

USO DEL EFECTO DE MÖSSBAUER PARA EL CONTROL DE LOS PROCESOS TECNOLOGICOS DE LA INDUSTRIA METALURGICA CUBANA

JUAN FUENTES, ORLANDO DURAN, CATALINA BERMUDEZ,
BORIS VERJOVSKY Y LEL MELTZER

(Trabajo recibido en octubre de 1968)

El Proceso Tecnológico del enriquecimiento del mineral de níquel en la Planta Cmdte. René Ramos Latour, en Nicaro provincia de Oriente, conlleva un tratamiento del mismo en los hornos de Reducción de Herreshoff, resultado del cual el óxido de níquel contenido en el mineral se reduce a níquel metálico. En los hornos de reducción conjuntamente tiene lugar la reducción del hierro que se encuentra presente en las lateritas en forma de óxidos. Este proceso es indeseable pues dificulta la posterior extracción del níquel. El régimen de trabajo de los hornos de reducción debe de asegurar una reducción selectiva máxima del níquel mientras la reducción del hierro es mínima. Esto último es una tarea muy complicada ya que en el mineral laterítico el contenido promedio de níquel es del 1.0% mientras el contenido de hierro es del 40% y no hay métodos seguros y rápidos de control del contenido de hierro metálico a la salida de los hornos.

Teniendo en cuenta la importancia de la cuestión planteada para Cuba se le recomendó al CNIC de Cuba, investigar la posibilidad de creación de métodos operativos de control contenido de concentraciones pequeñas de hierro metálico (del orden del 1 al 10%), estando presentes además en la muestra óxidos de hierro (hasta un 50%), en el producto tecnológico a la salida de los hornos de reducción.

La aplicación del efecto Mössbauer se propuso como solución al problema planteado. La utilización del efecto de Mössbauer con fines analíticos se basa en que el espectro de absorción del hierro y sus óxidos se diferencian radicalmente por su forma. Si el hierro metálico tiene una línea no desplazada para la velocidad del cero, los diferentes óxidos de hierro presentan desdoblamientos cuadrupolares o magnéticos, y el corrimiento isomérico, que hacen que el aporte de ellos en la absorción para una velocidad Cero sea prácticamente despreciable. Como medida del contenido de hierro metálico puede ser tomada la diferencia en intensidad de las radiaciones que atraviesan la muestra cuando ésta está fija y cuando se mueve a una velocidad V que asegure la medición fuera de los límites de los espectros de Mössbauer del hierro y de sus óxidos.

CENIC

Publicación periódica del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

Serie B. Ciencias Físicas

Vol. 1. No. 2. Diciembre de 1969

Antes de pasar a la comprobación experimental de este método de control se decidió llevar a cabo un análisis teórico para determinar la exactitud esperada del análisis, encontrar las condiciones óptimas de medición y las exigencia con respecto a los equipos de medición.

Como es conocido [1] la magnitud que debe determinarse en este caso es

$$J_p = \frac{J_v - J}{J_v} \quad (1)$$

donde

$$J_v = J_0 e^{-M\rho d} \quad (2)$$

es la intensidad de la radiación que atraviesa la muestra en ausencia de la absorción resonante (la muestra se mueve con velocidad V)

$$J = J_0 e^{-M\rho d} [1 - \kappa f \{1 - e^{-K\rho dx} I_0(K\rho dx)\}] \quad (3)$$

J —es la intensidad de la radiación que atraviesa la muestra cuando ésta se encuentra estática.

M —es el coeficiente másico de absorción por la muestra para la línea de Mössbauer de 14.4 KeV.

ρd —es la densidad superficial de la muestra (en las mediciones debe permanecer constante).

J_0 —es el haz de radiación incidente sobre el detector en ausencia de la muestra.

κ —es el coeficiente que caracteriza el aporte relativo en el haz de radiación γ de la línea de Mössbauer (14.4 KeV).

f —es la probabilidad de emisión de un cuanto gamma sin rechazo.

I_0 —es la función de Bessel de argumento imaginario de orden Cero.

x —es la concentración por determinar del hierro metálico.

$$K = 3.012 \cdot 10^{23} \frac{K_{is} \cdot f' \cdot \delta_0}{A_{is}} \quad (4)$$

A_{is} —es el peso atómico del isótopo en que se observa el efecto Mössbauer.

K_{is} —es la concentración del isótopo en el hierro natural.

f' —es la probabilidad de absorción del cuanto gamma sin rechazo.

δ_0 —es la sección eficaz para la absorción resonante de los cuantos gamma.

