анализа большие по массе образцы. Для этого нами были изготовлены прободержатели из тонкого оргстекла (в случае определения влажности В образцах используется графитовый прободержатель) цилиндрической формы, размерами по диаметру 14 см и высотой 6,5 см. Прободержатель заполняли исследуемым образцом и для определения элементного состава образца помещали в блок-контейнер для образца, свободно передвигающийся в горизонтальном направлении через сквозное отверстие по диаметру установки.

Интенсивность аналитического сигнала при захвате тепловых нейтронов ядрами элементов в исследуемом образце выражается в следующем виде:

$$N_{\gamma} = f n_M \sigma_M I_{\gamma} V \qquad (2.3.2)$$

где, f – плотность потока нейтронов,  $n_M$  – число ядер элемента M в единице объема,  $\sigma_M$  – сечение захвата нейтронов для ядер элемента M, V – объем пробы,  $I_{\gamma}$  – выход гамма квантов с энергией E, испускаемых ядрами элемента M при захвата нейтрона.

Эксперименты показали, что для набора большей статистики необходимо или увеличить время измерения, или использовать в качестве аналитической линии - линию в низкоэнергетической области. Известно, что

эффективность регистрации детекторов низкоэнергетических гамма-квантов гораздо больше, чем высокоэнергетических гамма-квантов. Гамма-линия в низкоэнергетической области с энергией Е<sub>7</sub> =0,840 МэВ, которая может служить в качестве аналитической, обладает наибольшим выходом ( $I_{\gamma} = 65\%$ ) гамма-квантов. Путём использования этой гамма-линии В качестве аналитической, можно сократить время анализа. Выигрыш в этом случае ещё и тем, что гамма-кванты с энергией 0,840 МэВ объясняется поглощаются детектором полностью, так как их энергия недостаточна для образования электронно-позитронных пар, приводящих К вылету аннигилляционных гамма-квантов. Однако, определение серы С использованием этой гамма-линии в качестве аналитической накладывает на экспериментальную установку ряд требований, обусловленных тем, что в низкоэнергетической области энергии гамма-излучения весьма сильно мешают рассеянные от конструкционных материалов гамма-кванты. Именно с учетом особенностей определения элементов по низкоэнергетическим гамма-излучениям радиационного захвата нейтронов разработано автором устройство для определения элементного состава [92].

Для нахождения концентрации серы в неизвестном образце использовали упрощенную формулу, связывающую концентрацию серы с площадью аналитического сигнала эталонного и исследуемого образцов:

$$C_{x} = C_{\text{\tiny 3T}}(N_{\gamma}^{x}/N_{\gamma}^{\text{\tiny 3T}}) (P_{\text{\tiny 3T}}/P_{x})$$
(2.3.3)

где  $C_x$  и  $C_{3T}$  - концентрация серы в исследуемом и эталонном образцах соответственно;  $N_{\gamma}^{x}$  и  $N_{\gamma}^{3T}$  - площади аналитического пика серы в исследуемом и эталонном образцах соответственно;  $P_x$  и  $P_{3T}$  - масса исследуемого и эталонного образцов, соответственно.

В результате многократных измерений получена эмпирическая зависимость площади пика с энергией 840,3 кэВ от концентрации серы в образцах. По этой зависимости разработана методика определения содержания серы в сульфидных золотосодержащих рудах и технологических продуктах их переработки. Предел определения для серы составляет 0,4% при относительной погрешности не более 10%.

Фактор чувствительности данного метода, определяемый из выражения Ф=оI / А<sup>-1</sup>, характеризует чувствительность определения элементов с использованием гамма-излучения захвата нейтронов С определенной энергией. Значение фактора чувствительности для серы невысокое и составляет 1,05, при использовании в качестве аналитической гамма - линии с энергией 840,3кэВ. С использованием спектрометрии мгновенного гаммаизлучения захвата тепловых нейтронов в реальных образцах сульфидных руд технологических продуктах, показаны возможности экспрессного И определения серы, меди, титана и других элементов.

Для экспрессного определения содержания серы в сложном спектре гамма-излучения захвата нейтронов, как уже отмечалось, наиболее удобно использовать аналитическую линию с энергией 840,3 кэВ. Эксперименты показали, что содержания меди, возможно, определять по линии – 609 кэВ и 7307 кэВ, хотя в этой области есть мешающие для определения меди элементы. Для титана наиболее благоприятно использовать гамма – линии с энергиями – 1381,5 кэВ, 1498,3 кэВ и 1585,3 кэВ. Получены эмпирические зависимости интенсивности гамма – линий меди и титана от содержания соответствующих элементов в исследованных образцах.

На рис.2.3.1 приводится график зависимости площади пика меди и титана от их концентрации в образцах за время измерения 20 мин.

Были измерены исходные руды, флотоконцентраты на разных этапах флотации и хвосты флотации, и показаны возможности экспрессного определения содержания S, Cu, Ti, которые являются технологически важными параметрами в вышесказанных процессах, и по ним можно судить о процессе и воздействовать на него.

Сера в природе имеет следующие стабильные изотопы <sup>32</sup>S (95,02 %), <sup>33</sup>S (0,75 %), <sup>34</sup>S (4,2%), <sup>36</sup>S (0,02%). Сечение радиационного захвата тепловых нейтронов для них равно: <sup>32</sup>S -  $\sigma = 0,52$  барн; <sup>33</sup>S -  $\sigma = 0,35$  барн; <sup>34</sup>S - $\sigma = 0,23$  барн; <sup>36</sup>S - $\sigma = 0,15$  барн [30].

Как показывают эксперименты, площадь пика, соответствующего двойному вылету аннигилляционных гамма-квантов (5421,9 кэВ – 1022 кэВ = 4400 кэВ) по сравнению с пиками полного поглощения  $E_{\gamma} = 5421,9$  кэВ и одинарного вылета  $E_{\gamma} = 5421,9$  кэВ – 511 кэВ = 4911 кэВ существенно больше. Это позволяет использовать его в качестве аналитического пика для определения концентрации серы.



Рис. 2.3.1 График зависимости интенсивности аналитической гамма-линии Си и Ті от содержания соответствующих элементов в образцах

Модельные образцы и горные руды с известными содержаниями серы, весом около 1000 граммов были измерены в течение 15 мин. В результате измерения образцов с известным содержанием серы получена линейная зависимость между содержанием серы в образцах и площадью пика (интенсивности) гамма-линии с энергией E<sub>γ</sub> = 4400 кэB (d).

На рис.2.3.2 приводится низкоэнергетическая область спектра мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов модельного образца, который содержит серу и водород.



Рис.2.3.2. Спектр гамма-излучения захвата нейтронов образца, содержащего серу и водород

На рис.2.3.3 приводится график зависимости площади пика аналитической линии серы от концентрации серы, за время измерения 15 мин.

Воспроизводимость определения концентрации серы в исследуемых образцах проводилась путём параллельных измерений и сравнения результатов со значениями серы в стандартных образцах сульфидных золотосодержащих руд. В таблице 2.3.1 приводятся результаты определения серы в 20-ти образцах (параллельно по 5 раз каждого) в исследуемых и стандартных образцах.



Рис.2.3.3 Зависимость площади пика N<sub>s</sub> (E<sub>γ</sub> =840,3кэВ) от концентрации серы в образцах

#### Таблица 2.3.1

## Результаты определения содержания серы химическим и

нейтронно-	радиационным	методами	анализа
-	-		

N⁰	Содержание	Среднее значение	Относительная
	серы в СО,	НРА, (%) масс.	погрешность
	(%)масс		определения, (%)
1	0,45	0,54	20
2	0,43	0,51	18
3	0,84	0,69	17
4	1,44	1,66	15
5	1,93	1,70	12
6	2,25	2,5	11

7	2,52	2,8	11
8	3,23	3,6	11
9	4,05	3,6	11
10	10,34	9,3	10
11	10,29	11,2	9
12	12,43	11,3	9
13	14,21	15,3	8
14	15,73	17,1	8
15	15,07	16,4	9
16	15,70	14,6	7
17	15,72	16,8	7
18	21,42	20,1	6
19	21,39	22,8	6
20	22,45	21,3	5

Как видно из таблицы погрешности определения лежат в интервале от 5 до 24%, что удовлетворяет требованиям производства, предъявляемым к методикам количественного анализа. Также в ходе исследования анализировались рудные минералы: пирит (FeS<sub>2</sub>), арсенопирит (FeAsS), галенит (PbS), сфалерит (ZnS), халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>) из месторождений Центральных Кызылкумов, на предмет определения содержания основного элемента серы и ценных металлов, присутствующих в этих рудах.

### 2.3.1. Оценка предела определения методики нейтроннорадиационного анализа

Интенсивность гамма-излучения радиационного захвата можно выразить формулой

$$J_{\gamma} = \Phi \sum_{n} P \frac{I_{\gamma}}{100} \varepsilon_{\varphi} \left[ \frac{\Gamma \text{амма-квант}}{\Gamma.c} \right]$$
(2.4.1)

где  $\sum_{n} = \frac{No\sigma_{n}}{A}$  — массовое микроскопическое сечение радиационного захвата нейтронов для данного изотопа см<sup>2</sup>/г, A — атомный вес изотопа,  $\sigma_{n}$  изотопическое сечение радиационного захвата тепловых нейтронов, см<sup>2</sup>, No — 0,602×10<sup>24</sup> г×моль<sup>-1</sup>, число Авогадро, Ф — плотность потока тепловых нейтронов, падающих на образец нейтр/см<sup>2</sup> с, P — относительное содержание изотопа в естественной смеси;  $I_{\gamma}$  — количество испускаемых гамма-квантов с энергией  $E_{\gamma}$  на 100 захваченных нейтронов;  $\varepsilon_{3\phi}$  — эффективность регистрации гамма-лучей данной энергии  $E_{\gamma}$  детектором.

В этой формуле произведение  $\Phi_{\mathcal{E}_{3\phi}}$  зависит от мощности нейтронного источника, характеристик детектора и геометрии измерения (расстояние между источником, пробой и детектором). Предел определения метода в значительной степени характеризуется оптимальностью выбора геометрии.

Для данных условий эксперимента интенсивность гамма-излучения радиационного захвата нейтронов можно выразить как:

$$J_{\gamma} = k \sum_{n} P I_{\gamma} . \qquad (2.4.2)$$

Иначе говоря, интенсивность спектра гамма-излучения радиационного захвата нейтронов ядрами рассматриваемого элемента характеризуется произведением  $\sum_{n} PI_{\gamma}$ . Часто это произведение называют фактором чувствительности (*S*). Знание фактора чувствительности необходимо для предварительной оценки возможности применения данного метода анализа, а также для выбора необходимой навески и при расшифровке спектров гамма-излучения захвата нейтронов.

Фактор чувствительности в виде  $S = \frac{\sigma I_{\gamma}}{A}$  рассчитан в частности, авторами работ [30]. При расчете фактора чувствительности они использовали значение полного сечения радиационного захвата тепловых нейтронов естественной смеси изотопов. Как известно, полное сечение радиационного захвата через изотопическое сечение будет определяться из следующего соотношения

$$\sigma = \sum_{i=1}^{m} \sigma_{ni} P_i, \qquad (2.4.3)$$

где  $\sigma_{ni}$  – изотопическое сечение радиационного захвата тепловых нейтронов для *i*-го изотопа,  $P_i$ -относительное весовое содержание *i*-го изотопа в естественной смеси.

Из формулы очевидно, что при использовании значений полного сечения фактор чувствительности более точно рассчитывается для тех изотопов, у которых произведение  $\sigma_{ni}P_i$  близко к  $\sigma$ . В других случаях он будет отличаться.

Нами рассчитаны значения фактора чувствительности И создан упрощенный каталог для расшифровки спектров реальных проб. Правильность выбора оптимальной геометрии установки, чувствительности и выбора аналитических линий элементов в низкоэнергетической области спектра радиационного захвата проверена экспериментально на спектрах чистых элементов. Спектры чистых элементов измеряли с помощью полупроводникового детектора Ge(Li) с чувствительным объемом 40 см<sup>3</sup> и многоканальном анализаторе.

Измеренные спектры относятся, прежде всего, к элементам, входящим в состав пород и руд, и технологических продуктов. Спектрометр для исследуемой области спектра градуирован по энергиям гамма-квантов радиационного захвата водорода (2223кэВ) и гамма-линии изотопа <sup>60</sup>Со (1173 и 1333кэВ). Разрешение спектрометра составляло 6 кэВ при  $E_{\gamma}$  = 1333кэВ.

Сравнение полученной нами чувствительности для некоторых элементов с данными других авторов показали, что наши данные по порядку величин совпадают с большинством оценочных данных других авторов. Это свидетельствует об оптимальности выбранной нами геометрии. Чувствительность метода не зависит линейно по ряду причин от мощности источника и может быть несколько (даже на порядок) повышена регистрацией мягкой области (*E*<sub>γ</sub>≤2 МэВ) захватного гамма-излучения при достижении хорошей геометрии использовании полупроводникового детектора с хорошим разрешением.

В таблице 2.3.2 приводятся рассчитанные нами ядерно-физические параметры элементов и пределы определения их по низкоэнергетическому гамма-излучению нейтронного захвата.

#### Таблица 2.3.2

## Ядерно-физические параметры некоторых промышленно ценных элементов и пределы определения их по низкоэнергетическому гаммаизлучению нейтронного захвата

Химичес	Аналитичес	$\sigma \sigma I_{\gamma}$	Минималь	Кларк	Предел
кий	кая гамма-	S = -A,	ное пром.	в земной	определе-
элемент	линия, кэВ	Фактор	ценное	коре, %	ния, %
		чувствите-	сод-е, %	масс.	масс.
		льности	масс.		
В	2223	33,2	0,06	0,0014	0,0005
Р	636,8	0,13	3,5	0,12	2,4
S	840,3	1,05	5	0,048	0,3
Cl	1164,7	9,7	20	0,19	0,03
K	770,4	2,8	8	2,4	0,1
Ca	1942,6	0,87	20	3,4	0,4
Sc	627,5	4,24	0,04	0,0006	0,07
Ti	1381,5	10,68	2	0,58	0,03
V	645,7	1,09	0,3	0,016	0,3
Cr	834,9	2,68	20	0,033	0,1
Mn	1747	0,8	25	0,08	0,4
Fe	1725,3	0,34	25	4,7	0,9
Co	555,8	6,18	0,15	0,004	0,05
Ni	465,0	1,1	0,25	0,018	0,2
Cu	608,9	0,48	0,7	0,01	0,65
Zn	1077,4	0,37	3	0,02	0,8
Мо	778,3	1.7	0.005	0.0017	0.1
Ag	294.8	3.33	0.003	0.00004	0.09
Cd	558.5	1550.6	0.1	0.00011	0.0002
In	556.7	3.36	0.01	0.00001	0.09
Nd	696.5	21.74	0.03	0.00018	0.014

Sm	439.4	1362.2	0.02	0.00007	0.00023
Eu	221.2	114.2	0.002	0.000002	0.0003
Gd	944.0	1302.5	0.01	0.00007	0.000024
Dy	538.5	36.86	0.003	0.00007	0.008
Er	816.1	36.1	0.02	0.00006	0.0087
Lu	457.9	4.22	0.002	0.00015	0.074
Hf	1230.1	1.64	0.1	0.002	0.2
Та	402.6	1.76	0.03	0.00002	0.2
W	577.3	0.2	0.2	0.007	1.01
Re	316.5	1.41	0.01	0.000001	0.2
Ir	418.0	3.09	-	0.00001	0.1
Au	381.0	2.86	0.0001	0.0000005	0.1
Hg	1693.1	26.0	0.1	0.000027	0.01

## §2.4. Способ одновременного контроля содержания серы и влажности в технологических продуктах флотационного обогащения золотосодержащих руд

Для одновременного определения содержания серы и влажности в сульфидных золотосодержащих рудах и технологических продуктах их переработки, исследуемые образцы упаковывались в контейнеры с объемом 1000 см<sup>3</sup> и измерялись спектры их гамма-излучения, возникающего в процессе облучения потоком нейтронов в описанной выше установке. На 2.5.1 рисунке приведен один ИЗ спектров образцов руды после гидрометаллургической переработки и полученный в виде кека. В спектре достаточно четко выделяются пики, принадлежащие гамма-излучению серы с энергией  $E_{\gamma}$ =840,3 кэВ и водороду с энергией Е =2223кэВ.

