

L'analisi pronta con neutroni di cemento e carbone

di Davide Allegri e Armando Foglio Para

La 'Prompt Gamma Neutron Activation Analysis' (PGNAA), è una tecnica di origine nucleare che trova vasta applicazione nelle industrie del cemento e del carbone per il monitoraggio in tempo reale degli elementi presenti nel materiale di produzione. Il materiale in esame viene irraggiato con neutroni provenienti da sorgenti inserite nell'apparato di misura, per poi rivelare le radiazioni gamma, caratteristiche dei vari elementi, emesse a seguito della cattura dei neutroni.

Viene descritta in questa nota la "Prompt Gamma Neutron Activation Analysis" (PGNAA), in cui i materiali in esame sono sottoposti ad un flusso di neutroni, per analizzare le radiazioni gamma pronte che seguono la loro cattura. L'analisi è molto diffusa nelle industrie del cemento e del carbone per il monitoraggio in tempo reale degli elementi nei materiali di produzione [1], sia quali normali costituenti, sia quali impurità. I flussi monitorati superano le 1.000 t/ora.

La PGNAA si basa quindi sull'emissione di radiazioni gamma "pronte" (cioè quasi immediate) dagli isotopi di un elemento, a seguito della cattura di neutroni rallentati alle energie termiche. Il fenomeno era già noto a pochi anni dalla scoperta del neutrone (1932) ma solo nel 1984 venne commercializzato il primo analizzatore in linea (si veda la Figura 1, adattata da un manuale della società "Thermo Gamma-Metrics" di San Diego, California) per monitorare in tempo reale gli elementi presenti nel carbone. Il sistema era in grado di analizzare, minuto per minuto, decine di elementi e poteva stimare anche il contenuto di zolfo e la sua emissione nella combustione, il potere calorifico del materiale e le materie volatili.

D. Allegri, Consulente industriale - Via Don Luigi Sturzo, 3 - 20052 Monza (MI); A. Foglio Para, Dipartimento di Ingegneria nucleare - Politecnico di Milano - Via Ponzio, 34/3 - 20133 Milano. armando.foglio@polimi.it.

Poiché gli ossidi presenti nelle ceneri sono presenti anche nel cemento (come SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO), l'analizzatore trovò largo impiego nelle cementerie e affiancò in pochi anni l'analisi tramite raggi X, con il vantaggio di operare sul materiale "tal quale" senza preparazioni preliminari in laboratorio. Inoltre, la PGNAA permette l'analisi in profondità del

campione (decine di cm rispetto a pochi mm dei raggi X a bassa energia), sia pure con la limitazione di una minore accuratezza delle singole misure, da considerarsi come medie sulla superficie totale irraggiata nel tempo di misura e su una profondità, appunto, di decine di cm. In caso di rilevante non omogeneità, viene prevista una grossolana miscelazione del materiale sul nastro. È importante anche segnalare che la radioattività indotta nel materiale è trascurabile.

Dopo quasi vent'anni la situazione si è evoluta: da un lato le analisi con raggi X in laboratorio, se automatizzate, richiedono tempi sempre più brevi; d'altro lato anche gli analizzatori PGNAA permettono una mi-



Un'apparecchiatura per l'analisi pronta con neutroni del cemento di costruzione Thermo Gamma-Metrics (San Diego, CA)

gliore accuratezza. La valutazione delle analisi in linea sul carbone viene ad esempio discussa nel recente Standard D 6543-00 dell'"American Society for Testing and Materials".

Un tipico analizzatore per PGNAA, come quello di Figura 1, prevede l'utilizzo di una sorgente di neutroni di californio-252 (un transuranico prodotto nei reattori nucleari che emette 3-4 neutroni per ogni fissione spontanea), rivelatori delle radiazioni gamma di cattura e ulteriori sorgenti gamma (di cesio-137) per la misura della densità del materiale. Questo modello, a "canale verticale", è utilizzato negli impianti di estrazione del carbone e nelle analisi delle "farine" di cemento all'uscita dei mulini. Altri model-

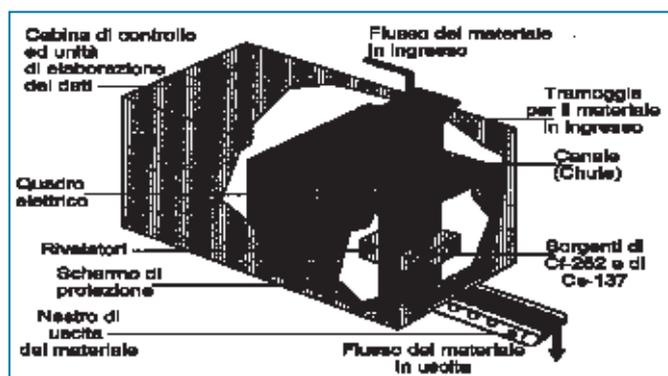


Figura 1 - Spaccato di un analizzatore per PGNAA a canale verticale

li, a "canale orizzontale", sono stati sviluppati per la produzione e lo stoccaggio del cemento nelle fasi precedenti la macinazione fine e la cottura.