El error relativo en la determinación de la concentración X se expresa por la fórmula siguiente:

$$\delta_x = \delta J_p \frac{1 - e^{-K\rho dx} I_0(K\rho dx)}{K\rho dx [e^{-K\rho dx} I_0(K\rho dx) - e^{-K\rho dx} I_1(K\rho dx)]} \quad (5)$$

Uso del método Mössbauer para el control de los procesos tecnológicos de la Industria Metalúrgica Cubana.

donde:

$$\delta J_p = \frac{d J_p}{J_p} \quad (6)$$

es el error relativo en las mediciones de la cantidad J_p

De la fórmula (1) encontramos que el cuadrado del diferencial de la magnitud J_p es igual a:

$$(d J_p)^2 = \left[\frac{\partial J_p}{\partial J_v} \cdot d J_v \right]^2 + \left[\frac{\partial J_p}{\partial J} \cdot d J \right]^2 \quad (7)$$

donde:

$$d J_p = \frac{J}{J_v} \sqrt{\left(\frac{d J}{J}\right)^2 + \left(\frac{d J_v}{J_v}\right)^2} \quad (8)$$

o pasando los errores relativos teniendo en cuenta (6) y (1) obtenemos:

$$\delta J_p = \frac{J}{J_v - J} \sqrt{(\delta J_v)^2 + (\delta J)^2} \quad (9)$$

sustituyendo el valor obtenido de δJ_p en la fórmula (3) con ayuda de (2) y (3) obtendremos:

$$\delta x = \sqrt{(\delta J_v)^2 + (\delta J)^2} \quad (10)$$

$$\frac{1 - \kappa f \{1 - e^{-\kappa \rho d x} I_0(\kappa \rho d x)\}}{\kappa f \cdot \kappa \rho d x [e^{-\kappa \rho d x} I_0(\kappa \rho d x) - e^{-\kappa \rho d x} I_1(\kappa \rho d x)]}$$

Consideremos el caso cuando prevalecen los errores estadísticos, en este caso:

$$\delta J_v = \frac{1}{\sqrt{t_{med} \cdot v J_v}} \quad \text{y} \quad \delta J = \frac{1}{\sqrt{t_{med} \cdot v J}} \quad (11)$$

Sustituyendo (11) en (10) y teniendo en cuenta (2) y (3) recibimos:

$$\delta x_{st} = \frac{1}{\sqrt{t_{med} \cdot v J_0}} \cdot L \quad (12)$$

donde:

$$L = \frac{e^{\frac{\kappa \rho d}{2}} [2 - \kappa f \{1 - e^{-\kappa \rho d x} I_0(\kappa \rho d x)\}]^{\frac{1}{2}} [1 - \kappa f \{1 - e^{-\kappa \rho d x} I_0(\kappa \rho d x)\}]^{\frac{1}{2}}}{\kappa f \cdot \kappa \rho d x [e^{-\kappa \rho d x} I_0(\kappa \rho d x) - e^{-\kappa \rho d x} I_1(\kappa \rho d x)]} \quad (13)$$

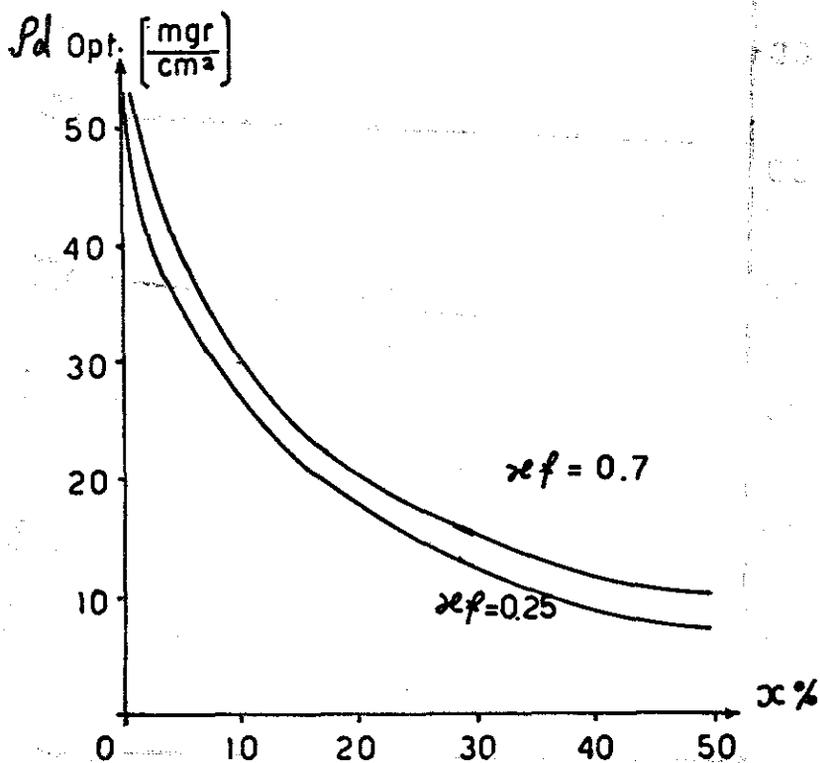


FIG. 1

Dependencia de $(pd)_{opt.}$ de x en el caso en que prevalecen los errores estadísticos.