Одним из существенных достоинств метода НРА является возможность одновременного определения концентрации ряда элементов, т.е. одновременный многоэлементный анализ. Эта возможность метода нами продемонстрирована при разработке методики одновременного определения и влажности. Причем содержания серы влажность определяли ПО гамма-линии водорода (Е=2223кэВ). Вклад интенсивности водорода,

присутствующего в конструкционном материале установки, учитывается как постоянное фоновое излучение, которое определяется при измерении сухих образцов.



Рис.2.5.1. Гамма-спектр образца руд после гидрометаллургической переработки

Кассету, заполненную объектом исследования (влажная руда, технологический продукт гидрометаллургической переработки и готовый продукт процесса флотации), поместили в экспериментальную установку в положение для облучения потоком нейтронов. Возникающее при этом мгновенное гамма-излучение измеряли гамма-спектрометром в течение 20 минут и вычисляли площади аналитических пиков водорода и серы. В образцов спектрах всех достаточно четко выделяются пики, соответствующие гамма-квантам серы и водорода, которые позволили определить содержание этих элементов в исследованных образцах.

## §2.5. Исследование возможности применения сцинтилляционного NaI (Tl)–детектора для определения содержания серы и влажности в технологических продуктах

Учитывая, что для медленных нейтронов (менее 0,5 эВ) число захватов в единицу времени в 1 см<sup>3</sup> определяется из выражения:

#### $\Omega = N n v_0 \sigma_0$ ,

(где N -число ядер в 1 см<sup>3</sup> объеме, nV<sub>0</sub> - поток нейтронов,  $\sigma_0$  -сечение захвата нейтронов при энергии  $E_n = 0,025$  эВ), достигается наибольшая статистика, если взять исследуемый образец в большом объеме и обеспечить больший нейтронный поток. При разработке экспериментальной установки нами была учтена эта закономерность.

Плотность потока тепловых нейтронов на поверхности исследуемого образца составляет  $5 \times 10^3$  нейтр/см<sup>2</sup>сек. В прободержатель цилиндрической формы помещается образец весом от 1600 гр до 2400 гр в зависимости от плотности исследуемого образца. Во время нейтронно-радиационного анализа образец находился в центре установки, где была обеспечена оптимальная плотность потока тепловых нейтронов.

В результате измерения спектров гамма-излучения захвата нейтронов с помощью сцинтилляционного NaI(Tl)–детектора, получена эмпирическая зависимость площади пика линии с энергией 840,3 кэВ от концентрации серы в образцах. Для достоверности и правильности определения концентрации серы в неизвестных образцах проводили по 5 параллельных измерений каждого образца и сопоставляли результаты определений.

## §2.6. Экспрессный нейтронно-радиационный способ контроля технологического процесса переработки сульфидных золотосодержащих руд

По технологическому регламенту горно-металлургической промышленности основным технологическим параметром флотационного

обогащения сульфидных золотосодержащих руд является содержание серы на различных этапах флотации: начиная от подготовки исходной руды к переработке до получения готовой продукции флотационного обогащенияфлотоконцентратов и хвостов флотации. Для отделения золотосодержащих сульфидов (в основном, пирита и арсенопирита) от пустой породы и накопления их на различных этапах флотации, начиная от измельчения руды до получения готового продукта – флотоконцентрата, подбирают режимы по химическим реагентам. Поэтому требуется контролировать этот процесс по содержанию технологически важных элементов: серы, золота и влажности. Контроль процесса начинается с определения содержания серы в исходном сырье – руде. Следующими этапами контроля являются пенные продукты 1ой основной флотации, 2-ой флотации, готовый продукт флотационного процесса-флотоконцентрат, и технологические отходы флотационного производства – хвосты флотации. При этом необходимо контролировать содержание золота, серы и влажность во флотоконцентратах - конечном продукте флотационного процесса. Контроль технологического процесса сводится к оперативному установлению накопления сульфидов в ходе технологического процесса флотационного обогащения золотосодержащих руд. О степени накопления сульфидов в ходе процесса можно судить по содержанию серы, экспрессно определяемой нейтронно-радиационной методикой. А хвосты флотации анализируются для того, чтобы установить степень извлечения золота, которая также определяется по содержанию серы в хвостах флотации. Путём экспрессного определения технологически важного для этого процесса элемента – серы, оперативно контролируется весь технологический процесс флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд. Транспортабельная экспериментальная установка на базе радионуклидного (<sup>252</sup>Cf)-источника нейтронов, которая размещается в аппаратов флотационной цепочки переработки центре И методика экспрессного определения технологически важных элементов ПО спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата являются

основой данного способа контроля технологического процесса. Хвосты флотации, являются отвальными, и содержание золота в них должно быть не более 0,4 г/т и это контролируется по содержанию серы, которое не должно превышать 0,4%.

#### Выводы к главе 2

1. Создана экспериментальная установка на базе радионуклидного (Cf<sup>252</sup>)–источника нейтронов для прикладного исследования низкоэнергетической области мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов.

2. Оптимизирован нейтронный поток радионуклидного (Cf<sup>252</sup>)– источника нейтронов, выбраны и обоснованы наиболее эффективные конструкционные материалы и геометрия измерения гамма-спектров захвата нейтронов для используемого источника. Разработана комбинированная система защиты обслуживающего персонала от радиации.

3. Разработана методика нейтронно-радиационного определения содержания серы в золотосодержащих рудах и технологических продуктах их переработки.

4. Установлены ядерно-физические параметры для ряда промышленно ценных элементов и их пределы определения на основе экспериментальных данных при использовании разработанной экспериментальной установки по низкоэнергетическому гамма-излучению нейтронного захвата.

5. На основе транспортабельной экспериментальной установки на базе радионуклидного (Cf<sup>252</sup>)–источника нейтронов и методики экспрессного определения технологически важных для флотационного процесса элементов (сера, мышьяк и влажность) предложен экспрессный нейтроннорадиационный способ контроля технологического процесса флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд.

## ГЛАВА Ш. РАЗРАБОТКА НЕЙТРОННО-РАДИАЦИОННОГО СПОСОБА КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ В МЕДЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В настоящее время рений обнаружен в около 60 разновидностях минералов-носителей, с содержанием от  $1 \times 10^{-8}$  до 1,8 %, некоторые из них имеются в Узбекистане. Благодаря чрезвычайной близости геохимических свойств рения и молибдена, они являются постоянными спутниками, и значительная часть рения в земной коре встречается в виде примеси в молибдените [95]. Крупные месторождения молибденита есть в США, Армении, Чили, Казахстане, Узбекистане, Китае, Германии и Норвегии. При переработке руд медно-молибденовых месторождений нашей страны наблюдается достаточно высокая концентрация рения, делает что целесообразным его попутное извлечение.

Основными промышленными источниками получения рения во всем мире являются медно-молибденовые, медные, свинцовые и полиметаллические руды [96, 97, 98]. Самое эффективное и экономичное производство рения базируется на способах попутного извлечения рения при переработке этих руд [99, 100; с.23-24].

Малая распространенность редких и благородных металлов в земной коре обуславливает их дефицитность [101]. Добыча и извлечение их в ряде Поэтому особое случаев исключительно дороги. значение имеют высокоэффективные технологии извлечения драгоценных металлов (например, золота) и максимальное попутное их извлечение (например, рений) в ходе основного производственного процесса, одновременно решая проблемы технологических отходов утилизации промышленных предприятий Республики Узбекистан. При этом необходимо решать задачи контроля и управления этими процессами.

Основным источником рения в Республике Узбекистан являются медно и медно-молибденовые концентраты горно-металлургических комбинатов страны (Алмалыкский ГМК, Навоийский ГМК, УзКТЖМ и др.) из которых рений извлекается попутно с основной продукцией [102; с.68-71, 103, 104; с.82-85].

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, рений находит широкое применение в различных областях современной техники: электронике, электротехнике, нефтехимии, авиастроении и ракетостроении. В больших масштабах началось интенсивное использование этого элемента в нефтехимической промышленности, в качестве катализатора, что вызвало резкое увеличение спроса на этот металл во всем мире.

В ведущем процессе нефтепереработки – риформинге применяют платино-рениевые катализаторы, причем рений постепенно заменяет платину, который является чрезвычайно дорогим драгоценным металлом.

## § 3.1. Способ попутного извлечения перрената аммония из сернокислотных технологических отходов медеплавильного производства и проблема контроля этого процесса

Основными сырьевыми источниками получения рения в Узбекистане, как было отмечено, являются медно и медно-молибденовые концентраты, из которых рений извлекается попутно. В настоящее время применяется способ сорбционно-экстракционого извлечения рения ИЗ сернокислотных технологических растворов медеплавильного производства Алмалыкского горно-металлургического комбината [105; с.21-28, 106; с.281-283]. Сущность этого способа заключается в следующем. При гидрометаллургической переработке медно и медно-молибденовых концентратов после извлечения основного металла – меди, рений находится в сернокислотных растворах, которые являются технологическими отходами производства. Задача попутного извлечения рения решается экстракцией рения из сернокислых

растворов триалкиламином (ТАА), твердофазной реэкстракции рения аммиачной водой, подкислением раствора, экстракцией молибдена с помощью диэтилгексилортофосфорной кислотой (Ди-2-ЭГФК), получением чернового перрената аммония и электродиализной очисткой перрената аммония (NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>) от примесных элементов.

Наиболее перспективными методами извлечения рения из водных ионный обмен растворов являются И жидкостная экстракция. Анионообменные смолы эффективно сорбируют рений из слабокислых растворов, а из более концентрированных по серной кислоте растворов рений извлекают экстракцией раствором технического триалкиламина. Недостатками экстракционного метода в отличие от сорбции в варианте хроматографии анионообменной колоночной смолой является одностадийность и вследствие этого низкая эффективность извлечения. Кроме того, процесс экстракции менее технологичен и сопровождается загрязнением перерабатываемых растворов экстрагентом, как следствие его частичной растворимости в водных растворах, так и механического уноса в водную фазу. Использование экстракционного метода предусматривает жесткие требования в отношении соблюдения правил противопожарной безопасности, использовать т.к. приходится легковоспламеняющиеся органические разбавители, которые к тому же являются ещё и токсичными.

Вместе с тем, экстракционное разделение возможно проводить в варианте экстракционной хроматографии, где жидкий экстрагент закрепляется на твердом инертном носителе, что позволяет увеличить эффективность извлечения за счет многостадийности механизма разделения, исключает унос экстрагента и является более технологичным по сравнению с классической экстракцией.

Исходя из этого, применяемый способ извлечения рения сочетает сорбционное и экстракционное разделение в варианте экстракционной хроматографии.

Технологический процесс протекает следующим образом: процесс основной сорбции осуществляется в колонне, представляющей собой цилиндрический аппарат из полиэтилена с коническим днищем. Высота колонны составляет - 2,8 метра, а диаметр - 0,4 метра. В нижней и верхней части колонны расположены, соответственно, дренажная сетка и трубчатое дренажное устройство. Пространство в объеме 190 литров между дренажами заполнено сорбентом – поролас, обработанным триалкиламином (TAA). Сырьем для извлечения рения, в основном, является «закрепленная» промывная кислота сернокислотного цеха СК-3 медеплавильного завода Алмалыкского ГМК с содержанием серной кислоты - 10-20 г/л, рения – 5-20 мг/л, меди – 5-15 г/л, молибдена – 0,3-0,5 г/л, мышьяка – 5-7 г/л, цинка – 25-30 г/л, железа – 2-2,5 г/л.

Ренийсодержащий сернокислый раствор пропускается через колонку со скоростью 800 л/час. При этом рений из промывной кислоты избирательно поглощается зернами сорбента. Когда сорбент насыщается ионами рения, останавливается пропускание раствора. В медеплавильном производстве этот контроль осуществляется по входному и выходному (из колонны) анализу, который проводится классическим химическим методом анализа. Как показывает практика, полная обменная емкость используемого сорбента-экстрагента по рению составляет 40 г/кг. Насыщенный сорбент промывают водой и подают в колонну 10%-ный раствор аммиака. При этом рений вымывается из объема сорбента в аммиачный раствор и получается обогащенный рением десорбат, который содержит кроме рения с концентрацией 3-3,5 г/л, молибден с концентрацией 2,4-2,8 г/л, мышьяк – 0,5-0,6 г/л и медь – 1,3-1,5 г/л.

На следующем этапе десорбат подвергается очистке от молибдена и других примесных элементов путём удаления аммиака до значений pH= 7-8 и осаждением макроколичеств молибдена известью с концентрацией 5-8 г/л. После контакта с известью в течение 4-5 часов раствор подвергается фильтрации. Дальнейшую очистку раствора от молибдена и других

элементов осуществляют на другой колонне в три раза меньшей размерами по высоте и диаметру, которая заполняется пороласом, насыщенным Ди-2-ЭГФК.

С целью дальнейшего концентрирования рения, очищенный от примеси кислый раствор пропускают через сорбционную колонну как в предыдущем случае, но заполненную твердым экстрагентом, насыщенным ТАА с небольшой скоростью (40-50 л/час). Затем колонну промывают водой до рН=6 и десорбируют рений с помощью 10%-ной аммиачной воды, степень десорбции при этом достигает 80%. Содержание рения в десорбате составляет 25-30 г/л.

Десорбат подогревают до температуры 70-80<sup>о</sup>С для частичного удаления аммиака до pH=8-9 и охлаждают до комнатной температуры. Затем раствор фильтруется и проводится электродиализная очистка и кристаллизация рения. При описанной технологии практическое извлечение рения достигает до 95%. В конечном итоге получается перренат аммония марки AP-0. Данный способ попутного получения перрената аммония из технологических отходов медеплавильного производства запатентован ИЯФ АН РУз [103].

Сбросной сернокислый раствор медеплавильного производства пропускается через колонну, заполненную ТВЭКСом до полного насыщения. Полнота насыщения устанавливается по химическому анализу состава сбросного раствора при входе в колонну и при выходе из нее. При этом используют химические методы определения технологически важных для этого процесса элементов: Re, Cu, Mo, Fe, As. Именно здесь возникает необходимость использования оперативного И, желательно, контроля инструментального метода элементного состава, как В технологических растворах, так и сорбционной колонне.

Полная обменная емкость (ПОЕ) ТВЭКСа по рению из сбросных растворов медеплавильного производства АГМК составляет до 40 г/кг. Если учесть, что в основной сорбционной колонке находится 110 кг ТВЭКСа, то в

нем при полном насыщении в зависимости от «богатости» или «бедности» сбросных растворов по рению, может накопиться до 4,4 кг рения.

# § 3.2. Выбор точек в технологической цепочке для осуществления контроля технологически важных элементов и их обоснование

Как уже отмечалось, что технологический процесс попутного извлечения рения из сернокислых растворов медеплавильного производства АГМК можно условно делить на 4 этапа:

1. Избирательная сорбция рения и других технологически значимых элементов, присутствующих в сернокислых растворах на ионообменной смоле – экстрагенте:

2. Десорбция рения из ионообменной смолы – экстрагента, т.е. получение десорбата, обогащенного рением;

3. Отделение из ренийсодержащего раствора молибдена и других примесных элементов путём физико-химических воздействий;

4. Кристаллизация, сушка и получение готовой продукции – перрената аммония.

В зависимости от концентрации рения в сернокислых растворах производства происходит быстрый или длительный процесс насыщения ионообменной смолы - экстрагента рением. Путём входного (в сорбционную колонки) контроля элементного колонку) и выходного (ИЗ состава устанавливается полнота насыщения ионообменной смолы - экстрагента по рению. Эта точка является первой, где можно использовать ядернофизические методы элементного анализа с приборным оснащением. Путём отбора проб на разных степенях насыщения изучались возможности определения рения методом нейтронно-активационного анализа. Кроме этого в лабораторных условиях были собраны имитирующие сорбционную колонну, экспериментальные колонки и изучались принципиальные возможности дистанционного определения рения в сорбенте по спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата.

Хотя пределы определения нейтронно-радиационного анализа по рению не позволяют использовать его для анализа технологических растворов, но для дистанционного определения содержания рения непосредственно в сорбционной колонне при насыщении её рением, получены обнадёживающие результаты.

