
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200511**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Inrichting voor het continu meten van gehalten aan een element in suspensies.**
- ⑤1 Int.Cl³: G01N 23/223// G01N 15/06.
- ⑦1 Aanvrager: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH. te Karlsruhe, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

-
- ⑳ Aanvraag Nr. 8200511.
- ㉑ Ingediend 11 februari 1982.
- ㉒ Voorrang vanaf 20 maart 1981, 21 maart 1981.
- ㉓ Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ㉔ Nummers van de voorrangsaanvragen: P 3110944 , P 3111187 .
- ㉕ --

-
- ㉖ Ter inzage gelegd 18 oktober 1982.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Inrichting voor het continu meten van gehalten aan een element in suspensies.

De uitvinding heeft betrekking op een inrichting voor het continu meten van gehalten aan een element in suspensies onafhankelijk van de suspensiedichtheid en suspensiesamenstelling onder toepassing van röntgen-
5 fluorescentie-analyse met een meetkamer met suspensie-
doorstroomkanaal, tweezijdig voorzien van meetvensters, waarbij achter het ene meetvenster de detector, en achter het andere meetvenster een primaire stralingsbron en een target aangebracht zijn, en waarbij de getransmitteerde primaire en targetstraling, alsook de geëxciteerde
10 röntgenstraling door een detector wordt opgenomen.

Een inrichting van de bovengenoemde soort, die echter niet bijzonder goed geschikt is voor de bepaling van het elementgehalte aan lood, werd reeds in
15 de oudere aanvraag P 29 15 986.2 beschreven.

Door de toenemende wereldbehoefte aan grondstoffen moeten thans in toenemende mate grondstofarme vindplaatsen worden ontgonnen. Dergelijke vindplaatsen worden hoofdzakelijk opgewerkt door het floteringsproces,
20 waarbij uit een beluchte suspensie van fijn gemalen grondstof en water, het zogenaamde floteringsslik, met behulp van chemicaliën het gewenste waardevolle mineraal wordt gewonnen. Om dergelijke installaties met hun vaak veel vertakte suspensieleidingen economisch te kunnen bedrijven,
25 is een continue analyse van de produktstroom ervan van beslissend belang. Men behoeft daartoe analyse-apparaten, die zo snel mogelijk het van belang zijnde mineraalgehalte op strategisch belangrijke punten van het proces registreren en daardoor een snel ingrijpen in het procesverloop
30 mogelijk maken. Dit is in het bijzonder vereist bij de bewaking van de de produktie-inrichting verlatende berg- en concentratiestromen. Verliezen van waardevol mineraal in de bergstroom betekenen aanzienlijke financiële schade voor de exploitateur van een dergelijke inrichting.
35 De door de verder verwerkende industrie aan de kwaliteit van de concentraten gestelde eisen zijn momenteel zeer

8200511

hoog en slechts moeilijk te vervullen. Eerst een snelle
continue kwaliteitscontrole geeft hier de exploitateur
de mogelijkheid om door gericht ingrijpen in het proces-
verloop foutproducties in verregaande mate uit te sluiten.
5 De gestelde eisen hebben niet alleen betrekking op een
bepaald gehalte aan waardevol mineraal, maar betreffen
ook nauwkeurig vastgelegde gehalten aan zgn. schadelijke
bestanddelen, waarvan de overschrijding kan leiden tot
aanzienlijke financiële schade resp. tot een verwerpen
10 van het totale produkt.

Het is ook thans nog algemeen gebruikelijk om
boven alles in kleinere floteringsinrichtingen de controle
van de processtroom door middel van nat-chemische analyse
uit te voeren. Deze analyseprocessen kunnen niet continu
15 worden uitgevoerd en vereisen een aanzienlijke opoffering
aan tijd. Eerst moeten uit de produktstromen monsters
worden genomen en corresponderend worden opgewerkt (drogen,
malen, homogeniseren enz.) alvorens de analyse kan beginnen.
Bij dergelijke nat-chemische analyseprocessen is vanaf het
20 moment van de monstername tot aan het analyseresultaat
te rekenen met een tijdsvertraging van meerdere uren,
zelfs tot één dag. Dit kan betekenen, dat totale dag-
producties moeten worden verworpen.

De tijdrovende nat-chemische analyse wordt ge-
25 deeltelijk vervangen door de röntgenfluorescentie. Toepas-
sing vinden daarbij vooral dispersieve, conventionele
meerkanalen-röntgenspectrometers met excitatie door een
röntgenbuis. Een nadeel van deze inrichting is ondanks
de belangrijke tijdsbesparing ten opzichte van de nat-
30 chemische analyse de ook hier door de noodzakelijke monster-
preparatie veroorzaakte tijdsvertraging tussen monstername
en analyseresultaat.

Teneinde bij de tot nog toe vermelde processen
optredende tijdsvertraging tussen monstername en analyse-
35 resultaat te verminderen, zijn ten slotte inrichtingen
en processen ontwikkeld, die een direkte analyse aan de
produktstroom mogelijk maken. In dit verband kan het
door de Firma Outokumpu Oy (Finland) ontwikkelde on-stream
analysesysteem Courier 300 worden genoemd. Deze inrichting
40 is in principe een continu werkend monsternamesysteem

8200511

met discontinue analyse op basis van röntgenfluorescentie. Hier wordt door verschillende monsternamplaatsen in de floteringsinrichting een deelproduktstroom via pompen en buisleidingen naar een batterij van meetcellen geleid.