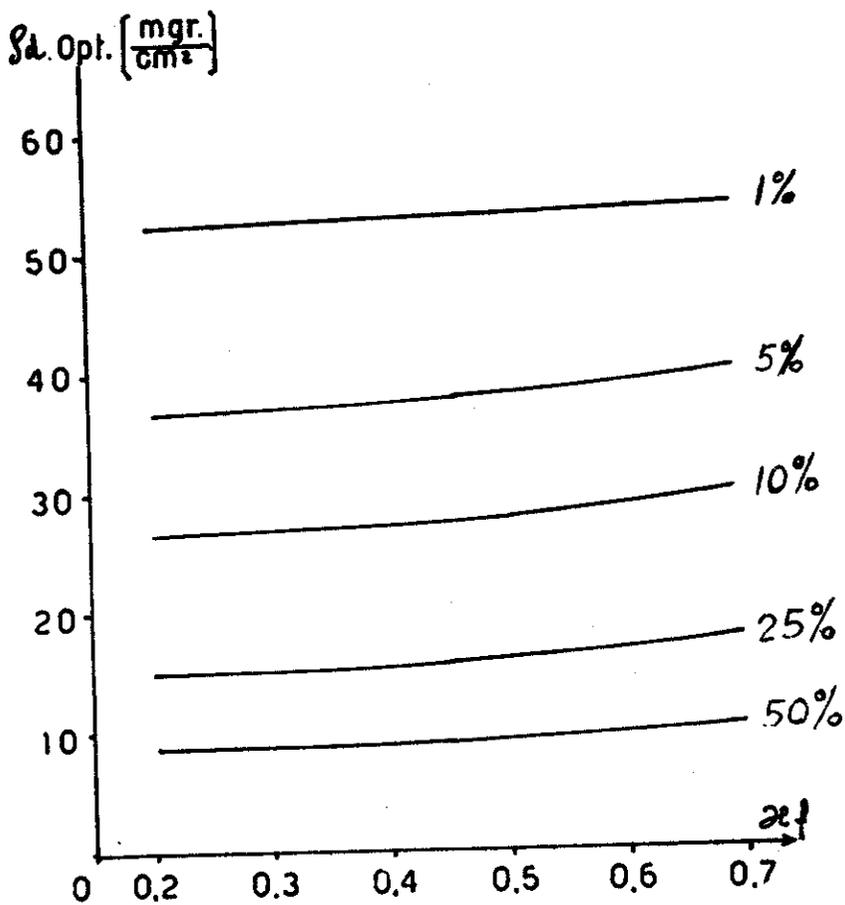


FIG. 2

Dependencia de $(\rho d)_{opt}$ de x/f en el caso en que prevalecen los errores estadísticos.

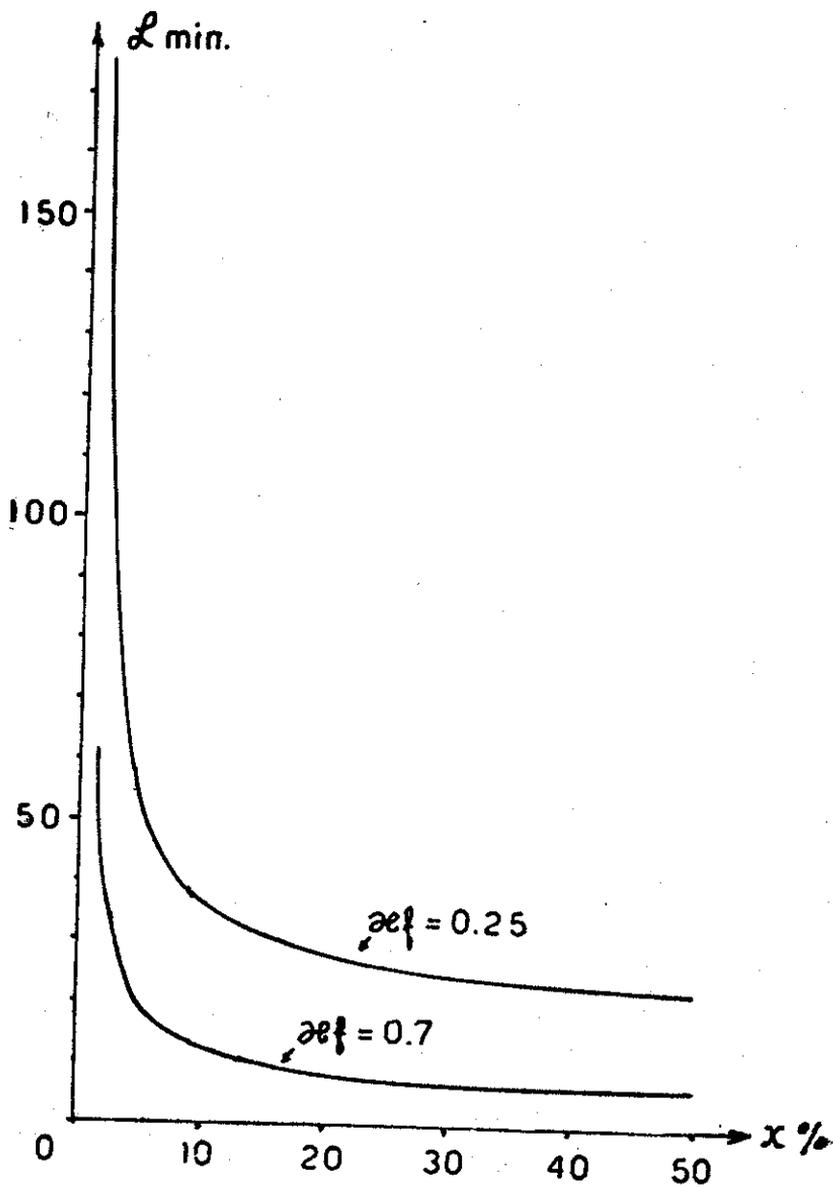


FIG. 3
Dependencia de L_{min} de x .