Второй точкой, где можно применять инструментальный метод - это продукты, полученные на следующем этапе технологического процесса – десорбции. Элементный состав десорбата, обогащенного рением и другими элементами, можно определить ядерно-физическими методами с высокой чувствительностью, путём отбора проб из десорбата.

Следующей точкой осуществления контроля элементного состава в цепочке технологической схемы извлечения рения является фильтрат - технологический раствор, отфильтрованный после осаждения основного количества молибдена. Содержание элементов в фильтрате обычно составляет: Re–2-3 г/л ; Mo – 0,05 –0,07 г/л; As – 0,01 –0,02г/л; Cu – 0,5–0,6г/л.

На последнем этапе необходимо проведение элементного анализа каждый раз: после кристаллизации, после сушки и после получения готовой продукции – перрената аммония.

§3.3 Ядерно-физические методики определения технологически важных элементов при получении перрената-аммония из сбросных технологических растворов в медеплавильном производстве.

Сбросные технологические растворы медеплавильного производства АГМК содержат рений 12-15 мг/л и другие примесные элементы: Мо=0,3-0,5 г/л; As=5-7 г/л ; Cu=5-10 г/л ; Zn=25-30г/л ; Fe=2-2,5 г/л ; F=5-8 г/л; Al=2-3 г/л; Ca=2,5-3 г/л; Ti=0,1-0,3 г/л.

На каждом этапе технологического процесса извлечения рения из сернокислых технологических растворов (отходов) необходимо производить контроль элементного состава. Используемые в настоящее время химические методы анализа являются длительными, трудоемкими и деструктивными, и не дают возможности оперативного воздействия на технологический процесс.

Сравнительные преимущества перед химическими, спектральными и физико-химическими методами определения элементного состава продуктов в ходе технологических процессов имеют ядерно-физические методы анализа [105]. Они обеспечивают высокую чувствительность и глубинность (благодаря проникающей способности нейтронов и гамма-излучения в веществе), дистанционность и экспрессность анализа, при этом позволяют создать устройства и приборы для автоматизированного контроля элементного состава и управления технологическим процессом.

Следовательно, необходимо разработать ядерно-физические способы элементного анализа, позволяющие осуществлять аналитический контроль процессов сорбции-десорбции рения и сопутствующих металлов, а также степень насыщения сорбентов в экспрессном режиме.

Исследования ряда специалистов показали перспективность использования ядерно-физических методов определения элементов в рудах и технологических продуктах в горно - металлургической промышленности [106-110].

В данной главе диссертации обсуждаются результаты работы, направленные на исследование и разработку методики определения технологически важных элементов в процессе попутного извлечения рения из технологических растворов медеплавильного производства с применением ядерно-физических методов. Ядерно-физические характеристики элементов, присутствующих в технологических растворах (Re, Mo, Cu, As, Fe, Zn и др.) приведены в таблице 3.3.1 применительно к нейтронно-активационному и нейтронно-радиационному методам анализа.

#### Таблица 3.3.1

#### Ядерно-физические характеристики технологически значимых

Элеме	Аналити-	Период	HAA.	<u>HPA.</u> (σI /A)
HT	ческий	полураспада	Аналити-	и аналитич.
	радионукли		ческая	гамма-линия
	Д		гамма-линия	
Re	<sup>186</sup> Re,	3,8 д	137 кэВ	(1,41); 316,5кэВ
Мо	<sup>99</sup> Mo ( <sup>99m</sup> Tc)	2,8 д	140 кэВ	(1,7); 778,3 кэВ
As	<sup>76</sup> As	26 ч	559 кэВ	(0,42); 472,2 кэВ
Fe	<sup>59</sup> Fe	44,5 д.	1099 кэВ	(0,34); 1725,3 кэВ
Cu	<sup>64</sup> Cu	12,7 ч	511 кэВ	(0,48); 608,9 кэВ
Zn	<sup>65</sup> Zn	244 д.	1115 кэВ	(0,37); 1077,4 кэВ

#### элементов

Природный рений состоит из двух изотопов-<sup>185</sup>Re (37,4%) и <sup>187</sup>Re (62,6%).

Исследуемые образцы технологических растворов отбирали из таких точек технологической цепочки сернокислотного цеха медеплавильного производства, контроль элементного состава в которых необходим для эффективного осуществления технологического процесса попутного извлечения рения из сернокислотных растворов.

По данным химического анализа технологические растворы содержат: Re – 10-20 мг/л; Mo - 0,2 –0,8 г/л; As – 3-7 г/л; Cu – 4-12 г/л; Zn – 20-30 г/л; Fe- 2-3,5 г/л; F – 4-8 г/л; Al – 2-5 г/л; Ca – 2-4 г/л; Ti – 0,1-0,3 г/л и другие элементы. Содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе составляет 12,8 г/л.

Исследуемые образцы: 1-исходный технологический раствор, 2раствор после сорбции, 3 – сорбент (твердый экстрагент) после насыщения основными металлами, 4 – десорбат, 5 –сорбент (твердый экстрагент) после десорбции, которые отбирали в ходе технологического процесса получения перрената аммония из сернокислых технологических растворов медеплавильного производства и 6 - готовый продукт – перренат аммония.

Образцы для нейтронно-активационного определения элементов по короткоживущим, среднеживущим и долгоживущим радионуклидам готовили и облучали в двух режимах. Для определения по короткоживущим радионуклидам, сухой остаток 200 мкл жидкого образца или 50 мг твердого образца вместе с эталонами облучали на нейтронном потоке 9-го сухого канала атомного реактора BBP-CM в течение 20-30 сек. После 30 минутной выдержки измеряли спектры гамма-излучения образцов. Таким образом, определяли содержание меди по <sup>64</sup>Cu. Высокое содержание меди и мышьяка (рис.3.3.1) не позволяет провести определение рения и цинка по их короткоживущим радионуклидам <sup>188</sup>Re ( $T_{1/2} = 16.8$  ч, 155 кэB) и <sup>69m</sup>Zn ( $T_{1/2} = 13.8$  ч, 439 кэB) в исходных растворах.



Рис. 3. 3.1. Гамма-спектр образца (облучение – 30 сек в сухом канале, выдержка – 30 мин., измерение – 300 сек.)

Поэтому определение содержания этих элементов проводили по их средне и долгоживущим радионуклидам <sup>186</sup>Re ( $T_{1/2} = 3,78$  дня) и <sup>65</sup>Zn ( $T_{1/2} = 244$  дня). Для этого сухой остаток 1 мл раствора или 150 мг твердого образца облучали в течение 3 часов. Через 3 дня после облучения определяли As, Au, Cd, Mo, Re (рис. 3.3.2) по среднеживущим радионуклидам. Для определения по долгоживущим радионуклидам образцы выдерживали еще в течение недели, после чего определяли железо и цинк.



Рис. 3.3.2. Гамма-спектр образца (облучение – 3 ч, выдержка – 3 дня, измерение – 600 сек.)

#### Методика анализа.

<u>Вариант-1</u> (для определения по короткоживущим радионуклидам). Аликвоту 200 мкл жидкого образца в полиэтиленовой лодочке упаривали под ИК-лампой. Твердые образцы высушивали при температуре 40°C и отбирали навеску 50 мг. Затем лодочку с сухим остатком и навеску твердого образца запаивали в полиэтиленовый пакетик и помещали в полиэтиленовый стаканчик для облучения.

Облучение образцов проводили в 9-ом сухом канале атомного реактора ВВР-СМ Института ядерной физики АН РУ с плотность потока нейтронов 1-3х10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>.c<sup>-1</sup>. Время облучения - 30 сек, время охлаждения - 30 мин, время измерения – 300 сек.

<u>Вариант 2</u> (для определения по средне и долгоживущим радионуклидам).

Аликвоту 1 мл жидкого образца в полиэтиленовой лодочке упаривали под ИК-лампой. Навеска твердых образцов составляла 150 мг. Лодочку с сухим остатком и навеску твердого образца запаивали в полиэтиленовый пакетик и заворачивали в алюминиевую фольгу. Облучение образцов проводили в стандартных алюминиевых контейнерах в вертикальном канале атомного реактора с плотность потока нейтронов 5х10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>.с<sup>-1</sup> в течение 3 часов. Время охлаждения для среднеживущих радионуклидов составляло 3 дня, а для долгоживущих радионуклидов 1 неделю. Время измерения гамма активности - 600 сек.

При этом в обеих вариантах облучение образцов проводили вместе с образцами сравнения, содержащими определяемые элементы с известным количеством.

Измерение гамма-активности облученных образцов проводили на гамма спектрометре, состоящем из германиевого детектора HPGe GC1518 (относительная эффективность -15%, разрешение для линии <sup>60</sup>Co 1332 кэВ – 1,8 кэВ), цифрового анализатора DSA 1000 и персонального компьютера с программным пакетом Genie 2000 для набора и обработки гамма спектров (Canberra Ind.Inc., США).

Медь определяли по реакции  ${}^{63}$ Cu(n, $\gamma$ ) ${}^{64}$ Cu. Период полураспада радиоактивного изотопа  ${}^{64}$ Cu равен T<sub>1/2</sub> = 12,7 час. Энергия аналитической  $\gamma$ -линии равна  $E_{\gamma} = 511$ кэВ и 1345 кэВ. Концентрация меди в реальных технологических отходах составляла 2-15 г\л.

Мышьяк определяли по реакции <sup>75</sup>As(n, $\gamma$ ) <sup>76</sup>As. Сечение этой реакции равно:  $\sigma = 5,4$  барн. Период полураспада радиоактивного изотопа <sup>76</sup>As составляет T<sub>1/2</sub> =1,1 дней. Аналитическая гамма-линия с энергией E = 657 кэВ. Концентрация мышьяка в реальных технологических растворах составляла: 3-7 г/л.

Железо определяли по реакции <sup>58</sup>Fe(n, $\gamma$ ) <sup>59</sup>Fe. Период полураспада радиоактивного железа <sup>59</sup>Fe равен T<sub>1/2</sub> = 45 дней. В качестве аналитической линии выбрана  $\gamma$  -линия с энергиями E = 1099,2 кэВ и E=1291,6 кэВ. Средняя концентрация железа в технологических отходах составляла: 2-2,5 г/л.

Молибден определяли по реакции <sup>98</sup>Мо(n, $\gamma$ ) <sup>99</sup>Мо. Период полураспада радиоактивного изотопа <sup>99</sup>Мо равен T<sub>1/2</sub> =2,75 дней. В качестве аналитической линии использовали  $\gamma$  – линии с энергиями E = 181 кэВ и E=739 кэВ. Средняя концентрация молибдена в технологических отходах и сорбенте составляла 0,3-0,5 г/л и 20-30 г/кг соответственно.

Главным ценным компонентом В этих растворах является сорбированный в ионообменной смоле-экстрагенте рений. Содержание рения в сернокислых растворах медеплавильного производства определяли по реакции <sup>185</sup>Re(n, $\gamma$ ) <sup>186</sup>Re. Сечение этой реакции равно  $\sigma = 100$  барн. Период полураспада радиоактивного изотопа <sup>186</sup>Re равен  $T_{1/2} = 3,78$  дней. Для определения рения-186 достаточно облучение образцов в течение 5 минут в тепловом канале реактора, чтобы вычислить площадь пика рения-186. В качестве аналитической линии использовали гамма-линию с энергией Е=137,2 кэВ. Средняя концентрация рения в сернокислых технологических растворах составляла: 12-15 мг/л. В ионообменной смоле-экстрагенте с момента сорбции до насыщения концентрация рения может быть в пределах от 10 мг/кг до 40 г/кг.

Таким образом, разработанные методики в принципе можно использовать для определения этих элементов в технологических продуктах. Однако, несмотря на хорошие результаты, разработанные нейтронно-

активационные методики определения технологически значимых элементов методом НАА имеют ограничения, связанные с далеким расстоянием ядерного реактора ИЯФ и медеплавильного производства АГМК, где требуется осуществлять контроль этих элементов. Поэтому, несмотря на высокую чувствительность и точность определения, этот метод не дает возможности обеспечивать главное требование производства – экспрессность анализа. Вместе с тем данный метод можно использовать для контроля правильности результатов анализа выполненных другими методами, так как благодаря высокой точности метод НАА часто используется в качестве арбитражного метода анализа.

В связи с этим, нами изучались возможности использования метода нейтронно-радиационного анализа, основанного на использовании спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов.

## 3.3.1 Методика нейтронно-радиационного анализа ренийсодержащих технологических продуктов медеплавильного производства

С применением нейтронно-радиационного анализа исследованы возможности определения рения И образцах других элементов В технологических растворов и насыщенного после сорбции твердого экстрагента (поролас + триалкиламин). Для этого был использован рабочий макет экспериментальной установки на базе маломощного радионуклидного калифорниевого (<sup>252</sup>Cf) – источника нейтронов с выходом нейтронов 4х10<sup>7</sup> нейтр/сек. Экспериментальная установка состоит ИЗ калифорниевого источника нейтронов, системы замедления, системы защиты от быстрых нейтронов и рассеянных гамма-квантов, исследуемого образца, детектора гамма-излучения и биологической защиты персонала.

Чтобы компенсировать сравнительно низкую плотность потока нейтронов от калифорниевого источника, исследуемый образец взяли в достаточно большом объеме, около 1кг. При радиационном захвате

нейтронов ядро рения испускает сложный спектр мгновенного гаммаизлучения со следующими энергиями: 207,8 кэВ; 214,7 кэВ; 290,7 кэВ; 316,5 кэВ; 5134,8 кэВ; 5348,7 кэВ; 5910,2 кэВ; 6079,5 кэВ; 6119,8 кэВ. Значение фактора чувствительности нейтронно-радиационного метода анализа по рению, определяем из выражения:

$$\Phi = \sigma I / A \tag{3.1}$$

где – σ-сечения захвата нейтронов; І-выход гамма-квантов на каждые 100 захватов нейтронов; А-атомный вес исследуемого вещества.

В случае применения в качестве аналитической гамма - линии рения с энергией 316,5 кэВ, фактор чувствительности будет составлять 1,41 отн.ед.

Расчеты, проведенные на основе экспериментальных данных. показывают, что содержание рения в этих образцах можно определять, если его содержание в образцах будут больше 0,3%. Из-за непрактичности растворов, были измерения жидких исследованы только твердые экстрагенты, насыщенные рением. Ренийсодержащий образец - твердый весом 1 кг поместили в экспериментальную установку на экстрагент позицию одновременного облучения тепловыми нейтронами и измерения мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов. Плотность потока тепловых нейтронов на поверхности образца составляла: 2x10<sup>4</sup> нейтр/см<sup>2</sup>сек. Измерительная система состояла ИЗ гамма-спектрометра С Ge(Li)-детектором и сцинтилляционным NaI(Tl)полупроводниковым детектором с размерами кристалла (80х90)мм. В качестве аналитического пика была использована гамма-линия с энергией 316,5кэВ. Хотя в этой области спектра наблюдается очень высокий гамма-фон, но пик рения можно выделить. Чувствительность относительно рения составляла – 120 имп./проц. за время измерения 20 мин.

Исследованы образцы сорбентов - экстрагентов при разных степенях насыщения рением в экспериментальной сорбционной колонке. Изучены

возможности нейтронно-радиационного определения рения в сорбенте при содержании рения в нем не менее 0,3 %.

§ 3.4. Исследование возможности применения нейтроннорадиационного анализа для контроля полноты насыщения сорбционных колонок рением при получении перрената-аммония из технологических отходов

Исходя из необходимости контроля полноты насыщения сорбционных колонок технологически важными элементами, проведено исследование возможности определения рения И других элементов В образцах насыщенного после сорбции технологических растворов и твердого экстрагента (поролас + триоктиламин, ТОА), с применением спектрометрии мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов. Для этого был собран экспериментальной установки рабочий макет (рис.3.4.1) на базе маломощного радионуклидного калифорниевого (<sup>252</sup>Cf) источника нейтронов с выходом нейтронов  $4x10^7$  нейтр/сек. Экспериментальная установка состоит из источника нейтронов-1, исследуемого образца-2, системы замедления – 3, системы защиты от быстрых нейтронов и рассеянных гамма-квантов – 4, сцинтилляционного NaI(Tl)-детектора - 5, системы отражения нейтронов - 6, комбинированной физической защиты персонала-7, 8.


