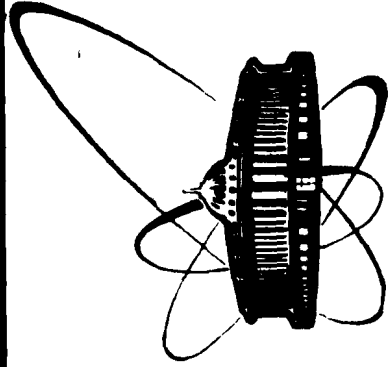


89-137



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

Г 987

18-89-137

Ш.Гэрбиш, А.М.Кучер, М.Леонард, Ю.Г.Тегерев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ  
В УГЛЯХ

Направлено в журнал "Isotopopraxis"

1989

Как указывается в работе /1/, в настоящее время уголь рассматривается в качестве одного из важных геологических объектов, при переработке которых должны извлекаться сопутствующие полезные ископаемые и ценные компоненты. К таким ценным компонентам, содержащимся в углях в количествах, при которых извлечение может быть выгодным, относятся целый ряд элементов, в частности, ванадий. Необходимость определения ванадия в углях связана даже с решением двух взаимосвязанных задач: устранение вредного влияния его соединений и изыскание путей полезного использования /2/. В работах /3,4/ проблема многоэлементного анализа углей решалась с помощью различных ядерно-физических методов. Например, с помощью нейтронно-активационного анализа (НАА) определялось /4/ содержание таких элементов, как золото, уран, торий и ряд других. Ванадий также является элементом, удобным методом определения которого может быть НАА. Но в отличие от вышеуказанных его анализ осуществляется путем регистрации излучения довольно короткоживущего ( $T_{1/2} = 3,75$  м) изотопа. Это требует несомненно отличной методики проведения облучения и измерения. Для достижения наиболее низкого порога обнаружения ванадия при ограниченной мощности источника облучения мы воспользовались циклическим методом анализа.

Физическая сущность этого метода заключается в последовательном периодическом облучении исследуемого образца и измерении его начальной активности. Впервые этот метод предложен в 1966 году Р.Л.Кодвеллом и др. /5/. Дальнейшее развитие метода подробно описано в обзорном докладе /6/.

Зарегистрированное детектором суммарное число отсчетов  $D_{ci}$ , относящееся к определенному элементу  $i$ , может быть рассчитано по следующей формуле /6/:

$$D_{ci} = D_{1i} \left[ \frac{n}{1 - e^{-\lambda_i T}} - \frac{e^{-\lambda_i T} (1 - e^{-n\lambda_i T})}{(1 - e^{-\lambda_i T})^2} \right], \quad (1)$$

где  $n$  - число циклов,  $D_{1i}$  - число отсчетов, зарегистрированное детектором после первого цикла,

$$D_{1i} = \frac{N_i \cdot \Phi \cdot \beta_i \cdot \epsilon}{\lambda_i} \cdot (1 - e^{-\lambda_i t_0}) \cdot e^{-\lambda_i t_0} \cdot \lambda_i \cdot (1 - e^{-\lambda_i t_{изм}}),$$

а  $N_i$  - число ядер в образце,  $\Phi$  - поток облучаемых частиц на единицу площади и времени,  $\beta_i$  - сечение реакции,  $\epsilon$  - эффективность регистрации,  $\lambda_i$  - постоянная распада,  $T$  - период цикла,

ОБЪЕДИНЕННЫЕ ИНСТИТУТЫ  
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

БИБЛИОТЕКА

$t \geq t_{\text{обл.}} + t_{\text{охл.}} + t_{\text{изм.}}$  •  $t_{\text{обл.}}$  •  $t_{\text{охл.}}$  •  $t_{\text{изм.}}$  - время облучения, охлаждения и измерения.

Анализируя формулу (1), можно видеть, что, увеличивая число циклов  $n$ , можно существенно увеличить число отсчетов  $D_{c,i}$ , несущих информацию о содержании определяемого элемента. Однако при проведении циклического анализа реальных образцов одновременно с увеличением полезной информации будет увеличиваться и фон  $D_{c,i}$  от мешающих элементов  $j$ . Для достижения наиболее низкого предела обнаружения определяемого элемента необходимо минимизировать выражение  $L_{D1} = \sqrt{D_{c,j} / D_{c,i}}$  как по числу, так и по длительности времени облучения, охлаждения и измерения.