Para encontrar el valor óptimo de la densidad superficial $(\rho d)_{opt}$ de la muestra, diferenciamos L con respecto a ρd e igualemos a cero la expresión obtenida. En los gráficos de las Fig. 1 y Fig. 2 se dan los valores de $(\rho d)_{opt}$ en dependencia de la concentración del hierro metálico en la muestra y del parámetro κf que caracteriza el valor relativo del Efecto Mössbauer para el isótopo en cuestión.

Los valores de $L = L_{min}$ que corresponden a $\rho d = (\rho d)_{opt}$ para $\kappa f = 0.25$ y $\kappa f = 0.7$ en dependencia de la concentración se dan en la Fig. 3. El coeficiente máximo de debilitamiento M en los cálculos, se tomó igual a $M = 33,5 \text{ cm}^2/\text{q}$ lo que corresponde al caso real del producto tecnológico de la fábrica "Cmdte. René Ramos Latour". La cantidad de metal en la muestra prácticamente no cambia teniendo lugar sólo una redistribución del contenido del metal oxidado y no oxidado lo que permite considerar este coeficiente constante en todo el rango de cambio del hierro metálico. En vista de que las ecuaciones obtenidas se pueden resolver sólo con métodos aproximados todos los cálculos se llevaron a cabo en la máquina computador-aria Elliot 803-B.

En el caso en que prevalecen los errores instrumentales con una gran exactitud se puede suponer que:

$$\delta J_{vins} = \delta J_{ins} \quad (14)$$

entonces la expresión (10) toma forma de:

$$\delta x = 1.41 \cdot \delta J_{ins} \cdot M \quad (15)$$

donde:

$$M = \frac{1 - \kappa f \{1 - e^{-k\rho d x} I_0(k\rho d x)\}}{\kappa f \cdot k\rho d x [e^{-k\rho d x} I_0(k\rho d x) - e^{-k\rho d x} I_1(k\rho d x)]} \quad (16)$$

Diferenciando M con respecto a ρd e igualando a cero la expresión obtenida encontramos los valores de $(\rho d)_{opt}$ para las diferentes X y κf en caso cuando prevalecen los errores instrumentales (Ver Fig. 4 y Fig. 5).

Llama la atención el hecho que $(\rho d)_{opt}$ en el caso dado no tiende a ∞ como esto tiene lugar en las mediciones por absorción de radiación de los parámetros de las muestras en ausencia del Efecto de Mössbauer y tiene un valor determinado finito. El valor $M = M_{min}$ que corresponde a $\rho d = \rho d_{opt}$ para $\kappa f = 0.25$ y $\kappa f = 0.7$ en dependencia de la concentración x se dan en la Fig. 6.

Las curvas obtenidas permiten encontrar el valor óptimo de la densidad superficial de la muestra cuando prevalecen los errores estadísticos o instru-