5 Een transporteerbare meetkop met röntgenbuis en analysedeel loopt in vastgestelde tijdsafstanden de afzonderlijke cellen af en bepaalt zodoende op quasi continue wijze het elementgehalte van de afzonderlijke suspensiestromen. Aangezien deze inrichting zeer duur is, komt zij voor

10 inzetten in kleinere floteringsinrichtingen nauwelijks in aanmerking.

Verder werden nog zgn. dompelsonden ontwikkeld. In tegenstelling met het conventionele röntgenfluorescentieproces vindt de excitatie in plaats van door een röntgenbuis,

15 plaats door een isotopenbron. De dompelsonden worden in de suspensiestroom, bij floteringsinrichtingen bijv. in de zgn. floteringscellen ingehangen. Als nadeel kan hier de in de floteringscellen gebruikelijke inhomogeniteit van de suspensie worden genoemd; ook is er steeds een

20 extra dichtheidsmetingssonde nodig. Dergelijke dompelsonden werden ontwikkeld door de firma Outokumpu Oy (Finland), Philips (Australië) en NUTMAQ (Engeland).

Alle tot nog toe op basis van röntgenfluorescentie ontwikkelde on-line analyse-inrichtingen meten allereerst

25 eenmaal het elementgehalte van de suspensie. Pas door een additioneel vereiste meting van de suspensiedichtheid is de bepaling van het elementgehalte in vaste stof mogelijk. Aangezien dichtheidsmeetinrichtingen echter slechts nauwkeurig in een tweecomponentensysteem vloeistof/vastestof

30 werken, kunnen bijv. door luchtinclusies in de suspensie, waarmee bij floteringsprocessen rekening gehouden moet worden, de resultaten sterk worden vervalst. Dit moet als beslissend nadeel van het bekende RFA-proces worden beschouwd.

35 Behalve op de op basis van röntgenfluorescentie werkende inrichtingen moet ook op on-line analyse-inrichtingen worden gewezen, die werken volgens het principe van de neutronenactiveringsanalyse. Bij deze inrichtingen vloeit een deelsuspensiestroom continu eerst

40 door bestralingscel met de neutronenbron. Hier wordt de suspensie

8200511

"geactiveerd" en vloeit vervolgens via een inductieve doorstroommeter in een van een detector voorziene meetcel. Hier wordt de geïnduceerde activiteit gemeten. Bij het terugstromen passeert de suspensie een dichtheidsmeet-
5 inrichting. Ook bij deze inrichtingen kan niet worden afgezien van een dichtheidsmeting. Verder moet een bepaalde, steeds constante suspensiedoorstroom worden aangehouden.

Het aan de uitvinding ten grondslag liggende doel bestaat nu daaruit een analyse-inrichting van de
10 in de aanhef omschreven soort zodanig uit te voeren, dat daarmee een analyse van bijv. Pb in Pbs/ZnS-floterings-suspensies met zeer verschillende Pb-gehalten van 0,1 % in de totaalbergstroom tot 84 % of meer in het Pb-concentraat mogelijk is.

15 Hiertoe heeft de uitvinding het kenmerk, dat tussen de detector en het daaraan toegevoegde meetvenster een ringbron, of meerdere afzonderlijke bronnen voor het bestralen van de suspensie om een als collimator voor de primaire en targetstraling, alsook de door de primaire
20 en ringbron geëxciteerde röntgenstraling, uitgevoerde open doorgang tussen dit meetvenster en de detector is, resp. zijn aangebracht.

Op doelmatige wijze kan de inrichting daarbij zodanig zijn uitgevoerd, dat de ringbron of afzonderlijke
25 bronnen worden gehouden in een harsmassa met wolfram-invoeging, welke een huls omgeeft en de collimator vormt.

Volgens de uitvinding kan verder deze huls bestaan uit Sn, Cd of Ag.

Volgens een voorkeursuitvoering van de uit-
30 vinding kan het target bestaan uit een harsmassa met daarin gebonden HgO.

De uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van een uitvoeringsvoorbeeld onder verwijzing naar de tekening. In de tekening tonen:

35 de fig. 1 en 2 doorsneden door een meetkamer, de fig. 3 en 4 twee röntgenspectra, en de fig. 5 en 6 twee experimentele meetresultaten.