Рис. 3.4.1. Экспериментальная установка для нейтроннорадиационного анализа

На рис.3.4.2 приведен экспериментально полученный график зависимости площади пика от содержания рения в сорбенте - экстрагенте.

Также исследованы варианты установки, где вместо исследуемого образца будет находиться сама сорбционная колонка насыщенная рением. Нами создан рабочий макет экспериментальной установки (рис.3.4.3), предназначенный для осуществления контроля полноты насыщения сорбционной колонки рением. В этом варианте сорбционная колонка как составляющая часть экспериментальной установки размещается в центре установки в вертикальном расположении.



Рис. 3.4.2. Зависимость площади пика от содержания рения

В моделированной сорбционной колонке, где произведен процесс сорбции непрерывно в течение 18 часов в лабораторных условиях были изучены возможности определения полноты насыщения рением по спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата.

В целях моделирования технологического процесса получения рения из сернокислотных отходов нами в лабораторных условиях был изготовлен лабораторный рабочий макет, который состоит из сорбционной колонки из стекла емкостью 2500 мл длиной 95 см и диаметром 12 см, закрепленной в лапке лабораторного штатива.

Сорбционную колонку заполняли ионообменными смолами в одном случае марки AB-17, а в другом случае ТВЭКС (твердый экстрагент, изготовленный из пороласа, насыщенного ТАА). После определенного процесса сорбции эту колонку разместили в экспериментальную установку нейтронно-радиационного анализа.



Рис. 3.4.3. Экспериментальная установка для определения полноты насыщения сорбционной колонки рением

В течение месяца при определенном отлаженном в ходе эксперимента режиме, через сорбционную колонку было пропущено 300 литров раствора сернокислых отходов, привезенных из медеплавильного производства.

В экспериментальных исследованиях обнаружены следующие элементы: молибден, мышьяк, кадмий, сурьма, олово и рений. Концентрация рения составляла 0,5%, видимо вследствие его низкой концентрации в технологическом растворе, а также низкой эффективности сорбента AB-17.

В качестве аналитических линий при рентгено-флюоресцентном методе использованы для определения Mo-17,4 кэВ; As- 10,5 кэВ; Cd-23,1 кэВ; Sb-26,3 кэВ; Sn-25,2 кэВ линии. За время измерения 5мин площади пиков для этих элементов составляли: Mo-1513 имп.; As-1959 имп.; Cd-162 имп.; Sb-3756 имп.; Sn-1183 имп.

Обнаруженная концентрация рения (0,5%) считается низкой по причине, что объем сернокислотного технологического раствора был мал. Было необходимо пропускать через сорбционную колонку намного большее количество раствора (более 1000 л), что связано с низкой концентрацией рения в исследованных технологических отходах. А также для достижения положительного результата по выделению рения из сернокислых отходов медеплавильного производства необходимо избрать наиболее эффективные сорбенты, например марки «пьюролайт А-100» или марки АН-82, или марки АМ-2Б.

При проведении эксперимента в лабораторных условиях нами отлажена скорость пропускания технологического раствора через колонку (10 мл/мин). Была достигнута хорошая степень очистки раствора от грубых (видимых) примесей, что наглядно видно при сравнении двух емкостей с растворами сернокислых отходов, до и после сорбции. В зависимости от концентрации рения в сернокислых растворах в производственных условиях медеплавильного завода происходит быстрый или длительный процесс насыщения ионообменной смолы - экстрагента рением.

В лабораторных условиях на экспериментальной установке с сорбционной колонкой изучались принципиальные возможности экспрессного (в течение 20 мин) определения рения в сорбенте по спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата. Для контроля содержания рения в ионообменной смоле при ее насыщении и в готовой продукции, т.е. перренате-аммония, можно использовать методику нейтронно-радиационного определения рения и других металлов.

# § 3.5. Экспрессный нейтронно-радиационный способ контроля технологического процесса получения перрената аммония в медеплавильном производстве

Технологический раствор, подлежащий переработке в целях извлечения рения, пропускается через колонку с определенной скоростью,

где осуществляется селективное извлечение ценного металла рения по сложной технологической схеме. При насыщении сорбционных колонок рением, останавливается подача ренийсодержащего технологического раствора и подключается режим десорбции.

Нейтронно-радиационный способ контроля этого процесса осуществляется следующим образом. Каждая технологическая цепочка, в которой идут технологические процессы отделения рения от сопутствующих элементов, осуществляется с использованием экспрессного анализа по мгновенному гамма-излучению захвата нейтронов.

Предел определения рения по данному способу составляет 0,3 % или 3 г/кг. При полном насыщении твердого экстрагента (ТВЭКС) содержание рения будет составлять 4,0 % или 40 г/кг, что, в принципе, возможно контролировать насыщаемость сорбционных колонн рением с помощью нейтронно-радиационного анализа с применением экспериментальной установки на базе радионуклидного <sup>252</sup>Cf-нейтронного источника с выходом 10<sup>8</sup> нейтронов в сек

#### Выводы по главе 3.

1.Разработана нейтронно-радиационная методика определения концентрации технологически важных элементов (рений, медь, молибден) в технологических растворах медеплавильного производства.

2.Собрана лабораторная установка на основе радионуклидного (Cf-252) источника нейтронов для экспрессного определения полноты насыщения сорбционной колонки рением в ходе технологического процесса сорбции без отбора проб.

3. Разработан экспрессный нейтронно-радиационный способ контроля технологического процесса попутного извлечения рения из сернокислотных растворов медеплавильного производства с использованием нейтронно-радиационного анализа.

# ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМБИНИРОВАНИЯ МЕТОДОВ НЕЙТРОННО-РАДИАЦИОННОГО (НРА) И НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА (НАА) ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ.

# §4.1. Экспериментальная установка для комбинирования методов нейтронно-радиационного анализа и нейтронно-активационного анализа

В целях исследования возможности сочетания двух методов: метода нейтронно-радиационного анализа и метода нейтронно-активационного анализа нами собрана экспериментальная установка на базе радионуклидного <sup>252</sup>Cf –источника нейтронов с выходом 4x10<sup>7</sup> нейтрон/сек. На рисунке 4.2.1 приводится схема экспериментальной установки, которая состоит из двух частей: А) Установка для спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата на основе радионуклидного <sup>252</sup>Cf – источника нейтронов; Б) Измерительный блок гамма-активности образцов.

Учитывая малую мощность применяемого источника нейтронов (4x10<sup>7</sup>н/c), геометрия измерения и конструкционные материалы установки выбраны таким образом, чтобы на исследуемом образце было наибольшее количество тепловых нейтронов с наименьшим вкладом быстрых нейтронов и рассеянных гамма-квантов.

Измерительная система состояла из полупроводникового Ge(Li) – детектора (7) с энергетическим разрешением 2,5 кэВ по гамма-линии <sup>60</sup>Co (1333кэВ) в сочетании с многоканальным анализатором импульсов.

Исследуемые образцы (8) (модельные смеси, сульфидные золотосодержащие, медьсодержащие и другие руды, технологические продукты их переработки) поочередно устанавливали в экспериментальную установку в позицию одновременного облучения потоком тепловых нейтронов и регистрации мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата. Плотность потока тепловых нейтронов на исследуемом образце составляла:  $\Phi = (1,5 \div 2,0) \ge 10^4$  н см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Вес исследуемого образца составлял 1200÷1400 граммов.



Рис. 4.2.1. Схема экспериментальной установки для сочетания нейтронно-радиационного и нейтронно-активационного методов анализа

Время одновременного облучения-измерения составляло от 30 до 60 минут. После измерения спектра мгновенного гамма-излучения исследуемый образец перенесли в измерительный блок, окруженный свинцовым экраном толщиной 5см, чтобы измерить спектр гамма-излучения остаточной активности. Измерение гамма - спектра проводилось с помощью полупроводникового Ge(Li)-детектора.

§4.2. Методика определения элементов при комбинировании методов НРА и НАА в образцах руд и технологических продуктах их переработки

На рисунке 4.3.1 приводится спектр мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата, образца технологического продукта переработки сульфидных руд за время измерения 30 минут. На рисунке 4.3.2. приводится гамма-спектр остаточной активности того же образца, после облучения тепловыми нейтронами в течение 60 минут в экспериментальной установке для нейтронно-радиационного анализа. Время измерения спектра гаммаизлучения остаточной активности образцов составляло 10 минут.



Рис. 4.3.1.Спектр мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата образца технологического продукта переработки сульфидных руд

Идентификация гамма-спектра наведенной активности показывает, что сравнительно интенсивные линии соответствует следующим изотопам: <sup>42</sup>K(1524,7 кэВ); <sup>46</sup>Sc(889,2 кэВ и 1120,5 кэВ); <sup>51</sup>Ti (928,5 кэВ); <sup>59</sup>Fe (1099,2 кэВ и 1291,6 кэВ); <sup>101</sup>Mo(1187 кэВ и 1357 кэВ); <sup>198</sup>Au (411 кэВ).

В спектре мгновенного гамма-излучения захвата нейронов видны наиболее благоприятные для количественного определения элементы, такие как: H(2223 кэB); S(840,3 кэB); Ti(1381,5 кэB и 1585,3 кэB); Cu(609 кэB)



Рис. 4.3.2. Гамма-спектр остаточной активности образца (время облучения 60 минут; время измерения 10минут)

Несмотря на малую мощность применяемого (калифорниевого) источника нейтронов, за время измерения спектра мгновенного гаммаизлучения захвата нейтронов (30÷60минут) в экспериментальной установке некоторые элементы успели активироваться, что позволило расширить возможности экспериментальной установки для определения технологически важных элементов, путём комбинирования двух методов элементного анализа.

Погрешность определения содержания элементов в обоих методах зависит от площади аналитических пиков и от уровня фона под ними. Фон в спектрах при измерении наведенной активности образцов технологических продуктов переработки сульфидных руд низкий, вследствие отсутствия рассеянных от конструкционных материалов гамма-квантов, которые возникают при взаимодействии потока нейтронов радионуклидного Cf-252 – источника с веществами.

По вопросу выбора ядерно-физического метода с использованием реакций с взаимодействием нейтронов, для экспрессного контроля элементного состава по короткоживущим радионуклидам, некоторыми авторами предложен следующий подход [30]: если судить по расчетам соотношения площадей аналитических пиков (S<sub>aa</sub>/S<sub>нра</sub>) в спектрах гаммаизлучения наведенной активности (активационный анализ) –S<sub>аа</sub> И мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов (нейтронно - радиационный анализ) - S<sub>нра</sub>, то в разных случаях выгодно использовать или первый или второй метод. Преимущество применения одного из методов можно определять из следующего фактора: если значение соотношения  $S_{aa}/S_{HDa} > 1$ , тогда нужно применять метод активационного анализа. Если значение соотношения S<sub>aa</sub>/ S<sub>нра</sub> <10<sup>-1</sup>, тогда нужно применять нейтронно-радиационный метод анализа. Например, для определения серы - <sup>37</sup>S (3103 кэВ) по активационному анализу и S(840,3 кэВ) по нейтронно-радиационному анализу, соотношение S<sub>aa</sub> /S<sub>нра</sub> = 8х10<sup>-5</sup>; для определения кадмия – <sup>117m</sup>Cd(1997,3 кэВ) по активационному анализу и Cd(558,3 кэВ) по нейтронно-радиационному анализу, соотношение  $S_{aa} / S_{Hpa} = 1.8 \times 10^{-6}$ . В этих случаях предпочтительно использование нейтронно-радиационного метода определения этих элементов.

Если значение соотношения  $S_{aa}/S_{hpa}$  в пределе от  $10^{-1}$  до 1, тогда метод выбирается исходя из поставленной задачи. Например, необходимо осуществлять контроль концентрации элемента в динамике (в ходе технологического процесса), где не может быть применен нейтронно-активационный метод, или элемент, концентрацию которого требуется контролировать, имеет параметры неподходящие для применения одного или другого метода.

Нами изучались возможности сочетания нейтронно-радиационного и нейтронно-активационного методов определения элементного состава в образцах сульфидных руд и технологических продуктах их переработки. В таблице 4.3.1 приводятся ядерно-физические характеристики и параметры определения некоторых технологически значимых элементов в образцах сульфидных продуктов ИХ переработки (исходные руд И руды, флотоконцентраты, хвосты флотации И др.) при комбинированном использовании двух методов анализа.

#### Таблица 4.3.1

Ядерно-физические характеристики и параметры определения некоторых технологически значимых элементов при комбинированном использовании методов НАА и НРА в образцах сульфидных руд и продуктов их переработки

Элементы	Нейтронно-		Нейтронно-активационный анализ			
	радиационный					
	анализ			<u>.</u>		-
	Энергия	Предел	Радио-	Период	Энергия	Предел
	гамма-	определ	нуклид	полурас	гамма-	опреде-
	линии,	ения, %		пада	линии	ления,
	кэВ				кэВ	%
Водород	2223,3	0,1	-	-	-	-
Сера	840,3	0,3	-	-	-	-
Калий	770,4	0,2	<sup>42</sup> K	12,36ч.	1524,7	2x10 <sup>-3</sup> %
Железо	1725,4	0,6	<sup>59</sup> Fe	45,6дн.	1099	3x10 <sup>-2</sup> %
Титан	1381,5	0,1	<sup>51</sup> Ti	5,8мин	928,5	5x10 <sup>-3</sup> %
Марганец	1747,0	0,4	<sup>56</sup> Mn	2,58ч.	846,8	3x10 <sup>-4</sup> %
Скандий	627,5;	0,3	<sup>46</sup> Sc	83,9дн.	889;	4x10 <sup>-6</sup> %
	554,5				1120	
Медь	609	0,3	<sup>64</sup> Cu	12,7ч.	511	3x10 <sup>-3</sup> %

Измерения проводились следующим образом: исследуемые образцы (сульфидные золотосодержащие, медьсодержащие и другие исходные руды и технологические продукты их переработки: флотоконцентраты разных этапов) весом 1,5кг разместили в установку на позицию одновременного облучения потоком тепловых нейтронов и регистрации мгновенного гаммаизлучения нейтронного захвата. Время измерения составляет 30÷60мин. После измерения спектра мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов, исследуемый образец устанавливается в блок для измерения гамма-спектра наведенной активности.

Учитывая малую мощность радионуклидного <sup>252</sup>Cf-источника нейтронов, применяемого в экспериментальной установке, с целью сочетания двух методов время одновременного облучения-измерения в первой части установки берется достаточно большое (до 1-2 часов). За это время в исследуемых образцах появляются радиоактивные нуклиды, гамма-спектр которых затем измеряется с помощью второй части экспериментальной установки.

#### Выводы к главе 4

1. Разработана комбинированная методика определения содержания технологически значимых элементов в производственных условиях путём сочетание нейтронно-радиационного и нейтронно-активационного методов анализа с использованием экспериментальной установки на основе радионуклидного <sup>252</sup>Cf – источника нейтронов.

2. Установлено, что комбинирование методов нейтроннорадиационного анализа и нейтронно-активационного анализа на базе существующей экспериментальной установки расширяет их аналитические возможности и позволяет дополнительно определить содержание нескольких элементов: железа, марганца, скандия, меди и др. в золотосодержащих и медьсодержащих рудах и технологических продуктах их переработки.

3. Для количественного анализа этих элементов рекомендуется в качестве эталона использовать стандартные образцы золотосодержащих руд, используемые в производстве Навоийского горно-металлургического комбината.

#### V. РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ГЛАВА И МЕТОДИЧЕСКИХ **OCHOB** ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ B ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ («ON-LINE») С ПОМОЩЬЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НЕЙТРОННОГО ЗАХВАТА

В промышленных предприятиях для управления технологическими процессами ставится задача контроля различных технических параметров в ходе технологического процесса, т.е. на потоке непрерывного и быстропротекающего процесса. Среди этих параметров важную роль играет элементный состав материалов, участвующих в данных технологических процессах.