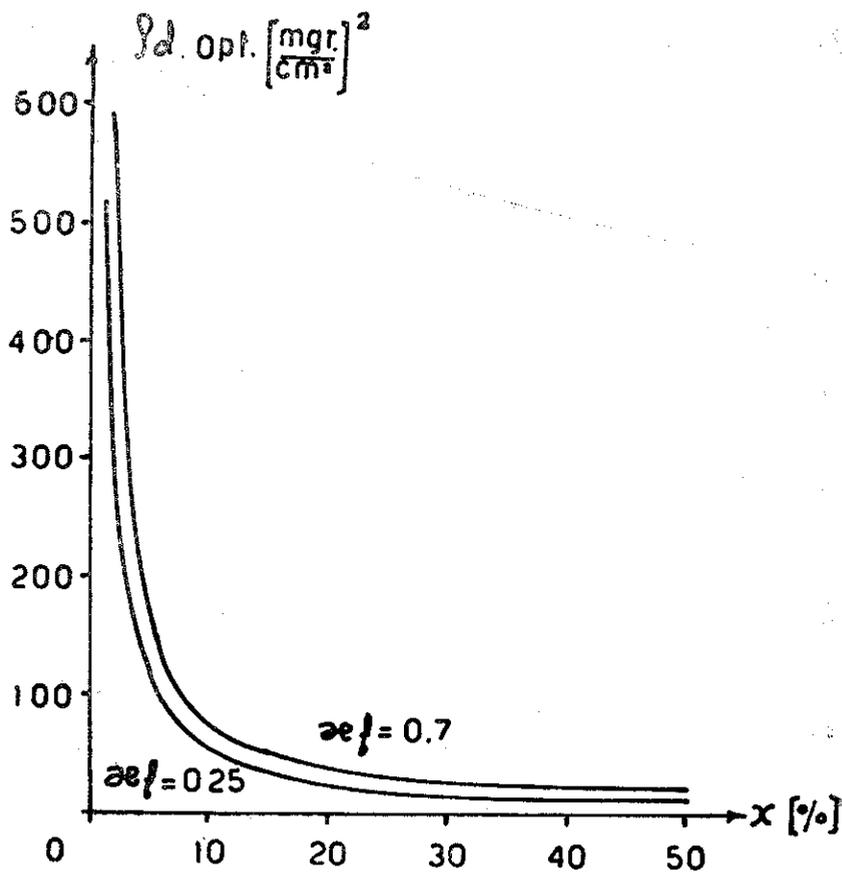


FIG. 4

Dependencia de $(\rho d)_{opt}$ de x en el caso cuando prevalecen los errores instrumentales.

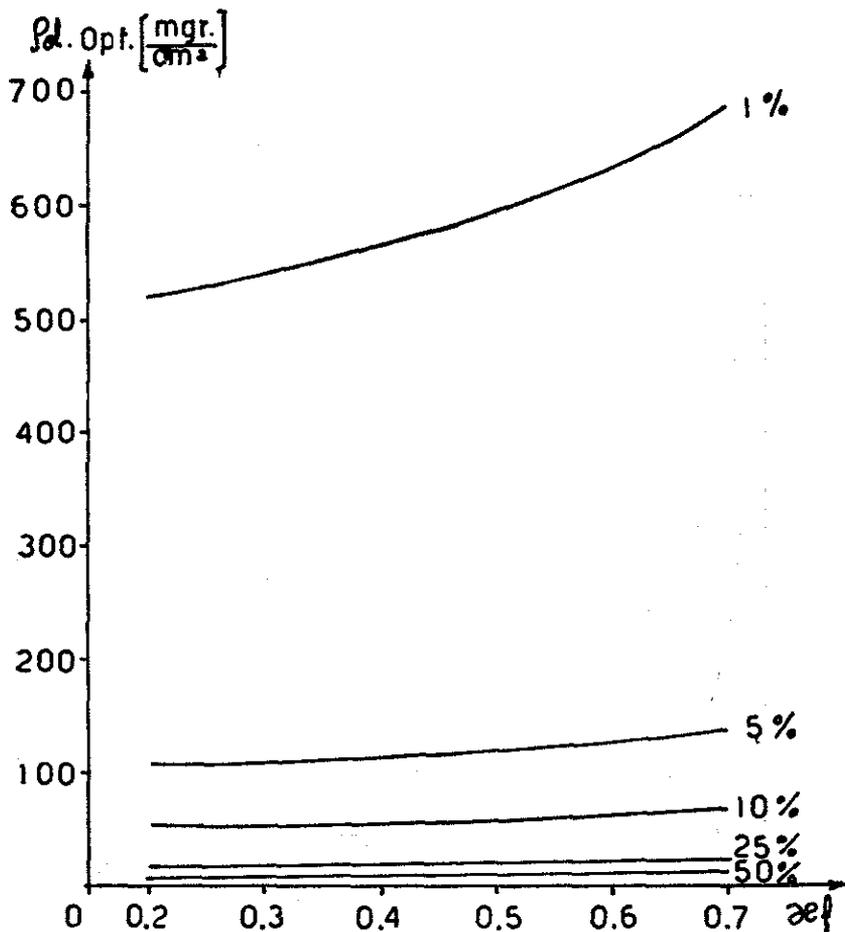


FIG. 5

Dependencia de $(\rho d)_{opt}$ de $x f$ en el caso en que prevalecen los errores instrumentales.