Het basisconcept van de meetinrichting (zie de Duitse octrooiaanvraag P 29 15 986.2) werd niet veranderd.
40 Evenals tot nog toe wordt van de produktstroom een daarvoor

8200511

representatieve suspensie afgenomen en als omleiding via
pompen aan het meetsysteem toegevoerd. De te analyseren
suspensiestroom doorloopt continu het roerreservoir. Hier
wordt van de gehomogeniseerde suspensie een representatieve
5 deelsuspensiestroom afgenomen. Deze wordt door middel van
pompen via een doorstroommeter door de in de pompdruk-
leiding vast met de meetinrichting verschroefde meetkamer 1
(zie fig. 1 en 2) geleid, en via de uitloopkamer weer
toegevoegd aan het roerreservoir resp. de aflopende hoofd-
10 suspensiestroom. Het suspensiekanaal 2 van de meetkamer 1
kan door verwisselen van de afstandhouders 3 in zijn dikte
worden veranderd en zodoende geoptimaliseerd worden op
de voorhanden zijnde suspensiesamenstelling. De meetkamer-
wanden zijn in het suspensiekanaal 2 uitgerust met de bij
15 het RFA-proces noodzakelijke meetvensters 4 en 5, die
voorzien zijn van een 300 μ m dikke Hostaphanfoelie. Op
meetvensterhoogte zijn aan twee zijden de radio-actieve
stralingsbronnen 6 en 7 aangebracht. Hierbij is de buitenste,
6, die tegenovergelegen is aan de detector 8, uitgevoerd als
20 puntbron, terwijl de aan detectorzijde aangebrachte, is
uitgevoerd als ringbron 7. De ringbron 7 omgeeft een colli-
mator 9 naar de detector 8 toe, die is samengesteld uit
een huls 10 en het harsgietstuk 11. De puntbron 6 emitteert
de primaire straling. Een deel van deze primaire straling
25 exciteert in het target 12 de röntgenstraling van het
target 12, een verder deel de röntgenstraling van de
suspensie 1 en zodoende ook die van het te analyseren
element (in het onderhavige geval Pb). De aldus verkregen
opbrengst aan voor het element specifieke röntgenstraling
30 is evenwel zeer klein en nog niet voldoende voor een
bepaling van het elementgehalte. Het veruit grootste deel
van de suspensieröntgenstraling wordt daarom opgewekt
via de aan detectorzijde aangebrachte ringbron 7. Er
wordt dus zowel transmissie- als reflectiegeometrie in
35 één meetprincipe toegepast.

De analyse-inrichting is uitgerust met een
"intrinsic"-germanium-planar-detector 8 (Firma PGT) met
30 l-koelvloeistofreservoir. Een veiligheidsinrichting
schakelt bij een te geringe koelmiddelstand de hoogspanning
40 automatisch uit. Het gevaar van een beschadiging van de

8200511

detector bij uitval van de koeling, bestaat derhalve niet. Door de verdubbeling van het reservoirvolume worden de bijvulintervallen voor vloeibare stikstof tot circa 20 dagen uitgebreid.

5 De detector 8 is vast gefixeerd in een beschermhuls 18 en door schroeven vastgezet aan een justeerinrichting. Zodoende is een nauwkeurige en boven alles reproduceerbare instelling van de geometriedetector 8/meetkamer 1 gegeven.

10 Het concept van de meetkamer 1 is volledig opnieuw bewerkt, aangezien voor de Pb-bepaling een andere meetgeometrie moest worden gekozen. Om een beter rendement aan straling te bereiken, was het, zoals reeds vermeld, noodzakelijk om additioneel aan de tot nog toe gebruikte
15 radio-actieve puntbron 6 een ringbron 7 in te zetten, die aan de zijde van de detector is geplaatst.

De meetkamer 1 is in de meetinrichting door middel van schroefverbinding 13 vast gemonteerd. Additioneel aangebrachte pakstiften waarborgen een exacte, steeds
20 reproduceerbare zitting. Verder zijn alle afzonderlijke onderdelen op passing bewerkt. Het gevaar van een geometrieverandering door montagewerkzaamheden bestaat derhalve niet.

De beide meetvensters 4, 5 werden voorzien
25 van ondersteuningsinzetstukken 15. Deze moeten een mogelijk uitzetten, resp. golven van de foelies 4, 5 in het stralingskanaal verhinderen. Aan de tegenover de detector 8 (met beschermhuls 18) gelegen zijde van de meetkamer 1 is de bronnenhouder 16 met radio-actieve
30 puntbronnen 6 (Co-57) en target 12 aangebracht. Als targetmateriaal wordt voor de Pb-bepaling in hars ingegoten kwikoxyde gebruikt. De keuze van kwik als targetmateriaal is gebaseerd op de energietoestand van zijn röntgenlijnen. Aan de zijde van de detector is de bronnenhouder 17
35 met de van een wolfraamafscherming 18 (collimatordeel 11) uitgeruste, radio-actieve ringbron 7 (Co-57) aangeflenst. De wolfraamafscherming 11 (metallisch wolfraampoe-der, gegoten in hars) beschermt de detector 8 tegen primaire straling van de ringbron 7. Wolfraam werd als afscherm-
40 materiaal gekozen, omdat na het na lood de gunstigste

8200511

verzwakkingseigenschappen bezit. In de richting van het stralingskanaal resp. de detector 8 werd de wolframaafscherming met het oog op verzwakking van de eigen wolframröntgenlijnen voorzien van een zilverfoelie.