Как следует из данных/6/, минимум достигается при  $t_{\text{обл.}} = t_{\text{изм.}} = T_{1/2}$ . Учитывая, что при НАА углей не наблюдается существенно более короткоживущих, по сравнению с  $^{52}\text{V}$ , мешающих элементов, минимум будет достигаться при  $t_{\text{охл.}} = 0$ .

Для выбора оптимального числа циклов надо иметь более конкретные данные о составе мешающих элементов. Предварительную информацию об их составе мы взяли из результатов исследования углей авторами работы/7/, откуда следует, что основными мешающими изотопами при НАА ванадия являются  $^{28}\text{Al}$  ( $T_{1/2} = 2,31 \text{ м}$ ),  $^{38}\text{Cl}$  ( $T_{1/2} = 37,2 \text{ м}$ ) и  $^{56}\text{Mn}$  ( $T_{1/2} = 2,582 \text{ ч}$ ). На рис. 1 приведены расчетные нами зависимости  $L_{D1}$  от числа циклов при наличии каждого из перечисленных мешающих изотопов. Как можно видеть из результатов расчета, близкий к минимальному пределу обнаружения достигается при  $n$ , равному 7 - 8. Дальнейшее увеличение числа циклов не приводит к существенному снижению порога. При этом циклический активационный анализ позволяет снизить предел обнаружения в 3 - 10 раз, по сравнению с традиционным.

Циклический НАА ванадия проводился с использованием экспериментальной установки с сурьмяно-бериллиевым источником нейтронов. Экспериментальная установка

Установка и связанное с ней оборудование размещается в комнате площадью около 25 м<sup>2</sup>. Установка (рис. 2) представляет собой графитовый куб (7) размерами 80x80x80 см<sup>3</sup>, в центре которого помещен бериллиевый блок (10) габаритами 30x30x30 см<sup>3</sup>. Установка имеет вертикальный канал сечением 7x7 см<sup>2</sup> для подъема в центр куба герметичного гамма-

Установка

Установка со всех сторон окружена биологической защитой (4) толщиной 1,2 м, сооруженной из бетонных блоков размерами 20x20x60 см<sup>3</sup>. Биологическая защита обеспечивает безопасные условия работы при использовании в установке гамма источника  $^{124}\text{Sb}$  активностью до 4,10<sup>13</sup> Бк (мощность дозы за защитой не превышает 14 мкР ч<sup>-1</sup>). При этом мощность дозы от нейтронного излучения пренебрежимо мала по сравнению с мощностью дозы от гамма-излучения.

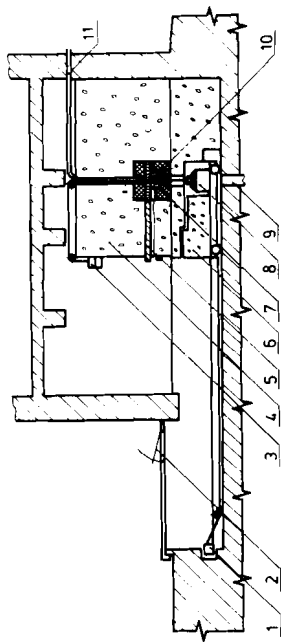


Рис. 2. Установка для облучения образцов на базе сурьмяно-бериллиевого источника. 1 - привод защитно-транспортной тележки. 2 - крышка лотка, 3 - привод источника  $^{124}\text{Sb}$ . 4 - бетонная защита. 5 - канал для образцов с защитой. 6 - защитно-транспортная тележка. 7 - графит. 8 - конвейер УКТ ИВ-220. 9 - защитный колодец. 10 - бериллий. 11 - пневмопочта.

источника  $^{124}\text{Sb}$ . По оси вертикального канала под установкой имеется защитный колодец (9) диаметром 10 см и глубиной 2,5 м. Вертикальное перемещение источника из колодца в центр куба и обратно осуществляется с помощью ручного привода (3), тросика и системы блоков.