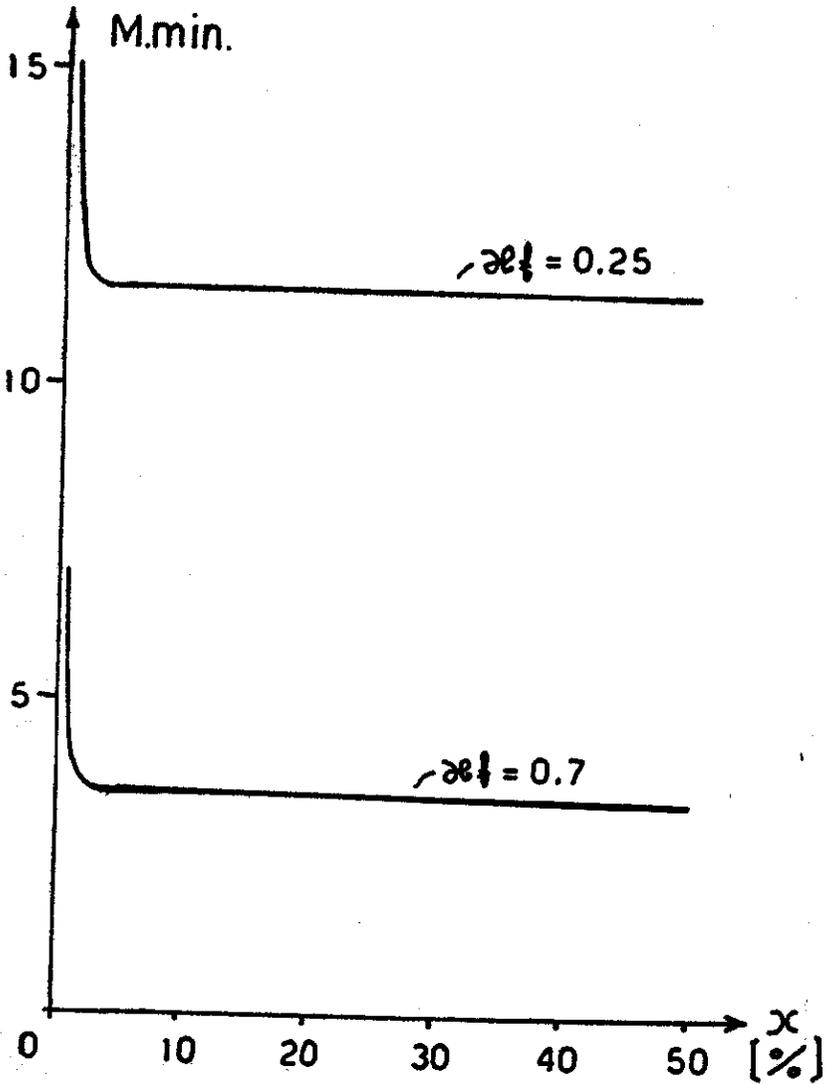


FIG. 6
Dependencia de M_{\min} de x .

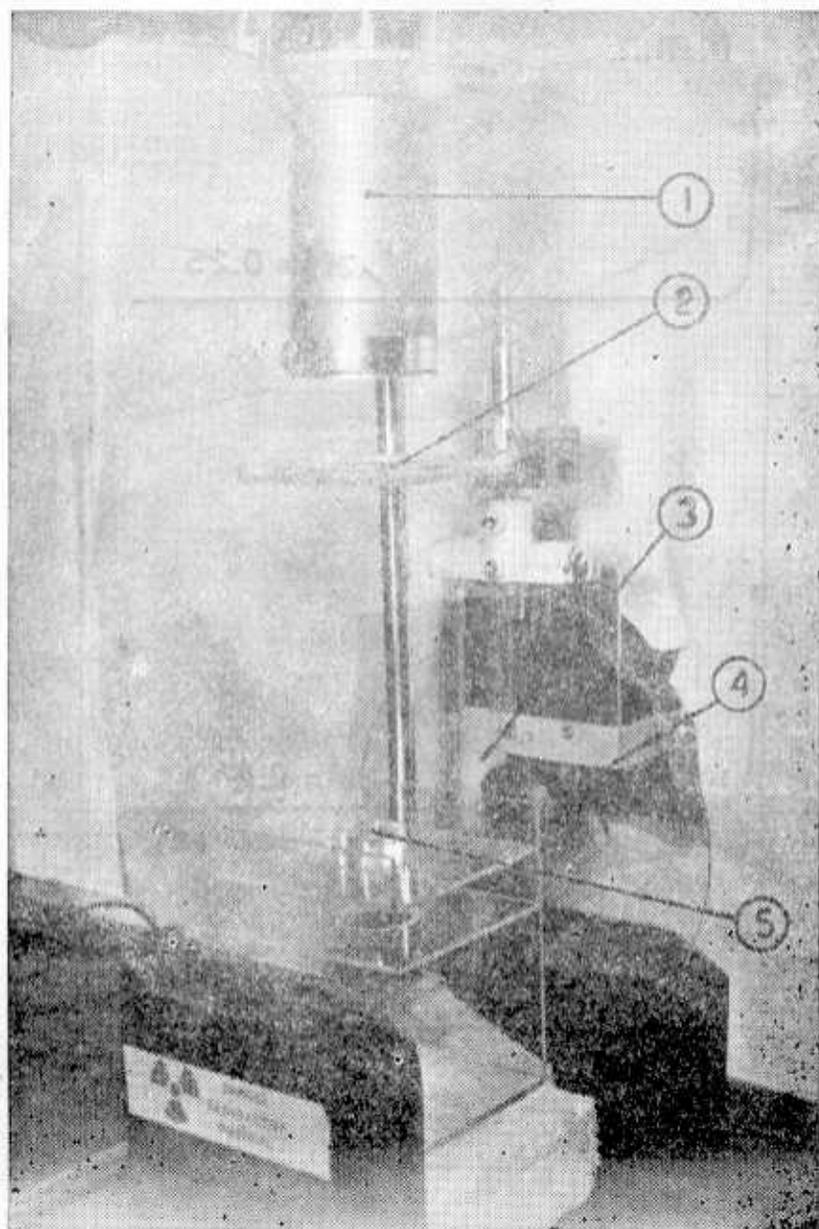


Fig. 7

Montaje experimental. 1 contador de centelleo. 2 muestra. 3 excéntrico. 4 motor con reductor. 5 fuente radioactiva.

mentales, sin embargo en la práctica frecuentemente se encuentran los casos cuando no se puede despreciar a uno de estos errores.