Sul finire degli anni Novanta vi erano oltre 200 installazioni nelle varie parti del mondo, sia industrializzate sia in via di sviluppo, con quattro aziende principali presenti sul mercato. Fra i vari apparati possono variare il numero, le dimensioni e il tipo dei rivelatori gamma, l'elettronica di controllo, la sorgente di neutroni (da californio-252, di minor costo, o da reazione nucleare indotta, con energie normalmente più elevate e prestazioni più estese). Nel seguito si farà riferimento ai modelli maggiormente sperimentati, riportando infine le principali problematiche sinora emerse. A titolo orientativo il costo delle apparecchiature può arrivare fino ad 1 miliardo di lire, comprensivo dell'adattamento all'applicazione specifica e delle verifiche periodiche. Il panorama mondiale dei produttori può essere facilmente ritrovato sulla rete alla voce PGNAA. Si può anche ricordare che questa analisi viene applicata ad altri settori, sia pure con diffusione meno estesa o a livello sperimentale. Sono in effetti descritte in letteratura applicazioni riguardanti la ricerca di ordigni bellici e di esplosivi, e anche l'analisi su volontari di taluni costituenti del corpo umano (come l'azoto quale indicatore del contenuto di proteine). Un settore specifico molto sviluppato è poi quello dell'ispezione di materiale nucleare.

I componenti di un analizzatore per PGNAA

Come già accennato, i componenti che caratterizzano un analizzatore per PGNAA sono le sorgenti di neutroni e i rivelatori di radiazioni gamma.

Le sorgenti di neutroni

Si utilizzano principalmente sorgenti di ca-

lifornio-252, Cf-252, e generatori di neutroni, descritti brevemente nel seguito. Se da un punto di vista economico le sorgenti di Cf-252 sono più vantaggiose, in linea generale il generatore garantisce migliori prestazioni. I neutroni di maggiore energia durante il rallentamento determinano infatti ulteriori rea-

• Cf-252

È principalmente un emettitore α con un dimezzamento di 2,65 anni. Si ha anche il 3% di fissioni spontanee, per cui 1 milligrammo di Cf-252 emette oltre $2 \cdot 10^9$ neutroni al secondo. La produzione mondiale è però solo di centinaia di milligrammi per anno. Le sorgenti utilizzate nella PGNAA sono fino a 100 μg , in 2 o 3 capsule. Il costo attuale è approssimativamente di 30.000 \$ per 50 μg .

• Generatori di neutroni

Sono costituiti da un tubo a vuoto contenente una sorgente di ioni deuterio e un bersaglio sottile di idruro di titanio caricato con trizio. Applicando una tensione di centinaia di kV, gli ioni deuterio vengono accelerati sul bersaglio, dove, per reazione di fusione, si producono neutroni di 14,1 MeV. La normale durata di funzionamento del generatore arriva a 5.000÷8.000 ore, corrispondenti a circa 2÷3 anni di normale attività lavorativa. Nelle grandi cementerie a produzione continua l'utilizzazione del tubo è dell'ordine di un anno.

I rivelatori di radiazioni gamma

I principali sono i rivelatori a scintillazione di ioduro di sodio, NaI, che hanno ancora la maggiore diffusione, e i rivelatori a semiconduttore di germanio iperpuro, o High Purity Germanium, HPGe. Poiché le emissioni gamma pronte prevedono energie sino a 10 MeV vanno impiegate dimensioni elevate per aumentare l'efficienza di rivelazione.

I rivelatori a scintillazione utilizzano una sostanza scintillante, lo ioduro di sodio, che converte in luce visibile parte dell'energia ceduta dalle radiazioni, facendola incidere su un dispositivo (il tubo fotomoltiplicatore, o PMT) che emette elettroni per effetto fotoelettrico. Il numero di elettroni aumenta

poi con un processo di amplificazione in cascata che dipende dall'alta tensione fornita al PMT. Il segnale analogico viene infine convertito in un valore digitale da un apposito modulo elettronico. Gli elettroni primari sono però in numero ridotto, con fluttuazioni non trascurabili, mentre il PMT e l'elettronica associata sono sorgenti di rumore, in particolare negli ambienti industriali di interesse: di conseguenza gli impulsi possono variare in ampiezza e la risoluzione energetica è attorno al 7%.