Нейтроны, генерируемые в бериллиевом блоке, замедляются в нем и в графите и используются для активации исследуемых образцов. Для размещения образцов предназначены четыре горизонтальных канала ручной загрузки (5) сечением 9x9 см<sup>2</sup> и два вертикальных канала (11) для пневмопочты сечением 3x3 см<sup>2</sup>. Через вертикальные каналы проходят трубы пневмопочты с внутренним диаметром 28 мм. Время доставки образцовного образца к детектору составляет 4 секунды. В горизонтальные каналы помещены алюминиевые трубы внутренним диаметром 80 мм, в которые можно помещать пеналы с облучаемыми образцами. Каждый пенал вмещает 20 кассет диаметром 75 мм и высотой 15 мм. Схема расположения каналов показана на рис. 3.

Установка со всех сторон окружена биологической защитой (4) толщиной 1,2 м, сооруженной из бетонных блоков размерами 20x20x60 см<sup>3</sup>.

Биологическая защита обеспечивает безопасные условия работы при использовании в установке гамма источника  $^{124}\text{Sb}$  активностью до 4,10<sup>13</sup> Бк (мощность дозы за защитой не превышает 14 мкР ч<sup>-1</sup>). При этом мощность дозы от нейтронного излучения пренебрежимо мала по сравнению с мощностью дозы от гамма-излучения.

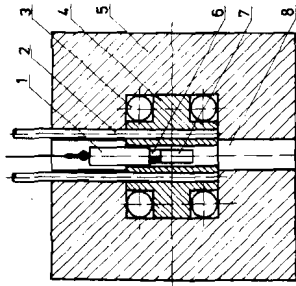


Рис. 3. Схема размещения каналов в установке УОН. 1 - свинцовая пробка контейнера УКТ ИВ-220. 2 - канал шнемопochты диаметром 28 мм. 3 - каналы шнемопochты диаметром 90 мм. 4 - бериллий. 5 - графит. 6 - механический захват. 7 - канал для перемещения источника. 8 - канал для перемещения источника.

Напротив горизонтальных каналов в защите имеются защитные бетонные пробки длиной 1,3 м. Бетонные пробки смонтированы в стальной трубе диаметром 79 мм. Часть бетонной защиты (6) - подвижная и размещается на тележке с транспортным контейнером (8). Тележка при помощи электролебедки может перемещаться по рельсовому пути за пределы здания на расстояние около 10 м от установки.

Доставка источника к установке производится в стандартном контейнере УКТ ИВ-220 с измененной конструкцией пробки, ни в коей мере не уменьшающей безопасность транспортировки источника. Отличие сконструированной и изготовленной пробки состоит в том, что ее верхний уплотняющий фланец для уменьшения габаритов пробки сделан съемным, а на внутреннем конце пробки размещен механический захват, изготовленный под размер стандартной головки внешней упаковки источника.

После доставки источника к установке (рис. 2) открывают наружный люк (2), подгоняют под него защитно-транспортную тележку (6) и каким-либо краном или подъемником опускают контейнер на тележку.

С защитной пробки контейнера снимают уплотняющий фланец, а к рычму пробки прикрепляют подъемный тросик, и с помощью тележки контейнер с источником заводит под установку. Для "включения" сурьмяно-бериллиевого источника достаточно с помощью ручного привода (3) поднять пробку с источником в блок бериллия. Для "выключения" достаточно опустить источник в контейнер или имеющийся под установкой защитный колодец, что позволяет освободить контейнер и использовать его только на время транспортировки.

Установка имеет механическую и электрическую блокировку. Система блокировки не позволяет выдвигать подвижную защиту и бетонные пробки, пока источник находится в рабочем положении (в блоке бериллия), и, наоборот, запрещает извлечение источника из контейнера или колодца, пока выдвинута подвижная часть бетонной защиты.

Установка снабжена двумя дозиметрическими приборами для контроля за радиационной обстановкой в помещении (датчики находятся у пульта управления и под графитовым кубом).

Измерение плотности потока нейтронов в установке проводилось методом активации золотых фольг. Величина наведенной в золоте активности измерения с помощью  $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора по интенсивности гамма-излучения с энергией 411,8 кэВ. Плотность потока резонансных нейтронов составила  $2,8 \cdot 10^{-8}$  нейтр.  $\text{с}^{-1} \cdot \text{Бк}^{-1}$  в горизонтальных каналах установки и  $8 \cdot 10^{-8}$  нейтр.  $\text{с}^{-1} \cdot \text{Бк}^{-1}$  в каналах шнемопochты. Плотность потока тепловых нейтронов примерно в 10 раз выше.