En este caso:

$$\delta x = \sqrt{(\delta x)_{st}^2 + (\delta x)_{ins}^2}$$

Aquí es necesario calcular el error total en la determinación de la concentración no en forma general como se hizo anteriormente sino que es necesario considerar condiciones concretas de medición.

En la Fig. 7 se ve una foto de el equipo experimental donde se van a comprobar las características fundamentales del método en cuestión. La radiación de la fuente Mössbauer (5) de Co57 con actividad igual a $a=1\text{mC}$ atraviesa la muestra (2) de una densidad superficial dada ρd y se detecta por un contador de centelleo (1) de ventana de Berilio con un cristal de NaI(TL). La señal del contador después de amplificarse se analizan por un analizador de amplitudes que elije los impulsos correspondientes a la energía de la línea de Mössbauer de 14.4 KeV. La salida del analizador se conecta a un contador de pulsos. El movimiento lineal se comunica a la muestra por medio de una excéntrica (3) que se pone en movimiento con un motor con reductor (4). Las dimensiones y forma de la excéntrica están elegidas de tal manera que la velocidad de la muestra sea de 1.2 cm/seg. Lo que asegura que trabajemos fuera de los límites del espectro de Mössbauer aún en el caso de las líneas desdobladas magnéticas características para el Fe_2O_3 . Las mediciones en cada caso se llevan a cabo durante 10 minutos con la muestra estática y después en movimiento. La efectividad de registro del detector para la línea de 14.4 KeV es de casi igual al 80%. El haz de radiación en ausencia de la muestra es igual a:

$$J_0 = 3.7 \cdot 10^7 \cdot a \cdot \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \frac{S_D}{4 \pi l^2} \quad (18)$$

donde: α — es el coeficiente de conversión interna para el Fe 57.

S_D — es el área del detector.

l — es la distancia de la fuente al detector.

En nuestro caso $S_D=10\text{cm}^2$, $l=20\text{cms}$

$J_0 = 4600$ quantos/seg y el error instrumental de la medición de la intensidad de radiación δJ_{ins} es del orden del 0.5%.

En las Figs. 8, 9, y 10 se dan las curvas de dependencias calculadas teóricamente por las fórmulas (12, 15, 17) δx_{st} , δx_{ins} y δx de la densidad superficial de la muestra ρd para las condiciones del experimento para

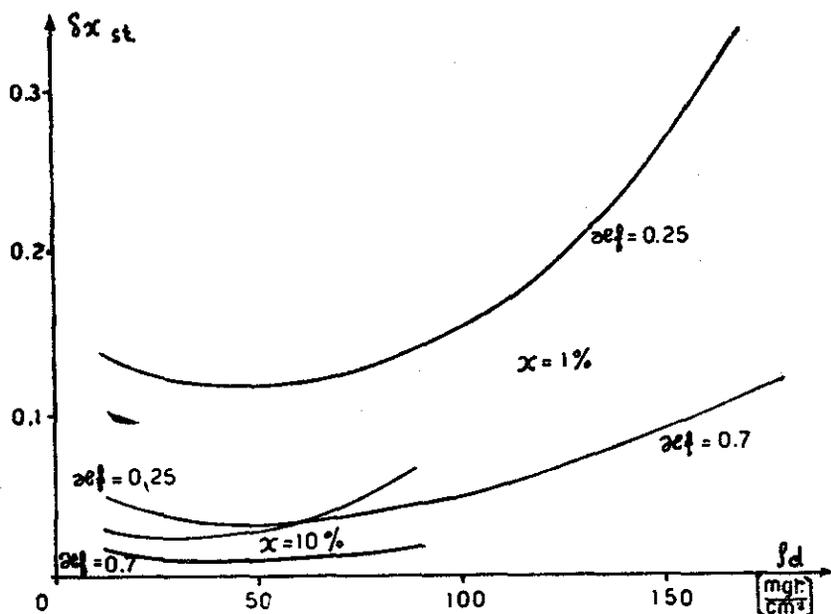


FIG. 8

Dependencia de δx_{st} de la densidad superficial de la muestra ρ_d .

dos concentraciones del hierro metálico (1 y 10%) y para dos valores de αf (0.25 y 0.7).

De estos datos se puede concluir que el método es de una exactitud relativamente pequeña en la determinación del contenido de hierro, particularmente para el caso de concentraciones pequeñas y para αf pequeñas aún cuando se imponen exigencias muy rígidas para los errores instrumentales.

Es necesario llevar a cabo una investigación experimental detallada con la finalidad de poder recomendar para el control automático del hierro metálico el método estudiado para que los valores de los errores de las mediciones sean aceptables.