Для контроля элементов со средней и тяжёлой атомной массой разработано множество ядерно-физических методик, где применяются нейтронно-активационный метод анализа, нейтронно-абсорбционный метод анализа, рентгенорадиометрический, рентгенофлюоресцентный и другие методы, имеющие достаточно высокие чувствительности определения ряда инструментальный экспрессный элементов. Однако И контроль концентрации легких элементов, таких как водород, азот, сера, натрий, магний, хлор, калий и другие, является сложной задачей и во многих отраслях промышленности до сих пор не решены задачи по созданию инструментальных экспрессных методик приборов И И для ИХ осуществления, позволяющих управлять И автоматизировать технологические процессы.

# §5.1. Изучение ядерно-физических параметров и возможности определения некоторых легких элементов (H, B, N, S)

Следует отметить, что для легких элементов метод спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата по своей физической сущности является почти единственным методом анализа в потоке, так как наиболее

распространенный рентгенофлуоресцентный метод не применим ДЛЯ решения этих задач. Кроме того, при облучении материалов, состоящих из долгоживущие легких элементов, не образуются радионуклиды. Действительно, как было указано выше, водород определяется по реакции <sup>1</sup>H(n, $\gamma$ )D, азот по реакции <sup>14</sup>N(n, $\gamma$ )<sup>15</sup>N, а сера <sup>32</sup>S(n, $\gamma$ )<sup>33</sup>S, т.е. продукты этих ядерных реакций не являются радиоактивными. Удобным элементом для определения нейтронно-радиационным методом также является бор (В). Он определяется интенсивности гамма-излучения изотопа  $^{7}\text{Li}^{*}$ . по  $^{10}B(n, \alpha)^{7}Li^{*}$ . образующегося в возбужденном состоянии по реакции Возбужденные ядра <sup>7</sup>Li практически мгновенно испускают гамма-кванты с энергией - 478 кэВ, по интенсивности которого определяют концентрацию бора. Сечение указанной реакции весьма большое (σ=759барн) И. следовательно, с весьма высокой чувствительностью можно определять концентрацию бора.

# 5.1.1. Методики определения концентрации водорода, азота и серы в сложных образцах

Водород является одним из элементов, содержание которого трудно определять химическими и химико-спектральными методами. В последние годы интенсивно развиваются ядерно-физические методы определения водорода в различных материалах [23]. Эти методы основаны на облучении исследуемого материала ядерными частицами и регистрации продуктов их взаимодействия с анализируемым элементом. При облучении материала, содержащего водород, в нейтронном поле происходят разные виды взаимодействия между нейтроном и водородом. В зависимости от энергии налетающих на водород нейтронов может происходить неупругое рассеяние -<sup>1</sup>H(n,n'  $\gamma$ )<sup>1</sup>H, упругое рассеяние - <sup>1</sup>H(n,n')<sup>1</sup>H, радиационный захват - <sup>1</sup>H(n, $\gamma$ )D. Основной ядерно-физический параметр взаимодействия - сечение этих процессов - меняется в зависимости от энергии нейтронов.

Вышеописанные и другие существующие методы определения водорода, по своей сложности, невозможно использовать для on-line определения водорода. При радиационном захвате тепловых нейтронов водородом по реакции <sup>1</sup>H(n, $\gamma$ )D испускается мгновенное (t  $\leq 10^{-13}$  сек) гамма-излучение с энергией 2223 кэВ. Сечение этой реакции  $\sigma(E) = 332$  мбарн. Выход гамма-квантов в этой реакции I<sub> $\gamma$ </sub> = 100%.

Получение тепловых нейтронов и оптимизация нейтронного потока радионуклидного источника, применяемого в устройстве для проведения экспериментов, имеет важное значение. Применяемый в нашей работе <sup>252</sup>Cf<sup>-</sup> источник нейтронов имеет небольшой выход нейтронов (2x10<sup>7</sup> нейтр/сек) и получение наибольшей плотности потока замедленных нейтронов с наименьшим вкладом быстрых нейтронов и рассеянных гамма-квантов на исследуемом образце было одной из главных проблем, которая успешно нами решена.

С использованием изготовленных модельных образцов с разными концентрациями водорода (влажности) установлена строгая прямая зависимость между количеством воды (влажности) и концентрацией водорода в этих образцах. Водород, присутствующий в конструкционных материалах экспериментальной установки, учитывался как постоянное фоновое излучение или аппаратурный пик в спектре. Для обеспечения требуемых пределов обнаружения водорода использовали большую навеску (1000 г) исследуемого образца.

Несмотря на небольшое значение сечения захвата нейтрона водородом ( $\sigma = 330$  мбарн), в связи с высоким выходом гамма-квантов ( $I_{\gamma} = 100$  %), значение фактора чувствительности, определяемого как S= $\sigma I_{\gamma}/A$ , для водорода имеет сравнительно высокий показатель - S = 16,5.

Исследуемые образцы изготавливали с содержанием влажности от 0,3 % до 30 %. На рис.5.1.1 приводится спектр гамма-излучения захвата нейтронов парафина, измеренный с помощью экспериментальной установки (детектор NaI (Tl) с размерами 40х40 мм). В спектре четко выделяется пик,

соответствующий двойному вылету аннигилляционных гамма – квантов, принадлежащий гамма-излучению водорода с энергией 2223 кэВ.





На рис.5.1.2 приводится график зависимости площади аналитического пика водорода с энергией  $E_{\gamma} = 2223$  кэВ от содержания влажности в модельных образцах за время измерения 15 мин.

Модельные образцы подготовили с учетом того, что основным мешающим фактором является присутствие элементов, имеющих гаммалинии близкие к гамма-линии водорода (2223 кэВ).

Площадь аналитического пика водорода посчитали по известной формуле:

$$N = \Sigma a_i - (n + 1/2)(a_{+n} + a_{-n})$$
(5.1.2)

где a<sub>i</sub> - сумма число импульсов начиная с канала - n до канала + n,

n - номер канала.



Рис. 5.1.2 Зависимость площади пика водорода от содержания влажности в образце.

Между известными концентрациями водорода (влажности) и площадью аналитического пика водорода получена эмпирическая зависимость.

Для нахождения концентрации искомого элемента в неизвестном образце использовали упрощенную формулу, связывающую концентрации элемента и интенсивность аналитического сигнала (площади пика) эталонного и исследуемого образцов:

$$C_{x} = C_{\Im T} \left( N_{\gamma}^{X} P_{\Im T} / N_{\gamma}^{\Im T} P_{x} \right) \left\{ \int_{v} \Phi_{\Im}(\mathbf{r}) \in_{\Im T}(E_{\gamma}, \mathbf{r}) dv \right\} / \left\{ \int_{v} \Phi_{x} \left( \mathbf{r} \right) \in_{x} (E_{\gamma}, \mathbf{r}) dv \right\}$$
(5.1.3)

где C<sub>x</sub> и C<sub>эт</sub> - концентрация искомого элемента в исследуемом и эталонном образце соответственно;

N<sub>γ</sub><sup>x</sup> и N<sub>γ</sub><sup>эт</sup> - площади аналитического пика в исследуемом и эталонном образце соответственно;

 $P_x$  и  $P_{_{3T}}$  - масса исследуемого и эталонного образца соответственно;

 $\Phi_{x}(\mathbf{r})$  и  $\Phi_{y_{T}}(\mathbf{r})$  - плотность потока тепловых нейтронов в точке **r** в исследуемом и эталонном образцах, соответственно;

 $\in_{x}(E_{\gamma}, r)$  и  $\in_{\Im r}(E_{\gamma}, r)$  - вероятности регистрации гамма-квантов с энергией  $E_{\gamma}$  рожденных в точке **r** в исследуемом и эталонном образцах, соответственно.

Так как, значения плотности потока  $\Phi$ , вероятности регистрации гаммаквантов  $\in (E_{\gamma})$ , объема для эталона и исследуемого образца одинаковы, формула (5.1.3) преобразуется к виду

$$C_{x} = C_{\text{\tiny 3T}}(N_{\gamma}^{x}/N_{\gamma}^{\text{\tiny 3T}}) (P_{\text{\tiny 3T}}/P_{x})$$
(5.1.4)

Для исследования возможности определения влажности (по содержанию водорода) в реальных пробах, мы изготовили образцы горных руд и технологических продуктов их переработки с добавлением в сухую пробу воды в определенных количествах. Объем кассеты для образца составлял V=850 см<sup>3</sup>. Получена эмпирическая зависимость площади пика водорода от концентрации воды (влажности) образцов. Для определения концентрации водорода в исследуемых образцах использовали подготовленные нами эталонные образцы с одинаковой матрицей. Концентрацию водорода в исследуемых образцах руды и технологических продуктах вычисляем по формуле (5.1.4). Путем параллельных измерений концентрации (5 образцов с известными концентрациями измеряли и вычисляли по 5 раз каждый) мы оценили воспроизводимости результатов определения концентрации водорода. Результаты измерения, вычисления и относительные погрешности определения приводятся в таблице 5.1.1.

Следует отметить, что мешающими элементами при определении водорода являются элементы, которые при захвате нейтронов испускают близкие по энергии гамма-кванты и гамма-линии, образующиеся в результате одинарного (s) и двойного (d) вылета аннигилляционных гаммаквантов присутствующих в образце элементов, например: Na ( $E_{\gamma} = 2242$ кэB)(s); Si ( $E_{\gamma} = 2272$  кэB)(s); S ( $E_{\gamma} = 2198$  кэB)(d); Fe( E = 2211 кэB)(s). Это влияние ограничивает предел определения водорода, он равен 0,3 %.

#### Таблица 5.1.1

#### Результаты сравнения нейтронно-радиационного метода

#### определения концентрации водорода с истинной концентрацией, и

N⁰	Истинная	Определено	Относительная
образца	концентрация, в %	экспериментально,	погрешность
		в %	определения, в %
1	0,33	0,4	21
2	0,74	0,6	19
3	2,11	1,8	15
4	2.41	2.7	12
5	2,89	3,2	11
6	3,56	3,9	10
7	5,27	5,7	8
8	5,59	5,2	7
9	8,61	8,2	6
10	10,27	10,8	5
11	12,23	11,8	5
12	12,32	12,9	5
13	13,54	12,9	5
14	13,68	14,3	5
15	14,76	15,3	4
16	15,25	15,8	4
17	15,34	15,9	4
18	16,65	16,0	4
19	18.21	18,7	3
20	18,76	19,4	3

относительные погрешности определения

Азот наиболее часто применяется в химической промышленности для изготовления удобрений, в частности селитры: аммиак NH<sub>3</sub>, аммиачная селитра - NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, хлорид аммония- NH<sub>4</sub> Cl<sub>4</sub>, сульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, калиевая - KNO<sub>3</sub>, кальциевая – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> селитра. Кроме этих соединений химические заводы Узбекистана широкомасштабно производят карбамид -

NH<sub>2</sub> CONH<sub>2</sub> и другие азотсодержащие соединения. Контроль концентрации азота необходим при производстве этих соединений и удобрений. Кроме этого, контроль концентрации нитратов в пищевых продуктах на сегодняшний день является одной из актуальных задач как медицины, так и экологии.

Ядерно-физические методы исследования по определению содержания азота приведены многими авторами. Однако нет готовых в промышленном варианте универсальных инструментальных методов для экспрессного контроля концентрации азота в ходе технологических процессов с участием азота, особенно неразрушающих и бесконтактных методов. Ядро азота при радиационном захвате нейтронов испускает сложный спектр гаммаизлучения. Сечение захвата тепловых нейтронов ядрами азота составляет:  $\sigma$ =75 мбарн. При захвате тепловых нейтронов ядро азота испускает мгновенные гамма-кванты с разными энергиями [30]: 1678,3 кэВ (9,5%); 1884,9кэВ (18,1%); 1999,8кэВ (3,9%); 2520,6кэВ (5,8%); 2831,1кэВ (2,4%); 3532,1кэВ (10,2%); 3677,8кэВ (16,2%); 4509,1кэВ (15,3%); 5269,4кэВ (31,2%); 5298,2кэВ (22,2%); 5533,4кэВ (18,9%); 5562,2кэВ (10,3%); 6322,4(18,1%); 7299,2кэВ (9,2%); 8310,3кэВ (3,6%); 9149,2кэВ (1,6%); 10829,0кэВ (13,8%).

Среди них наиболее благоприятной считается гамма-линия с энергией  $E_{\gamma} = 10829$  кэВ. Эта линия удобна тем, что в этой области энергий практически отсутствует гамма-линия других элементов. Однако имеются трудности, которые заключаются в том, что эффективность регистрации высокоэнергетических гамма-квантов гораздо ниже, чем регистрация низкоэнергетических гамма-квантов. В нашем случае, когда используется гамма-спектрометр со сцинтилляционным NaI(Tl)-детектором можно решить эти трудности увеличением времени измерения.

Для изучения возможности определения концентрации азота в сложных соединениях, мы изготовили многокомпонентные модельные смеси с известными концентрациями азота. Навеску образца взяли около 1000 грамм. Измерения проводились с помощью экспериментальной установки, которая

была использована для определения содержания водорода. В модельных образцах концентрация азота составляла от 0,5 % до 46,0%. Получена эмпирическая зависимость между площадью аналитического пика азота с энергией 10829 кэВ и концентрацией азота в исследованных образцах. На рис.5.1.3 приводится спектр гамма-излучения захвата нейтронов образца, NaI(Tl)азотсодержащего измеренного сцинтилляционным детектором.



Рис. 5.1.3. Спектр гамма-излучения захвата нейтронов азотсодержащего образца

На рис.5.1.4. приводится график зависимости площади аналитического пика от концентрации азота в модельных образцах за время измерения 20 мин.

Также приготовили образцы с известными концентрациями азота и определяли их концентрации относительно эталонного образца. Для вычисления концентрации использовали суммарное число импульсов в области энергии более 9 МэВ.



Рис. 5.1.4. Зависимость площади пика азота (N) от его концентрации (C)

Для оценки воспроизводимости результатов определения проводили параллельные измерения 5 образцов по 5 раз каждый, и результаты сравнивали с химическим методом анализа. В таблице 5.1.3. приводятся результаты измерения и относительные погрешности определения.

Таким же методом была исследована воспроизводимость результатов при определении серы, результаты которых приведены в таблице 5.1.4.

Таблица 5.1.3

погрешности определения по сравнению с химическим анализом				
No	Истинная	Определено	Относительная	
образца	концентрация, в %	экспериментально,	погрешность	
		в %	определения, в %	
1	0,84	1,0	19	
2	1,44	1,7	18	
3	2,17	1,8	17	
4	2.35	2.7	15	

Результаты определения содержания азота и относительные погрешности определения по сравнению с химическим анализом

5	2,78	3,2	15
6	3,49	3,9	12
7	5,22	5,7	9
8	5,65	5,2	8
9	8,69	8,1	7
10	10,33	10,8	5
11	12,23	11,8	5
12	12,78	12,2	5
13	13,57	12,9	5
14	13,64	14,3	5
15	14,73	15,3	4
16	15,24	15,8	4
17	15,65	15,9	4
18	16,65	16,0	4
19	18,12	18,8	4
20	18,49	19,3	4

## Таблица 5.1.4

### Результаты определения содержания серы нейтронно-

### радиационным методом и сравнение с химическим методом анализа

No	Истинная	Определено	Относительная
образца	концентрация, в %	экспериментально,	погрешность
		в %	определения, в %
1	0,45	0,55	22
2	0,81	0,66	18
3	1,39	1,6	15
4	2,45	2,8	14
5	2,84	3,2	13
6	3,52	3,9	11
7	5,23	5,8	10
8	5,67	5,2	8
9	8,69	8,1	7
10	10,19	10,8	6
11	12,41	11,8	5

12	12,32	12,9	5
13	13,52	12,9	5
14	13,64	14,3	5
15	14,69	15,3	4
16	15,23	15,8	4
17	15,32	15,9	4
18	16,62	16,0	4
19	18.13	18,8	4
20	18,66	19,4	4

# §5.2 Исследование возможности поточного анализа элементного состава по спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата

В оперативном контроле состава вещества ДЛЯ управления технологическими процессами нуждается и химическая промышленность. Ряд технологических процессов этой отрасли промышленности существует давно, в то же время кроме традиционных химических методов нет методов, особенно, инструментального оперативного контроля и мониторинга состава вещества в потоке. Существующие химические способы анализа не позволяют оперативно управлять технологическими процессами, оптимизацией их и эффективной утилизацией отходов производства. В связи с этим весьма перспективным является метод спектрометрии гамманейтронного излучения захвата. Выполнено ряд исследований, показывающих возможности метода в этой отрасли.