Пространственное распределение плотности потока нейтронов в установке (рис. 4) также измерялось методом активации золотых и вольфрамовых фольг, расположенных в каналах через каждые 43 мм. Ход кривых изменения плотности потока резонансных нейтронов одинаков как при измерении золотыми фольгами, так и вольфрамовыми. К краям каналов плотность потока резонансных нейтронов уменьшается примерно в 1,5 раза.

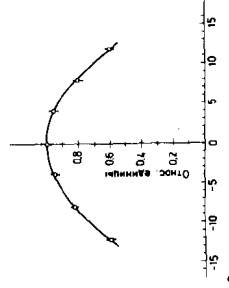


Рис. 4. Распределение плотности потока резонансных нейтронов вдоль каналов установки УОН.

Результаты и обсуждение

Образцы каменного и бурого углей и стандартные образцы в виде порошка по нейтронов вдоль каналов установки УОН. Образцы диаметром 17 мм и высотой 35 мм.

В качестве материалов сравнения использовали стандартные образцы почв СССР СП-1 901-76; СП-2 902-76; СП-3 902-76; горных пород СТ-1А ГСО 519-84П и СТД-1А ГСО 521-84П.

С помощью шнемопochты контейнер с образцами последовательно доставлялся в канал для облучения и к месту измерения. Времена облучения и измерения в одном цикле западались по 4 мин.

При активности источника  $2,5 \cdot 10^{12}$  Бк предел обнаружения ванадия (по гамма-линии 1434,4 кэВ) в углях после одного цикла составил 30 - 60 г/т, а после 7 циклов снизился до 5 - 10 г/т.

Измерения спектров гамма-излучения облученных образцов осуществляли на полупроводниковом  $\text{Ge}(\text{Li})$ -детекторе объемом  $70 \text{ см}^3$  с разрешением 3,5 кэВ, на линии 1332 кэВ  $^{60}\text{Co}$ .

Накопление и обработку гамма-спектров производили с помощью анализатора "Титан", созданного на основе микро-ЭВМ "МИКАМ-2".

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову и профессору Ю.С.Замятину за инициативу в создании установок, внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. В.Р.Клер и др. 27-й международный геологический конгресс. Месторождения твердых горючих ископаемых, секция С.14, доклад том I4, Москва 4-14 августа 1984. М.: Наука, 1984, с.78.
2. М.Я.Шпирт. Химия твердого топлива 3, 1982, с.35-43.
3. Н.Содном и др. Препринт ОИЯИ, I8-87-406, 1987.
4. Н.Содном и др. Препринт ОИЯИ, I8-87-694, 1987.
5. R.L.Caldwell, W.R.Mills, L.S.Allen, F.R.Bell, R.L.Heath, Science, 152 (1966) 457.
6. M.M.Spyrou, J.Radiocanal.Chem. 61, 1-2, (1981) с. 211-242.
7. Sun Jingxin, R.E.Jervis, J.Radiocanal. and Nuclear Chemistry, v. 114, N1 (1987) p.89-99.

Для проверки воспроизводимости и правильности результатов метода циклического анализа проведено определение содержания ванадия в стандартных образцах СТ-1А, СП-1, СП-2 и СП-3. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты анализа определения содержания ванадия в стандартных образцах (количество циклов = 7)

Название стандартных образцов	Содержание V, г/т	
	аттест. значения	наст. работ
траш СТ-1А ГСО 519-84П	320(20)	330(25)
Габбро эссекитовое		
СП-1А ГСО 521-84П	240(20)	230(25)
почвы СП-1	77(8)	75(9)
"- СП-2	64(7)	62(8)
"- СП-3	110(10)	112(15)

Примечание: В скобках даны погрешности последних цифр

Определено содержание ванадия в углях I7 месторождений МНР.

Интервал содержания ванадия составил - (7 - 210) г/т.

Вышеописанная методика была также использована для анализа содержания ванадия в сотне образцов фосфоритов из МНР.

Результаты измерения содержания ванадия в некоторых образцах фосфоритов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты анализа содержания ванадия в фосфоритах из месторождения МНР (количество циклов = 7)

Образцы фосфоритов	Содержание в пересчете на V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , г/т	
	наст. работа	хим. анализ
1 - 3	585	590
2 - 3	425	440
3 - 3	530	500
4 - 3	277	280
5 - 3	581	590
6 - 3	952	920
7 - 3	519	560

Рукопись поступила в издательский отдел

1 марта 1989 года.