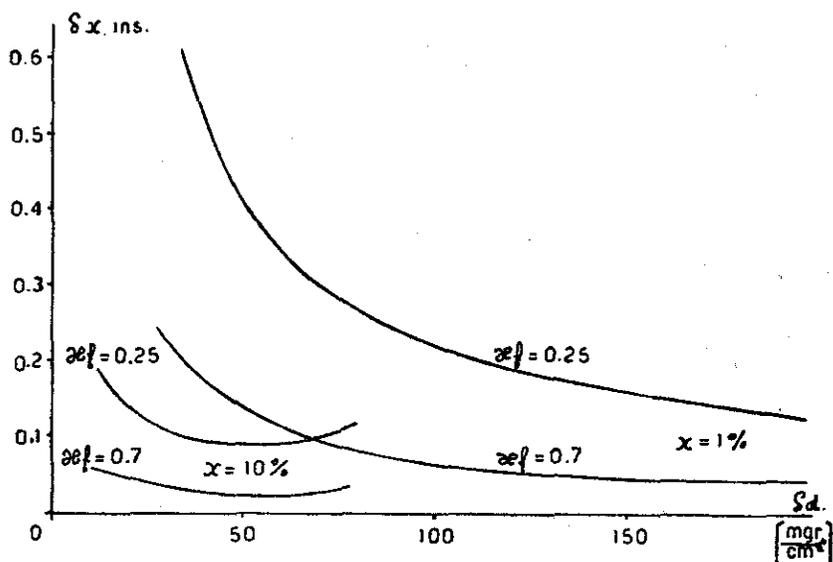


FIG. 9

Dependencia de $\delta x_{ins.}$ de la densidad superficial de la muestra ρd .

Uso del efecto Mössbauer para el control de los procesos tecnológicos de la Industria Metalúrgica Cubana.

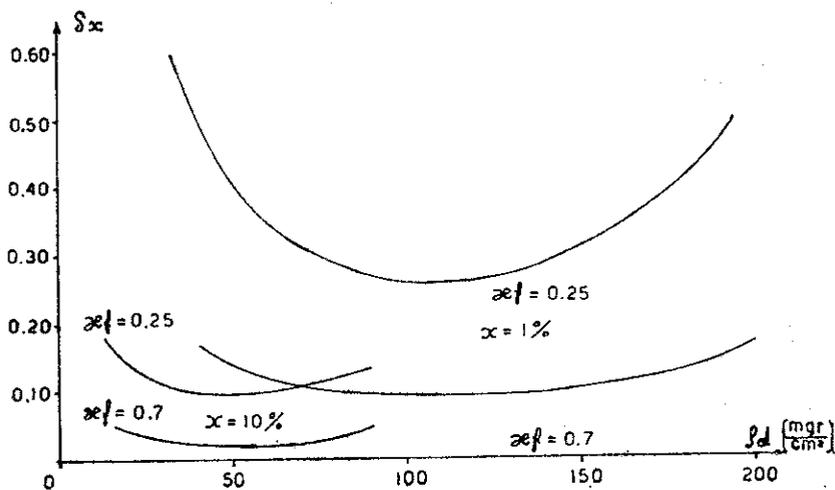


Fig. 10

Dependencia de δx de la densidad superficial de la muestra ρ_d .

CENIC

Publicación periódica del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

Serie B. Ciencias Físicas

Vol. 1. No. 2. Diciembre de 1969

Fuentes J., Durán O., Bermudez C., Verjovsky B., y Meltzer L.

R E S U M E N

3.—Lic. Juan Fuentes, Ing. B. Verjovsky, Ing. Lel Meltzer, Ing. Durán.

USO DEL EFECTO MASSBAUER PARA EL CONTROL DE LOS PROCESOS TECNOLÓGICOS DE LA INDUSTRIA METALURGICA DE CUBA

Para el control del contenido del hierro metálico en los productos tecnológicos en el proceso de reducción de los minerales de Ni y de Co se propone utilizar el efecto Mössbauer.

Se ha hecho un análisis teórico de la influencia de los diferentes factores en la precisión. Se han obtenido las fórmulas para determinar los parámetros del instrumento y las condiciones óptimas de medición para diferentes concentraciones de Fe metálico en el producto.

Los resultados obtenidos muestran que es posible medir con una precisión satisfactoria el contenido de Fe metálico en los minerales procesados siempre que se cumplan una serie de requisitos muy precisos en los equipos de medición.

S U M M A R Y

For the control of the content of metallic iron in the technological products during the reduction process of Ni and Co, ores the use of the Mössbauer Effect is proposed.

A theoretical analysis of the influence of the different factors in the precision, was carried out. The relations for the determinations of the instruments parameters and the optimal conditions of the measurement for different concentrations of metallic iron in the product, were obtained.

The results obtained show that it is possible to measure, with adequate precision, the processed ores whenever a series of requirements were fulfilled in the measurement equipment.

B I B L I O G R A F I A

1. Shumilovski N.N., Betin I.P., Verjovski B.I., Kalmakov A.A., Meltzer L.V., Ovcharenko E.I. "Métodos físicos y fisico químicos de control de la composición y propiedades de las sustancias. Métodos radioisotópicos y rentgenoespectrales". Moscú, 1965.

Uso del efecto Mössbauer para el control de los procesos tecnológicos de la Industria Metalúrgica Cubana.