Учитывая потребности отрасли химической технологии, были проведены исследования возможности создания поточного анализатора некоторых элементов (в частности водорода, азота, калия и серы). Были разнообразные конструкции для выбора наиболее оптимального варианта геометрии анализатора.

Действительно, если облучению подвергается малый слой вещества, то справедливо следующее равенство:

$$dJ = \varepsilon N \sigma I_{\gamma} d\Phi, \qquad (5.2.1)$$

где dJ – интенсивность (или скорость счета) аналитической гаммалинии;

 $I_{\gamma}$  – выход гамма-квантов, соответствующих аналитической линии  $E_{\gamma}$ ;

*N* – число ядер элемента, подвергающихся облучению нейтронами;

σ – сечение радиационного захвата нейтрона;

 $\varepsilon$  – эффективность регистрации гамма-квантов с энергией  $E_{\gamma}$  (аналитических);  $d\Phi$  – плотность потока тепловых нейтронов падающих на образец.

Считаем, что в образце происходит изменение потока нейтронов по закону:

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-\sigma cx), \qquad (5.2.2)$$

где  $\Phi$  и  $\Phi_0$  – поток тепловых нейтронов, падающих на образец и прошедших через него, соответственно,

*х* – толщина образца,

с – концентрация элемента в образце.

Дифференцируя по *x*, из равенства (5.2.2) получаем

$$\frac{d\Phi}{dx} = -c\Phi_0\sigma\exp(-\sigma cx).$$
(5.2.3)

Тогда пренебрегая поглощенным гамма-излучениям в образце и учитывая, что

$$J_{\gamma} = \varepsilon N \Phi \sigma I_{\gamma}, \tag{5.2.4}$$

из равенства (5.2.3) получаем

$$J_{\gamma} = N \varepsilon \Phi \sigma I_{\gamma} \int_{0}^{x} c \Phi_{0} \exp(-\sigma cx) dx \qquad (5.2.5)$$

И

$$J_{\gamma} = N \varepsilon \sigma \Phi_0 [1 - \exp(-\sigma cx)]. \tag{5.2.6}$$

Для образца с *п*-компонентами

$$\Phi = \Phi_0 \left[ 1 - \exp\left(-\sum_{i=1}^n c_i \sigma_i x\right) \right].$$
(5.2.7)

Интенсивность (скорость счета) аналитической линии для *j*-го образца будет равна

$$J_{jj} = N_j \Phi_0 \varepsilon_j \sigma_j \left[ 1 - \exp\left(-\sum_{i=1}^n c_i \sigma_i x\right) \right].$$
(5.2.8)

Отношение скоростей счета импульсов, соответствующих *j*-му и *k*-му компонентам будет равно

$$\frac{J_{jj}}{J_{jk}} = \frac{N_j \varepsilon_j I_{jj} \sigma_j}{N_k \varepsilon_k I_{jk} \sigma_k}.$$
(5.2.9)

Так как известно, что

$$N = \frac{N_A m}{A}.$$
(5.2.10)

из равенств (5.2.9) и (5.2.10) получаем

$$\frac{J_{jj}}{J_{jk}} = \frac{\sigma_j m_j \varepsilon_j I_{jj} A^{-1}}{\sigma_k m_k \varepsilon_k I_{jk} A^{-1}}.$$
(5.11)

Таким образом, из равенства (5.11) видно, что для образца, содержащего несколько элементов, относительная спектральная интенсивность гаммаквантов пропорциональна фактору чувствительности (*σI*γ)/*A*.

Учитывая это и результаты наших исследований, нами была предложена схема поточного анализатора на базе <sup>252</sup>Cf- источника нейтронов с выходом 1х10<sup>8</sup> нейтр/с., облучающего нейтронами объем материала 10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>. Причем в качестве материала для стенок облучаемой части массопровода желательно выбрать материал, не содержащий водород, например, фторопласт-4.

Нами показано, что такой анализатор позволяет одновременно контролировать концентрацию H,S, N, K в технологических потоках.

#### 5.2.1. Принципиальная схема поточного анализатора

Результаты исследований, описанных в данном разделе, позволяют нам предложить принципиальную схему поточного анализатора, т.е. установки для on-line определения концентрации элементов (рис.5.5.1). Основные анализатора были размеры такого приведены при описании экспериментальной установки. Размеры устройства и биологическая защита поточного анализатора позволяют применять в нем калифорниевый источник (1) с выходом до  $10^8$  нейтр. с<sup>-1</sup>. Массопровод (7) анализатора должен быть изготовлен из материала, который не содержит водород, а его форма выбирается в зависимости от решаемой задачи (жидкость, сыпучие материалы, зерно и др.). Детектор гамма-квантов (9) выбирается также в зависимости от решаемых задач, например (NaI(Tl) или ППД.

Разработанный нами поточный анализатор («Устройство для определения элементного состава вещества» запатентовано, Патент РУз №IDR-04491 от 2001г.) позволяет решать многие задачи, связанные с on-line анализом химической, горнорудной промышленности, сельского хозяйства (оценка качества зерна по содержанию белка) и других отраслей науки и производства.



Рис. 5.5.1. Принципиальная схема поточного анализатора

# §5.3. Мешающие факторы при «on – line» определении водорода, азота и серы с помощью сцинтилляционного NaI (Tl) - детектора

on-line определении элементов на При технологических потоке процессов могут возникать факторы. следующие мешающие B быстропротекающем процессе может существенно меняться плотность, влажность (отношение Т/Ж) или матричный состав исследуемого вещества. Это приводит к большим ошибкам при определении концентрации элементов. Мешающими элементами при определении водорода могут быть: В ( $E_{\gamma} = 2295$  кэВ), Al ( $E_{\gamma} = 2282$  кэВ), Cr ( $E_{\gamma} = 2239$  кэВ), а также гамма-линии одинарного (s) и двойного (d) вылета аннигилляционных гамма-квантов от высокоэнергетических гамма-квантов ядер элементов, присутствующих в исследуемом образце (технологическом потоке) элементов. Например: Na  $(E_{\gamma} = 2753,9 \text{ кэВ} - 511 \text{ кэB} = 2242 \text{ кэB})$  (s); Si  $(E_{\gamma} = 2783 \text{ кэB} - 511 \text{ кэB} = 2272$ 136

кэВ);  $S(E_{\gamma} = 3219,8 \text{ кэВ} - 1022 \text{ кэB} = 2197,8 \text{ кэВ})$  (d); Fe ( $E_{\gamma} = 2721,9 - 511$ кэB = 2210,9 кэB) (s); Fe ( $E_{\gamma} = 3267,8 \text{ кэB} - 1022 \text{ кэB} = 2245,8 \text{ кэB}$  (d); Mg ( $E_{\gamma} = 3302 \text{ кэB} - 1022 \text{ кэB} = 2280 \text{ кэB})$  (d).

В технологических растворах, при высоком отношении вода : вещество, соответственно при высоком содержании водорода, увеличивается погрешность определения его концентрации. При определении азота мешающим фактором может быть сравнительно низкая эффективность регистрации очень высокоэнергетических гамма-квантов ( $E_{\gamma}$ =10829 кэВ), что требует увеличить время измерения. При определении содержания азота в породообразующих материалах может мешающее влияние оказать кремний Si ( $E_{\gamma}$ =10608 кэВ), который является сравнительно большим по содержанию элементом (например, в технологических продуктах при изготовлении цемента).

Мешающими элементами при определении концентрации серы могут быть следующие элементы. В случае использования В качестве аналитической гамма-линии в высокоэнергетической области S (E<sub>γ</sub> = 5421,9 кэВ (f),  $E_{\gamma} = 4911$  кэВ (s),  $E_{\gamma} = 4400$  кэВ (d), имеет влияние углерод с энергией 4945,4 кэВ. Как мы уже отметили, углерод входит в конструкционный материал экспериментальной установки и интенсивность этой линии постоянна, и её можно учесть при расчете площади аналитического пика серы. С учетом низкой разрешающей способности сцинтилляционного детектора по сравнению с полупроводниковым детектором примерно на порядок, перечень мешающих элементов может быть довольно широким (таблице 5.4.1).

В таблице 5.4.2. приводятся параметры мешающих элементов при использовании низкоэнергетической гамма-линии серы с энергией E=840,3кэB.

### Параметры мешающих элементов при определении серы по

N⁰	Элементы	Гамма-линии	Выход гамма-линий
1	Бор (В)	Еγ = 4444,1 кэВ	$I_{\gamma} = 65 \%$
2	Азот (N)	(Е <sub>γ</sub> = 4509 кэВ)	$I_{\gamma} = 15,3 \%$
3	Азот (N)	Е <sub>γ</sub> = 5269,36 кэВ	$I_{\gamma} = 31,2 \%$
4	Натрий (Na)	$E_{\gamma} = 5617,1$ кэВ	$I_{\gamma} = 4,6 \%$
5	Алюминий (Al)	$E_{\gamma} = 4260$ кэ $B$	$I_{\gamma} = 7,4 \%$
6	Алюминий (Al)	$E_{\gamma} = 4903$ кэ $B$	$I_{\gamma} = 3,3 \%$
7	Алюминий (Al)	Е <sub>γ</sub> = 5134,3 кэВ	$I_{\gamma} = 3,2 \%$
8	Алюминий (Al)	Е <sub>γ</sub> = 5410,9 кэВ	$I_{\gamma} = 1,9 \%$
9	Кремний (Si)	E = 4934 кэВ	$I_{\gamma} = 58 \%$
10	Кремний (Sp)	Е = 5107,1 кэВ	$I_{\gamma} = 3,5 \%$
11	Фосфор (Р)	E = 4672,6 кэВ	$I_{\gamma} = 12,2 \%$
12	Калий (К)	Е = 5380,8 кэВ	$I_{\gamma} = 9,3 \%$
13	Кальций (Са)	Е = 4418,7 кэВ	$I_{\gamma} = 15,7 \%$
14	Кальций (Са)	Е = 5515,7 кэВ	I = 2,6 %
15	Титан (Ti)	Е = 4881 кэВ	I = 3,7 %
16	Ванадий (V)	E = 5142,2 кэВ	I = 3,5 %
17	Марганец (Мп)	Е = 5015 кэВ	I = 6,12 %
18	Марганец (Мп)	Е = 5181,6 кэВ	I = 3,79 %
19	Цинк (Zn)	Е = 5473,6 кэВ	I = 3,8 %
20	Вольфрам (W)	Е = 5261,8 кэВ	I = 4,1 %

#### высокоэнергетическим гамма-линиям

### Таблица 5.4.2

# Параметры мешающих элементов при определении серы по

#### низкоэнергетической гамма-линии

N⁰	Элементы	Гамма-линии	Выход гамма-линий
1	Натрий (Na)	Е = 869 кэВ	I = 20 %
2	Ванадий (V)	Е = 845,95 кэВ	I = 4,2 %
3	Хром (Cr)	Е = 834,85кэВ	I = 45 %
4	Железо (Fe)	Е = 810,8 кэВ	I = 1,3 %
5	Никель (Ni)	Е = 878 кэВ	I = 4 %
6	Цинк (Zn)	Е = 834 кэВ	I = 2,6 %
7	Германий (Ge)	Е=867,8 кэВ	I= 12,1 %
8	Стронций (Sr)	Е = 850,6 кэВ	I = 22 %
9	Молибден (Мо)	Е = 849,9 кэВ	I = 13,3 %
10	Кадмий (Cd)	Е = 806 кэВ	I = 3,8 % (σ=2450барн)
11	Гадолиний (Gd)	Е = 897 кэВ	I = 2,9 % (σ=49000барн)
12	Эрбий (Er)	Е = 816,1 кэВ	I = 37 %
13	Эрбий (Er)	Е = 853,5 кэВ	I = 6,5 %

В связи с этим при измерении гамма излучения и расчете концентраций определяемых элементов необходимо учитывать влияние мешающих элементов, подбирать режимы измерения, контролировать концентрацию раствора, минимизируя содержание воды в растворе.

# §5.4. Способ определения концентрации смесей в сложных образцах без измерения массы или плотности и объема

Существующие способы анализа концентрации компонентов методом спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата требуют, наряду с интенсивностью характерного гамма-излучения, измерять массу пробы (исследуемого объекта) или его плотность и объем. Поэтому анализаторы, основанные на этих способах содержат дополнительные устройства для измерения толщины объекта (если это на транспортерной ленте), считая плотность или его массу постоянной. К тому же эти методы не позволяют определять концентрации легких элементов (H, N, S, и др.) и состоящих из них компонентов.

Для данных недостатков: расширение диапазона исключения анализируемых компонентов, снижение трудоемкости И повышения нейтронного оперативности методом спектрометрии гамма-излучения захвата использован следующий способ. Материал облучали медленными нейтронами, измеряли одновременно интенсивность характерного (аналитического) гамма-излучения каждого из компонентов смеси, в качестве эталона выбирали образец с известными концентрациями всех компонентов, измеряли относительные эффективности регистрации аналитического гаммаизлучения компонентов и их концентрацию ( $C_k$ ) вычисляли по формуле:

$$C_{k} = \left(\frac{M_{k}}{\Gamma_{k}\sigma_{k}I_{jk}}n_{k}\right) / \sum_{i=1}^{n} \frac{M_{i}\varepsilon_{ki}}{\Gamma_{i}\sigma_{i}I_{ji}}n_{i}, \qquad (5.3.1)$$

где  $n_i$  и  $n_k$  – число импульсов в единицу времени (скорость счета) гаммаизлучения *i*-го и *k*-го компонентов. *n* – число компонентов;

 $M_i$  и  $M_k$  – молекулярный вес *i*-го и *k*-го компонентов;

 $\Gamma_i$  и  $\Gamma_k$  – число атомов *i*-го и *k*-го элементов (аналитических элементов) в молекуле *i*-го и *k*-го компонентов,

 $\sigma_i$ ,  $I_{\gamma_i}$  и  $\sigma_k$ ,  $I_{\gamma_k}$  – сечение захвата нейтронов и выход гамма-квантов *i*-го и *k*-го компонентов,

 $\varepsilon_{ki}$  – относительная эффективность регистрации излучений *i*-го и *k*-го компонентов.

Данный способ реализован при определении компонентов смесей, состоящих из сернокислого аммония – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, азотнокислого аммония – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и воды – H<sub>2</sub>O. Образцы смесей облучали замедленными нейтронами калифорниевого источника, гамма спектр образующихся радионуклидов измеряли с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра с кристаллом NaI (Tl) с размерами 100×150мм.

Количество воды определяли по содержанию водорода, сернокислого аммония – по сере и азотнокислого аммония – по азоту.

На основе известных соотношений:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_k}, \varepsilon_i = \frac{n'_i}{n_i},$$
 (5.3.2)

И

$$n_i = \sigma_i t \frac{N_A}{N_i} m C_i \Gamma_i I_{\gamma_i}, \qquad (5.3.3)$$

где *n* и *n'* – число возникающих при облучении нейтронами гаммаквантов, другие обозначения те же самые, что и в (5.3.2).

Затем на основании химических формул компонентов были составлены формулы для вычисления концентрации компонентов:

$$C_s = \frac{N_s}{0,602N_H + 0,121N_s + 0,41N_N},$$
(5.3.4)

$$C_N = \frac{1,076 N_s - 0,875 N_s}{0,868 N_H + 0,176 N_s + 0,592 N_N},$$
(5.3.5)

где  $C_s$  и  $C_N$  – концентрации сернокислого аммония и азотнокислого аммония, соответственно;

*N<sub>H</sub>*, *N<sub>s</sub>* и *N<sub>N</sub>* – число импульсов, соответствующих гамма-излучению водорода, серы и азота.

Полученные результаты по времени проведения анализа (время анализа 10 мин.) и чувствительности удовлетворяют требованиям производства. Таким образом, с помощью данного способа можно контролировать концентрации компонентов смесей дистанционно, без непосредственного контакта с исследуемым объектом.