5 In de detector 8 wordt de in de meetkamer 1 door de suspensie verzwakte, resp. gereflecteerde primaire target- en röntgenstraling geregistreerd en omgezet in elektrische impulsen. Na voor- en hoofdversterking worden deze impulsen door een multikanaalsanalysator opgenomen.
10 Deze voert de voor de bepaling belangrijke integralen van de van belang zijnde gebieden van het spectrum (zie fig. 3 en 4) via een interface toe naar de programmeerbare computer. Door de ontwikkeling van een nieuwe normeringstechniek werd het mogelijk af te zien van de tot
15 nog toe vereiste dode-tijd-correctie (Totzeit-korrektur).

Onder toepassing van de röntgen-K-lijnen kan de volgende formule worden opgesteld (meting):

$$IF = K_f \cdot \rho_P \cdot C_P \cdot \exp(X) - \left[\frac{E_2(X)}{H} - \frac{E_2(Y)}{H+d} \right] \quad (1)$$

20 K_f = geometriefactor alsook rendement aan karakteristieke röntgenstraling

ρ_P = monsterdichtheid (G/CCM)

C_P = gewichtsconcentratie van het gewenste element in het monster

25 H = afstand detector-monster

d = monsterdikte

$X = \mu_P \cdot \rho_P \cdot H, Y = X + \mu_P \cdot \rho_P \cdot d$

$\bar{\mu}_{OP} = \mu_{OP} + \mu_{fP}$

30 μ_{OP} = massa-absorptiecoëfficiënt van het monster voor de primaire straling

μ_{fP} = massa-absorptiecoëfficiënt van het monster voor de röntgenstraling

E_2 = exponentieel-integrale funktie.

35 De door de suspensie verzwakte primaire en targetstralingsintensiteiten kunnen op overeenkomstige wijze als in formule (1) worden uitgedrukt:

$$IT\emptyset = K_{T\emptyset} \cdot \exp(-\mu_{OP} \cdot \rho_P \cdot d) \quad (2)$$

$$IT1 = K_{T1} \cdot \exp(-\mu_{iP} \cdot \rho_P \cdot d) \quad (3)$$

8200511

De keuze van de corresponderende monsterdikte kan een reducering van het tweede lid in de vergelijking (1) tot nul geven. Onder deze conditie wordt vergelijking (1) omgezet tot de volgende vorm:

$$5 \quad IF = K_f \cdot C_p \cdot \rho_p (A\emptyset + A1 \cdot X) \quad (4)$$

Het produkt $C_p \cdot \rho_p$ in deze vergelijking kan door de voor de primaire en targetstraling gemeten transmissiewaarden worden uitgedrukt:

$$C_p \cdot \rho_p = \frac{C}{C-R} \cdot (a_1 \cdot L\emptyset W + a_2 \cdot L1W) \quad (5)$$

10 op overeenkomstige wijze wordt "X" uitgerekend:

$$X = \bar{\alpha} + \bar{\beta} \cdot L\emptyset W + \bar{\gamma} \cdot L1W \quad (6)$$

Het loodgehalte varieert in totaalbergstromen in het gebied van ongeveer 0,1 % tot 0,6 % bij een zinkgehalte in het gebied van 0,5 % tot 0,3 % en een suspensiedichtheid van ongeveer 1,175 gram/cm³. Een reeks suspensies werd onderzocht. Daarbij werden alle combinaties uit de suspensiedichtheden: 1,10; 1,15; 1,175; 1,20; 1,225 en uit de loodconcentraties in de vaste stof van 0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; en 1 % genomen. De zinkconcentratie bedroeg bij alle monsters 0,2 %.

De excitatie van de röntgenlijnen van het lood geschiedde door middel van 122 KeV γ -energie van de ongeveer 0,5 MCi sterke 57 CO-ringbron 7 (reflectiegeometrie) en de 57 CO puntbron 6 van dezelfde sterkte (transmissiegeometrie). Als target 12 is in hars gegoten kwikoxyde gebruikt. De keuze van kwik is gebaseerd op de energietoestand van zijn röntgen-K-lijnen. De K- α_1 -lijn (70,82 KeV) ligt voldoende nabij de lood-K-lijnen om het vervullen aan de voorwaarde $u_{FP}/u_{IP} = \text{constant}$ te garanderen. Toch kan deze lijn met een detector 8 met goed oplossend vermogen separaat van de loodlijnen worden gemeten. De dikte van het target 12 werd zodanig ingesteld, dat de aan een nulmonster gemeten intensiteiten van de primaire (112 KeV)- en targetstraling (70,82 KeV) ongeveer gelijk waren. Dit maakt de metingen mogelijk met een overeenkomstige statistische fout bij beide lijnen. De van belang zijnde gebieden van het in een suspensie geëxciteerde spectrum zijn weergegeven in de fig. 3 en 4.

Voor het berekenen van de netto-piekoppervlakken

8200511

werd een lineaire achtergrondssubtractie uitgevoerd. Daarbij werd de achtergrond van meerdere kanalen links en rechts van de betreffende piek berekend.