I rivelatori a semiconduttore possono essere considerati l'analogo, allo stato solido, delle camere di ionizzazione a gas in quanto gli elettroni e le lacune prodotti dalle radiazioni gamma costituiscono i portatori di carica in analogia ad elettroni e ioni nei gas. La loro risoluzione energetica è decine di volte migliore rispetto ai rivelatori a scintillazione: in fase di funzionamento il germanio va però portato alla temperatura dell'azoto liquido, e poi eventualmente ricondotto a temperatura ambiente. Per questa particolarità, e per il costo superiore, la loro introduzione nell'applicazione specifica è recente. Entrambi i rivelatori forniscono lo spettro energetico delle radiazioni gamma emesse. Come primo riferimento per le analisi si considera il picco dell'idrogeno, a 2,2 MeV, sulla parte a bassa energia dello spettro, e i picchi dell'azoto e del calcio a maggiore energia, che sono sempre presenti nei materiali. Da questa taratura è possibile ottenere la posizione dei picchi previsti per il tipo di materiale in esame. Tali dati sono disponibili in apposite "librerie" degli analizzatori che descrivono gli spettri gamma attesi per i materiali di interesse. A questo proposito si riportano in Tabella gli elementi di interesse nella composizione di alcuni materiali e nella Figura 2, un esempio di spettro gamma di un campione di silicio ottenuto con un rivelatore di NaI.

In linea teorica, se la matrice non dà luogo ad interferenze, la sensibilità per i vari elementi dipende dalla probabilità della reazione di cattura (misurata dalla sua sezione d'urto) che può variare di ordini di grandezza e dall'abbondanza e rivelabilità delle radiazioni emesse. Per gli elementi in Tabella, le migliori sensibilità teoriche si ottengono per S, K, Ti e Na, e le peggiori per C e N. Nella pratica il metodo ricerca le percentuali dei vari elementi e quindi la composizione della matrice assume un ruolo fondamentale.

Problematiche operative

Per completare la presentazione delle applicazioni industriali verranno ricordate le

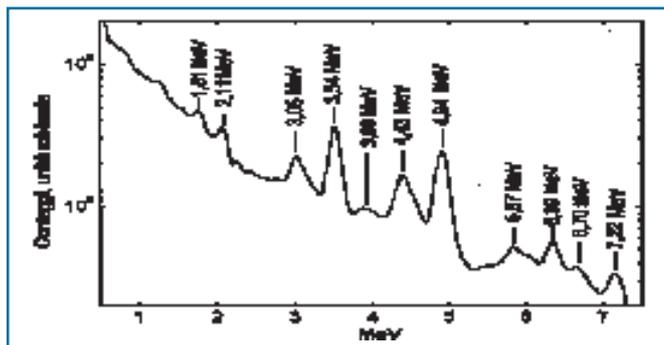


Figura 2 - Spettro delle radiazioni gamma pronte emesse da un campione di silicio (Libreria Thermo Gamma-Metrics di San Diego, California). In letteratura sono reperibili spettri analoghi quale risultato delle ampie sperimentazioni condotte a partire dagli anni Sessanta [2]

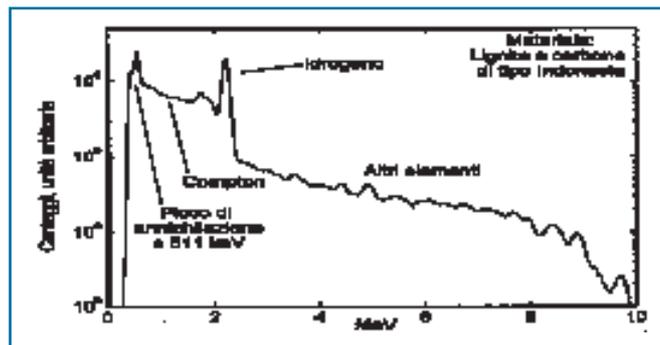


Figura 3 - Spettro della PGNAA di lignite e carbone. È possibile distinguere il picco di annichilazione (primo picco a sinistra a 0,511 MeV), il fondo continuo dell'effetto Compton e il picco dell'idrogeno a 2,2 MeV

Tabella - Elementi di interesse nella composizione di alcuni materiali

Materiale	Elementi comuni	Altri elementi
Calcere		Na
Argilla	Si, Ca, Al, Fe, S, Mg, Ti	Na, K
Carbone		Na, K, C, N, Cl

principali problematiche che si incontrano nell'analisi di cemento e carbone, derivanti sia da possibili variabilità del flusso di materiale o della sua composizione. Un paragrafo a parte riguarda poi in modo specifico il monitoraggio dell'umidità del materiale, particolarmente importante nel caso del carbone.