В ходе выполнения этих работ экспериментально были изучены закономерности распределения воды в почве с применением нейтроннорадиационного и нейтронно-активационных методов элементного анализа. Был изготовлен водный раствор медного купороса и хлористого натрия, чтобы концентрация этих элементов были в три раза больше относительно почвы опытных участков. Образцы почвы отобрали после 24 часа после орошения. Содержания меди и натрия, введенные в почву в виде водного раствора медного купороса и хлористого натрия, определяли по гаммаизлучению из реакции  ${}^{63}Cu(n,\gamma)$   ${}^{64}Cu$  и  ${}^{23}Na(n,\gamma)$   ${}^{24}Na$  и по их содержанию установили закономерность распределения воды в почве. Концентрация этих элементов обнаруженных в исследованных образцах почвы оказались прямо поглощенным пропорциональными водным растворам В почве. Аналитическими пиками при этом служили ү-линии 511кэВ и 1039кэв радиоизотопа <sup>64</sup>Cu (T<sub>1/2</sub>=12,7час) и 1368,6кэВ радиоизотопа <sup>24</sup>Na (T<sub>1/2</sub> =15час). Таким образом, разработана ядерно-физическая методика исследования закономерности распределения воды в активном слое почвы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук (DSc) на тему: «Экспрессные нейтронно-радиационные способы контроля процессов переработки золотосодержащих руд и ренийсодержащих технологических продуктов» получены следующие результаты:

1. Создана экспериментальная установка на основе радионуклидного <sup>252</sup>Cf нейтронов, источника выбраны оптимальная геометрия И конструкционные материалы установки, система замедления нейтронов высокой (3-:-15 МэВ) и промежуточной (0,5-:-3 МэВ) энергией и система фокусировки замедленных нейтронов, эффективно позволяющие оптимизировать поток нейтронов для применяемого источника, установлены режимы облучения образцов и измерения гамма - излучения, позволяющие расширить аналитические возможности метода нейтронно-радиационного анализа;

2. Показано, что применение спектрометрии мгновенного гаммаизлучения захвата нейтронов позволяет проводить оперативный аналитический контроль технологического процесса переработки сульфидных золотосодержащих руд.

3. Разработана методика экспрессного определения содержания серы и влажности в технологических продуктах флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд, с использованием спектрометрии низкоэнергетической области (E < 3 МэВ) мгновенного гамма-излучения захвата нейтронов, которая позволяет за 10 мин измерения достигать чувствительности по сере - 0,3% и по влажности - 0,2% при относительной погрешности не более 10%.

4. Разработан экспрессный нейтронно-радиационный способ контроля технологического процесса флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд, основанного на одновременном облучении исследуемого образца потоком замедленных нейтронов и спектрометрии

мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата ядрами серы с энергией 840,3 кэВ, которая образуется по реакции  ${}^{32}S(n,\gamma){}^{33}S$  и водорода с энергией 2223кэВ, образующиеся по реакции  ${}^{1}H(n,\gamma){}^{2}H$ , по эмпирической формуле вычисляется содержания серы и влажности, по значению которых контролируется технологический процесс.

5. Предложен способ "on-line" определения полноты насыщения сорбционных колонок рением при получении перрената аммония из технологических отходов медеплавильного производства по спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов. Предел определения содержания рения в технологических продуктах по аналитическому пику с энергией 316,5 кэВ, который образуется из ядерной реакции  $^{187}$ Re(n, $\gamma$ ) $^{188}$ Re при взаимодействии тепловых нейтронов с исследуемым образцом, за время измерения 15 мин составил 0,3%, при относительной погрешности не более 10%.

6. Разработана методика и создана экспериментальная установка для комбинированного использования методов нейтронно-радиационного и нейтронно-активационного анализа элементного состава, и этим путём расширен круг одновременно определяемых элементов в образцах руд и технологических продуктах. За 20 мин измерения предел определения нейтронно-радиационной методики анализа в рудах и технологических продуктах их переработки составляли: H-0,1%, S-0,3%, K-0,2%, Fe-0,4%, Ti-0,3%, Mn-0,2%, Sc-0,4%, Cu-0,2% с относительной погрешностью не более 10%. В этом режиме облучения потоком нейтронов в экспериментальной установке показаны возможности нейтронно-активационного определения содержания К, Ti, Mn, Cu;

7. Разработан способ определения концентрации компонентов сложных смесей на потоке без измерения массы или объема и плотности исследуемого вещества с использованием спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата. Способ реализован при определении компонентов смесей, состоящих из сернокислого аммония – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, азотнокислого аммония –

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и воды – H<sub>2</sub>O, а концентрация этих компонентов вычисляется по формуле, составленной эмпирическим путём.

8. Предложена принципиальная схема «on-line» анализатора элементного состава вещества на технологическом потоке по спектрометрии мгновенного гамма-излучения нейтронного захвата, создан экспериментальный вариант установки и разработана методика поточного определения легких элементов (H, S, N, K) в быстропротекающих процессах.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., профессору, Академику АН РУз Юлдашеву Б.С., д.т.н. Садикову И.И., д.ф.-м.н., проф. Ташметову М.Ю. за полезные консультации, за оказанную неоценимую помощь при подготовке диссертационной работы, а также коллективу ИЯФ АН РУз за оказанную помощь, при выполнении этих исследований и оформлении данной диссертационной работы.
## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санакулов К.С., Саломов Ф.И., Хасанов А.С. Все о золоте. – Ташкент: Turon zamin ziyo, 2017. – 456 с.

Толстов Е.А., Толстов Д.Е. Физико-химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в Кызылкумском регионе. – М.: Геоинформцентр, 2002. – 284 с.

3.Санакулов К.С., Сытенков В.Н., Шеметов П.А. Кучное выщелачивание золота из многоярусных штабелей. – Ташкент.: Фан, 2010.– 304 с.

4. Толстов Е.А., Мазуркевич А.П., Иноземцев С.Б., Латышев В.Е., Саттаров Г.С. Состояние, проблемы и перспективы использования ядернофизических методов анализа, опробования и сортировки в Навоийском горно-металлургическом комбинате. //Сборник научно-технических статей. Теория и практика разработки месторождения Мурунтау открытым способом. - Т.: ФАН, 1997. - С. 40-47.

 Меретуков М.А., Санакулов К.С., Зимин А.В., Арустамян М.А.
Золото: химия для металлургов и обогатителей. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2014. – 412 с.

6. Хабиров В.В. и др. Прогрессивные технологии добычи и переработки золотосодержащего сырья. - М.: «Недра», 1994. - 246с.

7. Ахмедов Н.А., Парамонов Ю.И. О металлах платиновой группы в золоторудных и золотосереброрудных месторождениях Узбекистана. //Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2005. -№2. (21). - С. 8-13.

8. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: учебник. В 2 кн. Кн. 1. – М.: МИСиС, Руда и Металлы, 2005.–432 с.

9. Иманакулов Б.И. Микробиологические методы извлечения мелкодисперсного золота из руд, отходов и обезвреживание сточных вод золотоизвлекающих предприятий Кыргыстана // Известия Национальной

Академии Наук Республики Кыргыстан. - Бишкек, 2010. -№ 1. - С. 7-8.

10. Седельникова Г.В. Биогеотехнология извлечения золота из нетрадиционного минерального сырья: Дис. ...докт.техн. наук. - М.: ЦНИГРИ, 1999.-327 с.

11.Петухов О.Ф., Санакулов К., Хасанов А.С., Мустакимов О.М. Окислительно-восстановительные процессы в металлургии. – Т.: «Истиклол нури», 2013. – 416 с.

12.Небера В.П., Железняк Н.Н., Соложенкин П.М. Переработка упорных руд и техногенных продуктов с применением микробиологических реагентов.//Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - М., 1998. - С.119-124.

13. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Уч.пос.2-е изд. - М.: ИНФРА-М, 2011. - 542 с.

14.Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. - 386 с.

15. Жуков А.Ф. и др. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. - М.: Химия, 2001. – 496 с.

16.Алов Н.В., Василенко И.А., Гольдштрах М.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. - М.: Academia, T2. 2010.- 410 с.

17. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. - М.: Наука, 1975. - 272 с.

18. Применение анализаторов МАЭС в промышленности //VII международный симпозиум 15-18 августа, сборник статей. – Новосибирск: Академгород, 2006. - 90 с.

19. Образцов А.И., Беленко А.П. Особенности геологического строения и методов оценки запасов месторождения Мурунтау //Сборник научнотехнических статей. Теория и практика разработки месторождения Мурунтау открытым способом. - Ташкент: ФАН, 1997. - С. 18-25. 20. Савельев И.В. Физика атомного ядра и элементарных частиц. – М.: Астрель, 2006. – 368 с.

21. Мейер В.А., Ваганов П.А., Пшеничный Г.А. Методы ядерной физики. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1998. - 376 с.

22.Kolotov V.P., Andriyanov A.Yu., Shilobreeva S.N., Korobkov V.I., Dogadkin N.N., Chapyzhnikov B.A., Tsipenyuk Yu.M.. Development of digital gamma-activation autoradiography for determination of platinum group elements inclusions in geological samples //J. Radioanal. Nucl. Chem. Изд-во: AKADEMIAI KIADO - 2007. - vol.271, №3. - p.671-678.

23. Атомная и ядерная физика. Учебное пособие. / Под редакцией Ландсберга Г.С. – Санкт-Петербург.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 656 с.

24.Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. –Нижний Новгород, 2012. -57с.

25. Соболев В.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. (Методическое пособие). - Изд-во Томский Политехнический Университет: Томск, 2014. - 18с.

26.Гутько В.И. Активационный анализ. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, -2008. – 74 с.

27. Гутько В.И., Хильманович А.М. Методы нейтронно-активационного анализа // Экологический вестник. - Минск, 2009. -№ 2(8). - С. 34-43.

28.Колотов В.П., Андриянов А.Ю., Догадкин Н.Н., Шилобреева С.Н., Чапыжников Б.А., Ципенюк Ю.М., Коробков В.И. Определение элементов платиновой группы и золота в силикатах методами гамма-активационной авторадиографии и инструментального гамма-активационного анализа //Журнал анлитической химии. – Москва, 2003. - Т.58, №9. – С. 987-991.

29. Стогов Ю.В. Основы нейтронной физики. – М.: МИФИ, 2008. –204с.

30. Гума В.И., Демидов А.М., Иванов В.А., Миллер В.В. Нейтроннорадиационный анализ. - М.: Энергоатомиздат, 1984.- 64 с.

31.Радиационный захват нейтронов. Справочник. -М.: Энергоатомиздат, 1986.- 248 с.

32. Власов Н.А. Нейтроны. -М.: Наука, 1971. - 552 с.

33. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика. – М.: Атомиздат, 2008. – 432 с.

34. Paul R.L., Lindstrom R.M. Prompt gamma-ray activation analysis: Fundamentals and applications // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. AKADEMIAI KIADO, -2000. - vol. 243, No 1. - pp. 181-189.

35. Rajput M.U., Ahmad M., Ahmad W. Prompt gamma neutron activation analysis of 316-L stainless steel // Journal of Radioanalitical and Nuclear Chemistry. AKADEMIAI KIADO, - 2000. -v. 243(3).- p. 719-722.

36. Molnar G., Belgya T., Dabolczi L. et. all. Neutron Capture gamma-ray spectroscopy. // J. Radioanal. and Nuclear Chem. AKADEMIAI KIADO, - 1997.-v. 215.-p.111-116.

37. Larsson L., et. all. In vivo analysis for nitrogen using a Cf course. // J.Radioanalitical and Nuclear Chem. AKADEMIAI KIADO, - 1987.- v. 114, No 1.- p. 181-185.

38. Isenhour T.L., Morrison G. H. Modulation technique for neutron capture gamma-ray measurements in activation analysis. // Analytical Chemistry, M.: Maik Nauka/Interperiodika Publishing, -1996.- vol. 38, No 2.- p.162-167.

39. Magara M., Yonerzawa C. Decomposition of prompt gamma-ray spectra including the Doppler-broadened peak for boron determination. // Nuclear Instruments in Physics Research, Section A., ELSEVIER Science Publishing Company, Inc.,- 1998.- v. 411 (1).- p. 130-136.

40. Fazekas B., Molnar G.L., Belgya T., Dabolczi L., Simontits A. Introdusing HYPERNET-PC for Automatic Analysis Complex Gamma-Ray Spectra // J.Radioanal.Nucl.Chem., AKADEMIAI KIADO, - 1997.- v.215.- p.271-275.

41. Kist A.A., Danilova E.A., Khusniddninova S.Kh., Mukhina A.V. Activation determination of the form of chlorine in water //Atomic Energy.-Moscow, 2010.- v. 109(6). – p. 428-430.

42. Isenhour T. L., Morrison G. H. Determination of boron by thermal neutron activation analysis using amodulation Technique. //Journal of Analytical

Chemistry.- M.: Maik Nauka/Interperiodika Publishing, 1996.- v. 38, No 2.- p. 167-169.

43. George Vourvopoulos and Phillip C. Womble. On-line surfer determination in coal with prompt gamma-neutron activation. // Nucl.Instrum. and Methods.-ELSEVIER Science Publishing Company, Inc., 1989.- v. 36, No 2.- p. 200-206.

44. Isenhour T.L., Morrison G. H. Modulation technique for neutron capture gamma-ray measurements in activation analysis. // Journal of Analytical Chemistry, M.: Maik Nauka/Interperiodika Publishing, - 1996.- vol. 38, No 2.- p.162-167.

45. Хатамов Ш., Жумамуратов T. А., Ибрагимов Б., Тиллаев анализ Нейтронный активационный почв И его использование В экологических исследованиях // Атомная Энергия. – Москва, 2000. - т.89(2). -C. 167-170.

46. Kerr S.A., Oliver R.A., Vittoz R. et. all. Elements concentration by neutron capture prompt gamma-ray spectroscopy. // J. Radioanal. and Nucl.Chem.-AKADEMIAI KIADO,1987.- v. 113, No 1.- p. 249-258.

47. Cohn S.H. The present state of "in vivo" neutron activation analysis in clinical diagnostic and theropy. // Atomic. Energy Rev. -1980.- v. 18, No 3.- p. 599-660.

48. McNeill K.G., Mernagh G.R., Geejeebhov K.N. a.e. In vivo determination of nitrogen in wasting disease. // Nuclear techniques in the life sciences.- Vienna (IAEA), 1979.- p. 799.

49. Ellis K.J., Varetsky D., Cohn S.H. A mobile prompt-gamma "in vivo" neutron activation facility. // Nuclear activation techniques in the life sciences.-Vienna (IAEA), 1979.- p. 739.

50. Seppo Ustalo, Tuula Lukander. On-line neutron capture gamma analysis with a Ge(Li) detector. // Nucl. Instrum. and Methods.- ELSEVIER Science Publishing Company, Inc., 1981.- v. 188, No 2.- p. 439-443.

51. Gokmen I.G., Gordan G.E., Aras N.K. Application of different activation analysis techniques for determination of trace elements in human blood. // J.Radioanalitical and Nuclear Chem. - AKADEMIAI KIADO, 1987.- v. 113, No 2.- p. 453-459.

52. Wen-Kang Chen, Chien Chung. In vivo and in vitro medical diagnoses of toxic cadmium Rats. // J. Radioanal. and Nuclear Chemistry.- AKADEMIAI KIADO ,1989.- v. 133, No 2.- p. 349-358.

53. Molnar G.L. Nuclear data for activation analysis // J. Radioan and Nuclear Chemistry.- AKADEMIAI KIADO, Budapest, 2000.- vol. 244, № 1.- p. 27-33.

54.Chien Chung and Liq-gi Yuan. Determination of Ca, Cl, N and P by in vivo activation using a Mobile Reactor Neutron Beam. // Journal Applied Radiation Isotopes. - ELSEVIER Science Publishing Company, Inc., 1988.- v. 39, No 9.- p. 977-979.

55. Хатамов Ш. Нейтронно-активационный анализ биогеохимических объектов при поисках золоторудных месторождений и оценке биогеохимической ситуации в Среднеазиатском регионе: Автореф. дис. .... док. тех. наук. – М.: ВНИИХТ, 1991. – 55 с.

56. Peisach M. Prompt nuclear analysis. //J. Radioanalytical Chemistry.-AKADEMIAI KIADO, 1981.- v.61. -p.243-271.

57. А.с. № 563057. Устройство для определения элементного состава вещества. / Ю.Ф. Барышев, В.И. Гума, Е.М. Кадисов и др.// Бюллетень Изобретений. -1986.- № 15. -С.34-36.