De in fig. 5 weergegeven, experimenteel verkregen
5 afhankelijkheid van de intensiteit van de lood-K- α -lijn
van de concentratie vaste stof en van de suspensie-
dichtheid laat eenduidig zien, dat zonder eliminatie
van de dichtheidsinvloed geen kwantitatieve analyse
mogelijk is. Een eerste regressie-analyse werd aan de
10 hand van meetwaarden, die uit 28 verschillende suspensies
werden gewonnen, uitgevoerd. De meetresultaten zijn in
fig. 6 grafisch weergegeven. De overeenstemming kan
hier als goed worden aangeduid, hetgeen ook de χ -kwadraat-
waarde van ongeveer 45,3 bevestigt. De onderbroken lijnen
15 in fig. 6 grenzen aan een gebied van vier standaard-
afwijkingen (+ - twee standaardafwijkingen van de
regressierechte). Er dient daarbij in aanmerking te
worden genomen, dat gedurende de eerste meetreeksen
storingen werden waargenomen, die gedeeltelijk op de
20 elektronica, gedeeltelijk op inhomogeniteiten in de
suspensies terug te voeren waren. Uitgevoerde veranderingen
aan het roerwerk hebben de doormenging van de suspensies
duidelijk verbeterd.

- C o n c l u s i e s -

-
1. Inrichting voor het continu meten van gehalten aan een element in suspensies onafhankelijk van de suspensiedichtheid en suspensiesamenstelling onder toepassing van röntgenfluorescentie-analyse met een
5 meetkamer met suspensiedoorstroomkanaal, tweezijdig voorzien van meetvensters, waarbij achter het ene meetvenster de detector, en achter het andere meetvenster een primaire stralingsbron en een target aangebracht zijn, en waarbij de getransmitteerde primaire en targetstraling, alsook
10 de geëxciteerde röntgenstraling door een detector wordt opgenomen, m e t h e t k e n m e r k, dat tussen de detector (8) en het daaraan toegevoegde meetvenster (5) een ringbron (7), of meerdere afzonderlijke bronnen voor het bestralen van de suspensie om een als
15 collimator (9,10,11) voor de primaire en targetstraling, alsook de door de primaire en ringbron (6,7) geëxciteerde röntgenstraling, uitgevoerde open doorgang tussen dit meetvenster (5) en de detector (8) is, resp. zijn, aangebracht.
- 20 2. Inrichting volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de ringbron of afzonderlijke bronnen (7) worden gehouden in een harsmassa (11) met wolfraam-invoeging, welke een huls (10) omgeeft en de collimator (9) vormt.
- 25 3. Inrichting volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de huls (10) bestaat uit Sn, Cd of Ag.
4. Inrichting volgens één der voorgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat het target (12) bestaat
30 uit een harsmassa met daarin gebonden HgO.
-