Il flusso di materiale

Nel caso di discontinuità di produzione, la presenza improvvisa di materiale determina un ritardo nell'analisi, prima che si raggiungano le condizioni ottimali. Ciò a causa della stabilizzazione della procedura di analisi e del tempo necessario per ottenere la precisione statistica desiderata. Nei casi favorevoli questo ritardo può arrivare a circa 20 minuti. L'apparecchiatura, che si era ad auto-tarata su uno spettro "bianco" (ad esempio su idrogeno e azoto) richiede fino ad alcuni minuti per misurare i nuovi elementi, come il ferro nell'analisi del cemento e del carbone. La stabilità del flusso di materiale migliora quindi le prestazioni. Nel caso di alimentazione a lotti la condizione "di nastro vuoto" si verifica abitualmente per pochi secondi e il breve intervallo non è sufficiente a far scostare le tensioni di alimentazione dal punto di lavoro.

La composizione chimica del materiale

La stabilità della composizione del materiale si riflette sulla stabilità dello spettro delle radiazioni gamma ed è un ulteriore requisiti

concentrazione con flussi di materiale poco variabili. Le accuratze possono essere migliori dello 0,5%, nelle usuali condizioni operative.

L'umidità del materiale

Nella determinazione della composizione dei materiali un ruolo importante riguarda la misura dell'umidità, in particolare nel caso del carbone per le conseguenze sul potere calorifico e i costi di trasporto. La misura dell'umidità può basarsi sulla termalizzazione dei neutroni o l'emissione gamma dell'idrogeno presente, secondo metodologie ben note nelle applicazioni nucleari che qui possono essere immediatamente utilizzate senza ulteriori problemi di radioprotezione, già tenuti in conto nell'installazione. In ogni caso la metodologia più adatta dipende dall'applicazione. Sono diffusi anche dispositivi addizionali a microonde [3], basati sul valore elevato della costante dielettrica relativa dell'acqua, $\epsilon_r \sim 80$, (per l'aria $\epsilon_r \sim 1$), che comporta una maggiore attenuazione e sfasamento di un fascio di microonde.

Termalizzazione dei neutroni

La misura dell'umidità si basa in questo caso sulla termalizzazione dei neutroni di sorgente da parte dei materiali leggeri (principalmente l'idrogeno). Poiché il cemento è prevalentemente costituito da ossidi, l'idrogeno compare principalmente nell'acqua presente e la misura dei neutroni rallentati

to per garantire migliori prestazioni. Il software di ogni analizzatore è predisposto per i materiali comunemente utilizzati, con tabelle "di garanzia" per alcuni elementi in intervalli prestabiliti di

alle energie termiche fornisce un'indicazione del contenuto di umidità totale del materiale. Lo strumento impiegato è in questo caso un rivelatore di He-3, particolarmente sensibile per i neutroni termici.

Misura dell'acqua totale tramite la PGNAA

Anche in questo caso si misura tutto l'idrogeno contenuto nel materiale ed è quindi relativamente facile risalire alla percentuale di acqua nel cemento. Nel caso del carbone, come in Figura 3, sono però presenti altri composti contenenti idrogeno e si richiederebbe sia la determinazione diretta dell'ossigeno che la valutazione degli altri ossidi.

Per la minore energia dei neutroni emessi, la misura dell'ossigeno con una sorgente di Cf-252 è però difficoltosa e la sua percentuale si ricava abitualmente dalla differenza al 100% della somma delle percentuali degli altri elementi. Si procede poi alla valutazione degli ossidi presenti e in definitiva alla percentuale di acqua. L'accuratezza diminuisce ma si evita il ricorso ad uno strumento addizionale.

Bibliografia

- [1] T.A. Kirchner, I.E.A., Coal Research, September, 1991.
- [2] R.C. Greenwood, J.H. Reed, R.D. Kolar, IIT Research Institute, Contract No. AT(11-1)-578 for U.S. Atomic Energy Commission, 1963.
- [3] A. Klein, W. Pesy, *Aufbereitungs-Technik*, 1989, 9, 30.

Ringraziamenti - Si ringrazia la Thermo Gamma-Metrics, di San Diego, California, Usa, per la possibilità di riportare la fotografia e lo schema di un'apparecchiatura e di utilizzare dati di loro proprietà.