58. Kerr S.A., Prestwich W.W., Kennet T.J., e.a. The determination of boron in sedimentary rock by neutron irradiation and prompt gamma-ray spectrometry // J. Radioanalyt. Chemistry.-AKADEMIAI KIADO, 1980.- v.57, № 2.-p.525-533.

59. Kusminarto N.M., Nicolaeu G.C. 2-D Reconstruction of elemental distribution within sample using neutron capture prompt gamma-rays. // J.radional.and Nucl.Chem. - AKADEMIAI KIADO,1987.- v. 112.- p. 57-64.

60. Lindstrom R.M., Zeisler R., Rossbach M. Activation analysis opportunities using cold neutron beams. // J. Radioanalytical and Nuclear

Chemistry - AKADEMIAI KIADO, 1987. - v. 112, No 2.- p. 321-330.

61. Isenhour T.L., Morrison G.H. Modulation technique for neutron capture gamma-ray measurements in activation analysis. // Anal. Chem. - Maik Nauka/Interperiodika Publishing, 1996.- vol. 38, No 2.- p.162-167.

62. Zaghloul R., Gantner E., Mostafa M., Ache H.J. Prompt gamma-ray neutron activation analysis facility testing by Sm, Gd and ... determination in rock samples. // J.Radioanal.and Nucl.Chem.Art. - AKADEMIAI KIADO, 1987.- v. 109, No 2.- p. 309-319.

63. Larry G. Evanc, Jacob I. Trombka, Richard A. Livingston, Thomas H., Taylor Jr. Neutron-gamma-ray techniques for investigating the determination of historic buildings. // Nucl.Instrum. and Methods.- ELSEVIER Science Publishing Company, Inc., 1986. - v. A242, No 2.- p. 346-351.

64. Senftle F.E., Evans A.G., Duffey D., Wiggins P.F. Neutron Capture Gamma-ray Measurement Assemble Using Californium-252. // Nucl.Technology.-ELSEVIER Science Publishing Company, Inc.,- 1971.- v. 10.- p. 205-210.

65. Kusminarto N.M., Nicolaeu G.C. 2-D Reconstruction of elemental distribution within sample using neutron capture prompt gamma-rays. // J.Radional.and Nucl.Chem.- AKADEMIAI KIADO , 1987.- v. 112.- p. 57-64.

66. Anderson D.L., Tailay M.R., Loller W.H. et.all. Facilaty for nondestructive analysis for major and trace elements using neutron-capture gamma-ray spectrometry. // J.Radioanal.Chem. - AKADEMIAI KIADO, 1981.- v. 63, No 1.p. 97-119.

67. William D. Ehmann and Steven W. Yates. Nuclear and Radiochemical Analysis. // Anal.Chem. - Maik Nauka/Interperiodika Publishing, 1988.- v. 60, No 15.- p. 42R-62R.

68. Spychala M., Michaelis M., Fanger H. U. Promt gamma-ray neuron acta and sediment samplies. // J. Radional. and Nuclear Chem. - AKADEMIAI KIADO, 1987.- v.112, No 2.- p.331-335.

69. Smith J.R.H., Athwal S.S., Cettle D.R. and Mobelm C. Scott. On the in vivo measurement of mercury using neutron capture and X-ray fluorescence. //

Int. J. Appl. Radiat. Isot. - ELSEVIER Science Publishing Company, Inc., 1982.v. 33, No 1.- p. 557-561.

70. Bujdoco E. Prompt nuclear analysis. // J. Radioanal.Chem.- AKADEMIAI KIADO , 1982.- v. 74, No 14.- p. 197-232.

71. Duffey D., Wiggins P.F. Coal analysis with gamma rays from capture of <sup>252</sup>Cf neutrons – experimental equipment. Discus and results. // Nucl.Technol. – 1987. - v. 77, No 1. - p. 68-81.

72. Chung chien, Tseng tzu-Cheng. Nucl. In situ prompt gamma-ray activation analysis of water pollutants using a shallow <sup>252</sup>Cf-HPGe probe. // Nucl.Instrum. and Methods, Phys.Res. - ELSEVIER Science Publishing Company, Inc., 1988. - A267, No 1. - p. 223-230.

73. Shtan A.S. Развитие ядерных и физических методов элементного анализа вещественного состава в СССР // J. Radioanal. Chemistry. - AKADEMIAI KIADO, 1980. - v. 59, No 2. - p. 591-604.

74. Hassen A.M., Habib A., El-Kady A., Hamauda I. Use of Radioactive Capture Technique for multielement analysis of domestic Hematite are sample. // Radiochem.Radioanal. Letters.- AKADEMIAI KIADO, 1981.- v. 49, No 5.- p. 323-339.

75. Hanna A.G., Brugger R.M. and Glascook M.D. The prompt gamma neutron activation analysis facility of murr. // Nuclear Instrum. And Methods.-ELSEVIER Science Publishing Company, Inc., 1981.- v. 188, No 3.- p. 619-627.

76. Wilde H.R., Herzog W. On-line analysis of coal by neutron indicated gamma spectrometry. // J.Radioanal.Chemistry.- AKADEMIAI KIADO, 1982.- v. 71, No 2.- p. 253-264.

77.Алберов И.Д., Гегуев М.М., Касумов Ю.Н., Козырев Е.Н. Биогеотехнология золотосодержащих руд // Журнал: Горный информационно-аналитический бюллетень. -2018, № 6. -С.126-133.

78. Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов. Курс лекций. М.: МИСиС, 2003. -147 с.

79. Седельникова Г.В., Романчук А.И. Эффективные технологии извлечения золота из руд и концентратов // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. -М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2008.- с. 120-133.

80. Седельникова Г. В., Савари Е. Е., Кондратьева Т. Ф., Пивоварова Т. А., КаравайкоГ.И. Технология извлечения золота из упорных золотомышьяковых концентратов Албазинского месторождения с использованием бактерий // Горный журнал.- М.: АО «Руда и Металлы», 2005.- №1. –С. 67-73.

81. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. - М.: Наука, 1993.- 207 с.

82.Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2-х томах. -Иркутск: ОАО«Иргиредмет»,1999. Т.1. 343 с., Т.2. 433с.

83. Черных С.И., Рыбакова О.И., Лебедева Н.М., Жирнова Т.И. К вопросу изучения влияния ультразвука, магнитных полей и электрического тока на флотацию золота // Цветные металлы.- М.: АО «Руда и Металлы», 2003. - №6,. -С. 15.

84.Патент № SU 1763946. Способ определения влажности руды. / Ивашко В.Т., Невроцкий М.А., Реутская С.Г., Харкевич В.В. // Бюллетень изобретений.- 1992. - №35.

85. ГОСТ 13170 - 80. Метод определения содержания влаги. Межгосударственный стандарт. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999.- 12с.

86. Карпенко Н.В. Опробование и контроль качества продуктов обогащения руд. -М.: Недра, 1987.- С.167-168.

87. А.С.№ 4690513. Способ определения водопоглощения горных пород / Штумпф Г.Г., Ануфриев В.Е. - 15.12.1991.

88. А.С.№ 4761420/25. Установка для определения влагосодержания губчатых и волокнистых материалов /Сафин Р.Г., Лашков В.А., Фатхуллин А.М. - 23.04.1992.

153

89. ГОСТ 14657.10-96. Боксит. Метод определения влаги.

90. Knauer J.B., Martin R.C. Californium – 252. Production and neutron source fabrication. - Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands, 1997. - p.64-73.

91. J.G. Wierz Bicki (ed.), californium – 252. Isotope for 21 st. Center Radiotherapy, 7-24. -Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands, 1997. - p.32-42.

92. А.С. № 1485798. Устройство для определения элементного состава вещества /Арипов Г.А., Курбанов Б.И. - 8.02.1989г.

93. Юз Д. Нейтронные эффективные сечения. -М.: ИЛ, 1959.- 254с.

94. Казачковский О.Д. Оптимизация нейтронных пучков. М.: Атомиздат, 1965, 223с.

95. Аналитическая химия редких металлов. -М.: «Наука», 1985.- 210с.

96. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. - М.: Наука, 1973.- С. 423-426.

97. Металлургия рения. Сборник научных трудов.- М.: Наука, 1970.-265с.

98.Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов.- М.: «Металлургия», 1980.- 328с.

99. Рений. Сб. трудов 2-го Всесоюзного совещания по проблеме рения. – М.: «Наука», 1964. - 260с.

100. Лукумская Г.А., Мавлянов К.А., Халматов М.М., Санакулов К.С., Мащенко О.Д. Переработка тонких конвертерных пылей медеплавильного завода ОАО «Алмалыкский ГМК» // Горный вестник Узбекистана.- Навои, 2006.- № 24.- С.23-24.

101.Рений. Химия, технология, анализ // Труды IV Всесоюзного совещания по проблеме рения. –М.: «Наука», 1976.- 203с.

102. Худайберганов У., Исмаилов Н.П., Ходиев Ю., Абдиев О.Н. Исследование сорбции рения с применением сильноосновных анионитов из кислых и аммиачных растворов // Иваново: «Химия и химическая технология», 2006.- №2.- С. 68-71.

103. Патент РУз. № ІАР 03313. Способ получения перрената аммония. /Кист А.А., Саттаров Г.С., Курбанов Б.И. и др. - 28.02.2007г.

104. Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Гапурова О.У., Кист А.А., Барсукова Е.Г. Применение ядерно-физических методов для определения рения и других элементов в технологических продуктах медеплавильного производства //Научно-технический журнал «Горный Вестник Узбекистана».- Навои, 2007.- № 28 (Вып.1).- С.82-85.

105. Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Гапурова О.У. Ядерно-физические методы контроля технологически значимых элементов при получении перрената аммония из промышленных отходов. // Препринт ИЯФ АН РУ. - Ташкент, 2007.- № Р-3-677.- 28с.

106. Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Кист А.А., Гапурова О.У. Применение ядерно-физических методов для определения ценных элементов в технологических продуктах медеплавильного производства // Узбекский физический журнал. – Ташкент, «Фан», 2007.-№ 4.- С.281-283.

107. Курбанов Б.И., Кист А.А., Курбанова Н.Б. Исследование возможности нейтронно-радиационной методики определения содержания азота в зерне и зерновых продуктах. // Узбекский физический журнал. – Ташкент,»Фан», 2017. - т.19, № 5.- С. 51-55.

108. Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Зиновьев В.Г. Определение содержания азота и бора методом спектрометрии гамма-излучения захвата нейтронов.// Горный Вестник Узбекистана.- Навои, 2007.- вып.1, №28.- С.102-104.

109. Бакиев С.А. Теоретические и методологические вопросы использования радионуклидных источников нейтронов в ядерной аналитике. Часть І. Узбекский физический журнал. 1997. №1, – С. 69-79.

110. Бакиев С.А. Теоретические и методологические вопросы использования радионуклидных источников нейтронов в ядерной аналитике. Часть II. //Узбекский физический журнал. –Ташкент,1997. -№2. – С. 57-63.

155

# СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

ЯФМА - Ядерно-физические методы анализа

НРА- Нейтронно-радиационный анализ

НАА - Нейтронно-активационный анализ

РФА – Рентгенофлуоресцентный анализ

ИНАА - Инструментальный нейтронно-активационный анализ

ВВР - СМ ИЯФ АН РУз - Водно-водяной реактор ИЯФ АН РУз

ОИЯИ - Объединенный институт ядерных исследований

НГМК - Навоийский горно-металлургический комбинат

АГМК – Алмалыкский горно-металлургический комбинат

ГМЗ-1,2,3 - гидрометаллургические заводы №1, №2, №3

ТВЭКС- Твердый экстрагент

ТАА - Триалкиламин

РН - радионуклиды

СО - Стандартный образец

НРБ - Нормы радиационной безопасности

СК - сорбционная колонка

ППД- Полупроводниковый детектор

Ди-2-ЭГФК - Диэтилгексилортофосфорная кислота

ПОЕ- Полная объемная емкость

Te



АКТ

04.10.18 n. Nº 1837 Navoiv shahri

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Курбанова Бахтияра Ибрагимовича,

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук (DSc) по специальности 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Комиссия в составе: председатель – главный инженер ЦНИЛ – Музафаров А.М., заместитель главного инженера РУ «ГМЗ-1» - Чулиев Ф.Г. и начальник аналитической лаборатории ЦНИЛ - Серова Е.С. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Нейтронно-радиационные способы контроля процессов переработки сульфидных золотосодержащих руд и ренийсодержащих технологических продуктов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук (DSc). использованы в качестве разработанной методики и экспериментальной установки для контроля содержания технологически важных элементов при переработке сульфидных золотосодержащих руд в ЦНИЛ и опытном цехе №1 РУ «ГМЗ-1» НГМК.

Разработанная методика и установка для экспрессного определения концентрации технологически важных элементов в технологическом процессе флотационного обогащения сульфидных золотосодержащих руд позволяет оперативно установить степень «богатости» руд по сульфидным минералам, управлять технологическим процессом, уменьшает потери ценного металла (золота) в хвосты производства и сократить производственные затраты (химические реагенты, электроэнергия, трудозатраты и т.д.) на переработку сульфидных золотосодержащих руд.

Результаты внедрялись при совместном с НГМК выполнении НИР по хоздоговорным работам и прикладным темам ГНТП: А-13-084. «Разработка способов определения содержания элементов методом спектрометрии гамма-излучения нейтронного захвата». (2006–2008гг.) и опубликованы в журнале «Горный вестник Узбекистана» 2004, №17, стр.37-39: Арипов Г.А., Курбанов Б.И., Абдуллаев Ж.М., Саттаров Г.С. Метод контроля элементного состава золотосодержащих руд и продуктов их переработки.

Председатель комиссии: Члены комиссии:

А.М. Музафаров Ф.Г. Чулиев Е.С. Серова

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI

Akad. Yahyo G'ulomov ko'chasi, 70 Toshkent, 100047, O'zbekiston Tel.: (+998 71) 2336847, 2335967 Faks: (+998 71) 2337482, 2335844 E-mail: academy@academy.uz



#### UZBEKISTAN ACADEMY OF SCIENCES

70, acad. Yahyo Gulomov str. Tashkent, 100047, Uzbekistan Phone: (+998 71) 2336847, 2335967 Fax: (+998 71) 2337482, 2335844 E-mail: academy@academy.uz

05.07.2013 No 2/1255-1873

В Научный совет DSc.27.06.2017.FM/T.33.01 по присуждению ученых степеней при Институте ядерной физики, Астрономическом институте и Национальном университете Узбекистана

#### СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

Академия наук Республики Узбекистан подтверждает практическое применение результатов диссертационной работы Курбанова Б.И. на тему «Экспрессный нейтроннорадиационный контроль процессов переработки золотосодержащих руд и ренийсодержащих технологических продуктов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук, были использованы в рамках прикладных проектов: ФА-Ф14-Ф068 «Создания научно-технической базы для развития метода нейтрон-захватной терапии на реакторе BBP-CM ИЯФ АН РУз» (2009-2011гг.) и А-4.056 «Применение нейтронно-активационного анализа для разработки высокоэффективных способов извлечения благородных и редких металлов из бедных руд и отходов» (2006-2008гг.).

В частности, разработанные методики и экспериментальные результаты по оптимизации нейтронных потоков были использованы для конструирования экспериментальной установки для метода нейтрон-захватной терапии на реакторе BBP-CM ИЯФ АН РУз. Использование этих методик и полученных результатов позволило найти оптимальные параметры экспериментальной установки для нейтрон-захватной терапии.

Разработанная методика комбинированного использования двух методов: нейтроннорадиационного анализа и нейтронно-активационного анализа были использованы для разработки высокоэффективных способов извлечения благородных и редких металлов из бедных руд и производственных отходов, горно-металлургических предприятий. Использование этой методики позволило увеличить количество одновременно определяемых элементов в рудах и технологических отходах промышленности.

Б.И.Курбанов не является исполнителем данных проектов.

Справка о внедрении дана для представления в Научный совет DSc.27.06.2017.FM/T.33.01 по присуждению ученых степеней.

Приложение:

1. Копия письма Института ядерной физики АН РУз – 1 стр.

Вице-президент

С.З. Мирзаев