Fig. 1

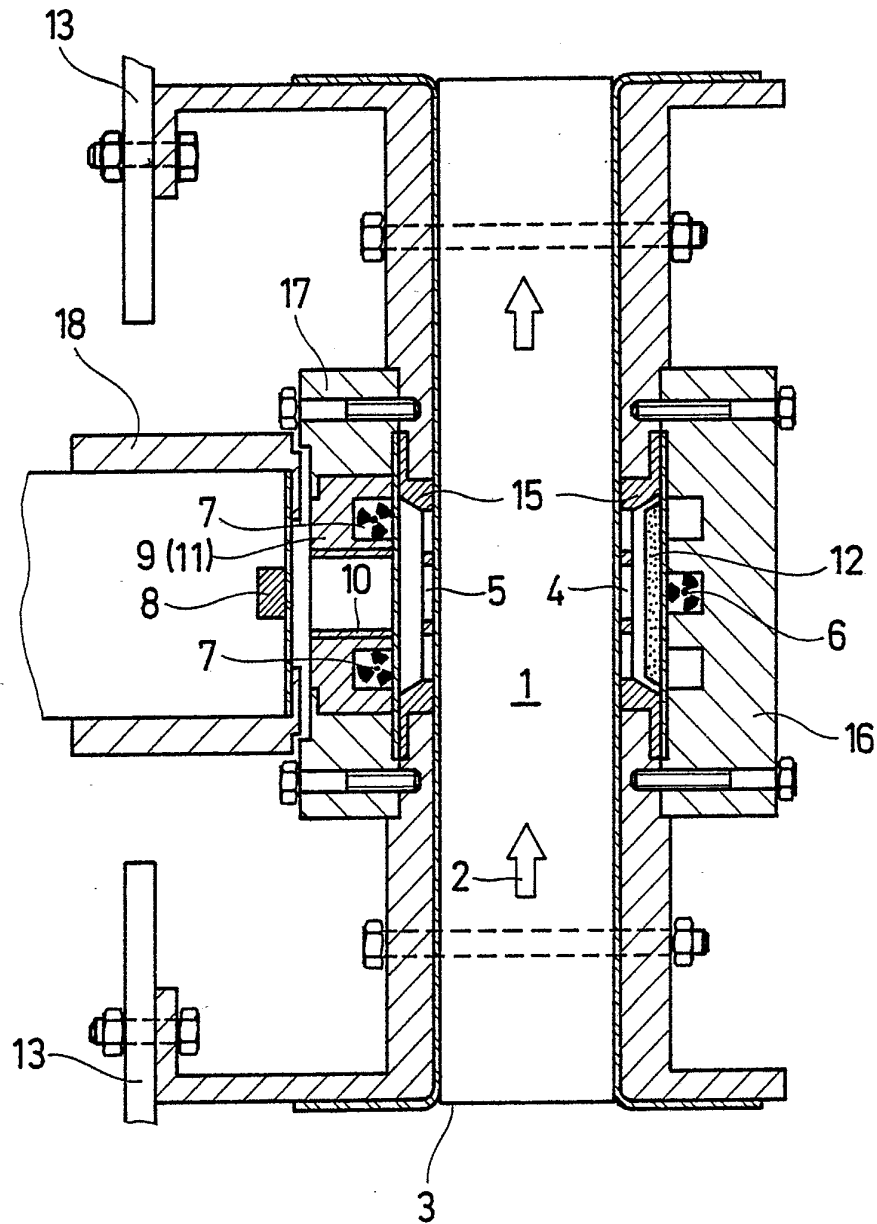
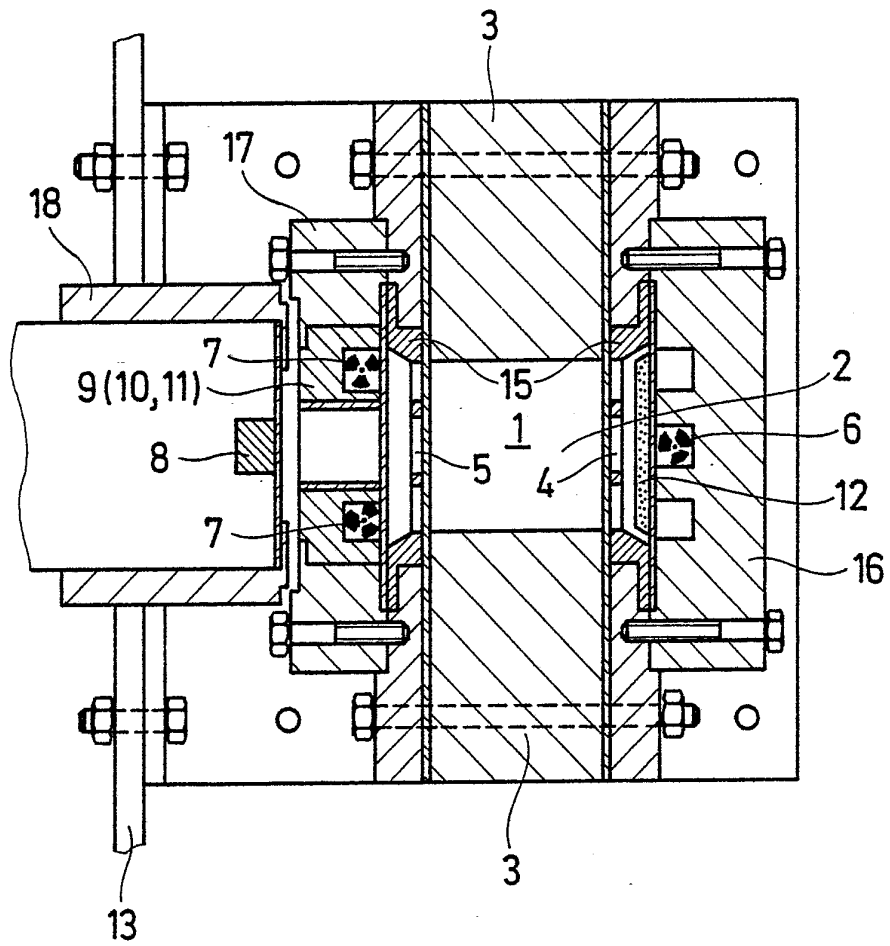


Fig. 2



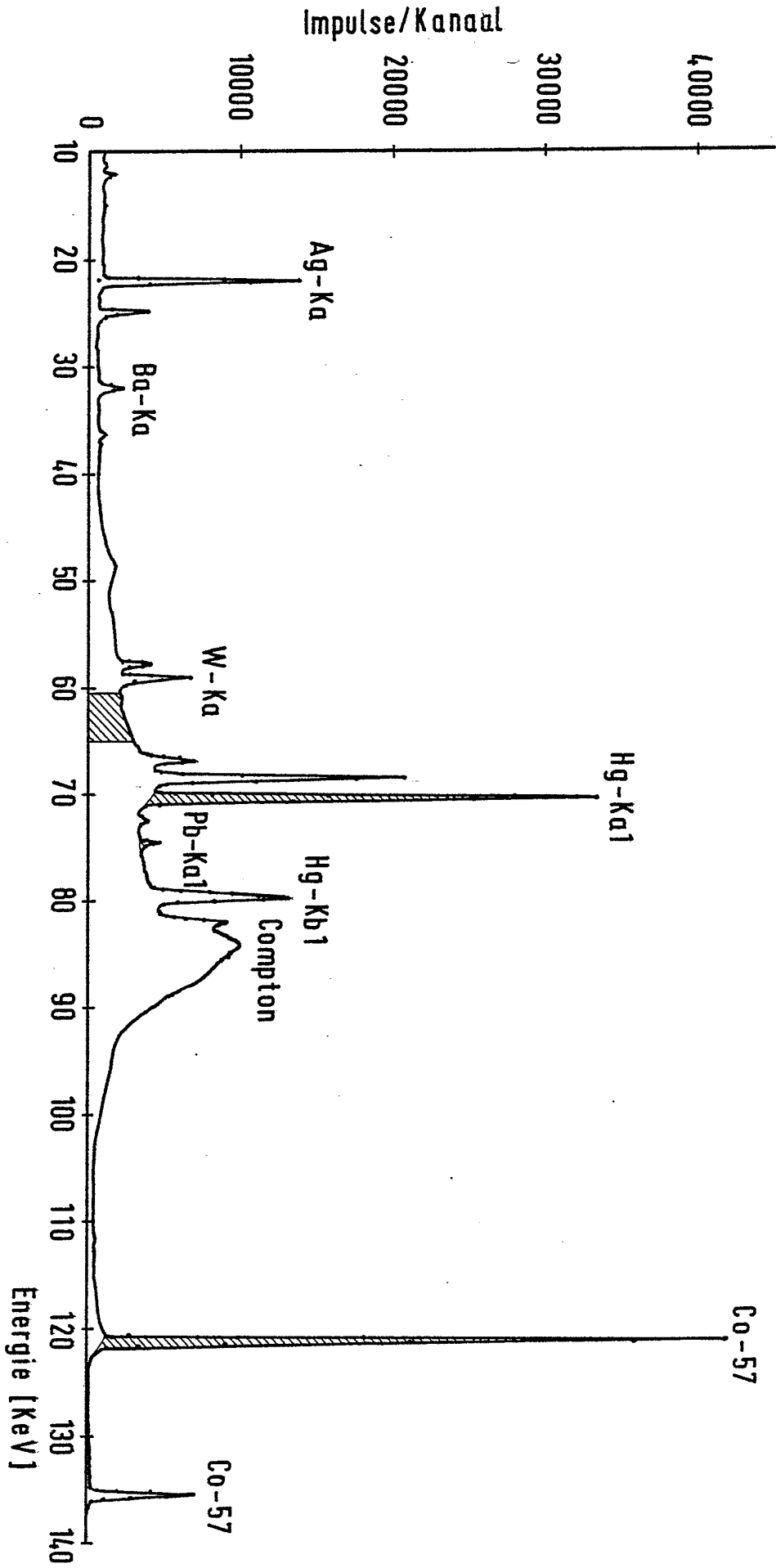


Fig. 3

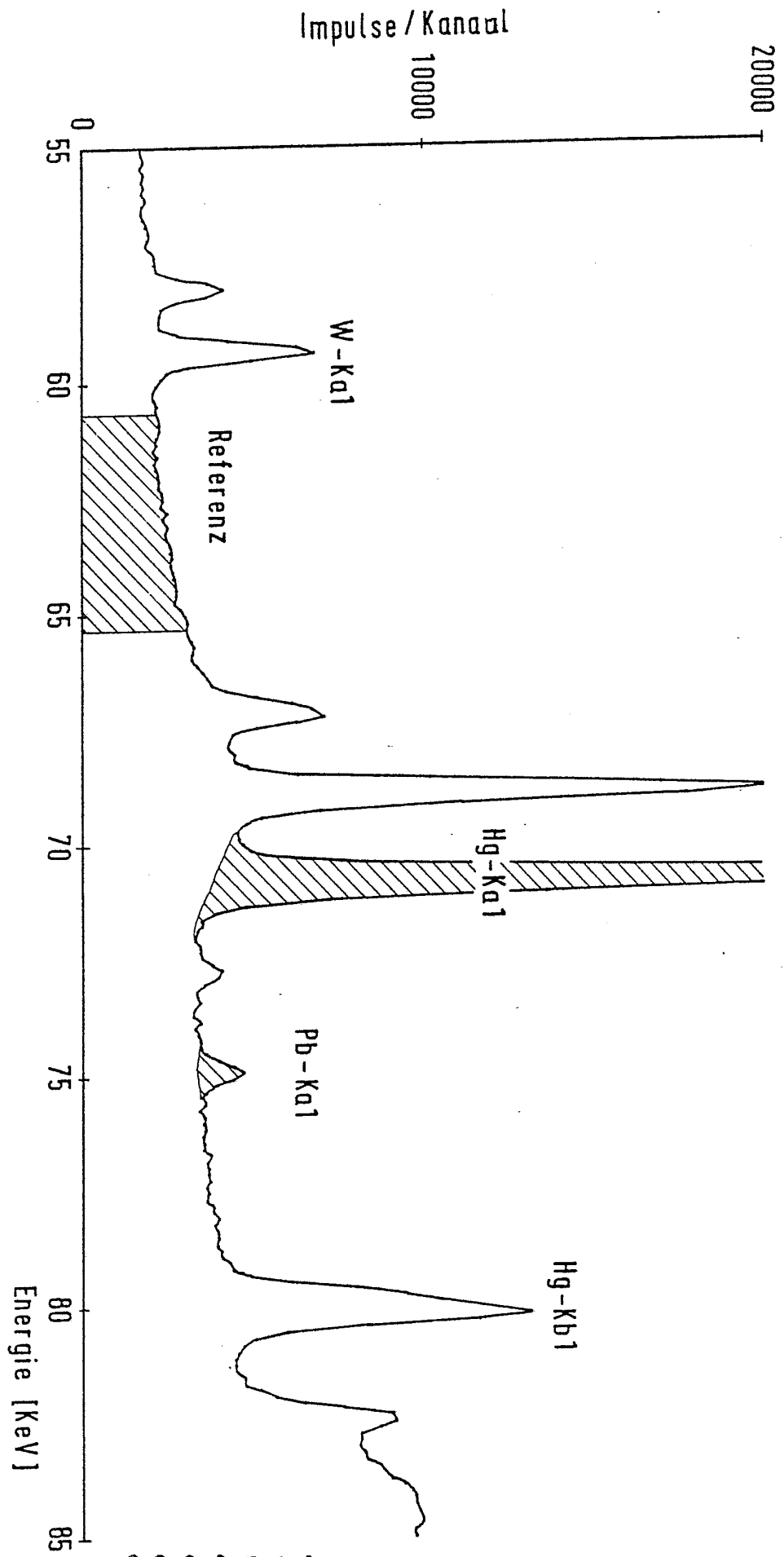


Fig. 4

Fig. 5

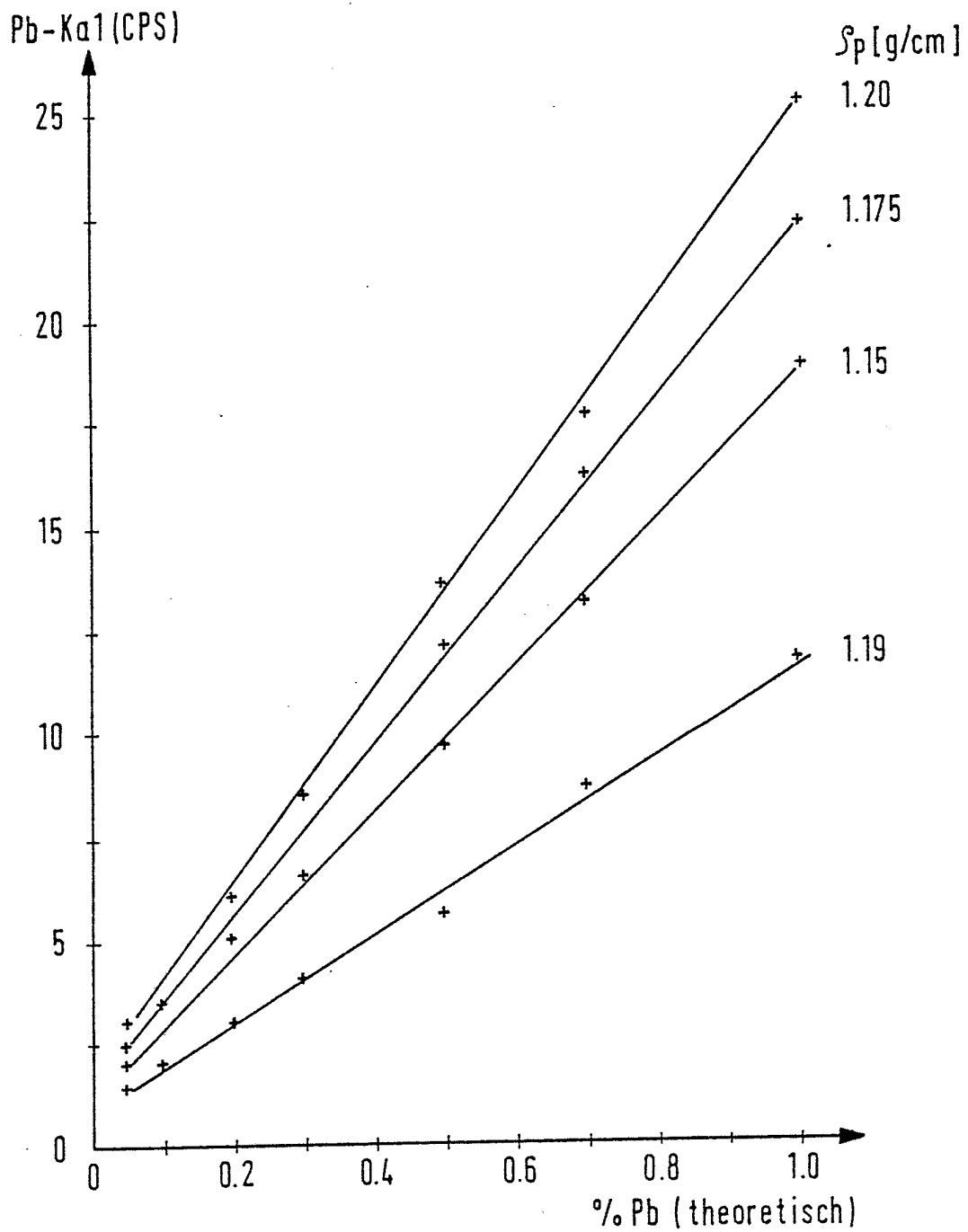


Fig. 6

