

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 210**

51 Int. Cl.:
G01N 23/223 (2006.01)
G01V 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **99948188 .0**
96 Fecha de presentación: **16.09.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1114310**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2001**

54 Título: **Analizador de elementos por fluorescencia de rayos X**

30 Prioridad:
17.09.1998 US 156078

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2012

73 Titular/es:
KATZ, ELISABETH
AHORNWEG 8
72226 SIMMERSFELD, DE

72 Inventor/es:
LAURILA, Melvin J.;
BACHMANN, Claus C. y
KLEIN, Albert P.

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 385 210 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Analizador de elementos por fluorescencia de rayos X

Antecedentes y sumario de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para analizar la composición del carbón, minerales y otras menas, usando espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (XRF, del inglés X-ray fluorescence). En la preparación y utilización del carbón como combustible, es necesario cuantificar las características químicas y físicas del carbón o mena. La adquisición o comercio del carbón se basa en una o más de las siguientes características químicas y físicas, que se miden durante la preparación y antes del uso de la carga de alimentación del carbón:

- 10
- contenido de cenizas
 - contenido de humedad
 - contenido de valor calorífico
 - contenido de azufre
 - análisis elemental

15 Con el fin de determinar estas características se debe de realizar un muestreo del carbón, preparando muestras y analizándolas luego según procedimientos habituales de laboratorio, como establecen organizaciones tales como la American Society for Testing and Materials (ASTM) y/o la International Organization of Standardization (ISO). Es un procedimiento costoso y largo que requiere entre dos horas y más de un día para llevarse a cabo.

20 Para abordar este problema, se han desarrollado varios analizadores de carbón. La mayoría de éstos son analizadores de cenizas y determinan el contenido de cenizas usando transmisión de energía dual o retrodispersión de rayos X o gamma, generados a partir de dos o más radioisótopos. Un habitual sistema de la técnica anterior, emplea una fuente de rayos gamma de baja energía (<60 KeV) y una de alta energía (>600 KeV) para medir dos señales que se pueden correlacionar con cenizas y densidad, respectivamente. Watt (patentes de EE.UU. n.ºs. 4.090.074 y 4.566.114) usa cualquier número de fuentes de radioisótopos a partir de un grupo que consiste en Am-241, Gd-153, Cd-109, Ba-133, Cs-137 y Co-57 para generar una serie de energías incidentes de rayos X y/o gamma, que se transmiten o dispersan a través de una capa de carbón. Para determinar el contenido de cenizas o de materia mineral presentes en el carbón, se usa una transmisión o dispersión de rayos X y/o gamma a una energía en la que hay una significativa diferencia en la absorción de radiación por unidad de peso en carbón o materia mineral, excluyendo el hierro (medición de cenizas a baja energía), en combinación con una medición de la densidad aparente (alta energía). Este es predominantemente, el tipo de analizador de ceniza usado.

30 Una variación de este analizador de cenizas fue desarrollada por Page, como se describe en la patente de EE.UU. n.º 4.486.894. Se incorporó un factor de corrección del hierro en la determinación de la ceniza. Se bombardea una muestra con radiación de baja energía (<60 KeV), comprendiendo la radiación primaria al menos dos espectros de energías (46 KeV y 9-17 KeV) para producir reacciones radioactivas en el carbón y medir la radiación retrodispersa en las mismas regiones de energía junto con un pico de fluorescencia de hierro a 6,4 KeV. El pico de fluorescencia de hierro también se puede relacionar con el contenido de azufre en ciertos carbonos. Page (patente de EE.UU. n.º 4.015.124) aproximó el contenido de azufre de un determinado tipo de hierro usando la regresión lineal múltiple:

$$S = a+bX+cY$$

40 en la que, S = concentración de azufre en la muestra de carbón; X = intensidad de la radiación fluorescente emitida por el azufre en la muestra; Y = intensidad de la radiación fluorescente emitida por el hierro en la muestra; y a, b, y c, son constantes.

Sin embargo, no se pudo medir con precisión el pico de azufre (X) y la relación se rompe cuando las pirritas de hierro (FeS₂) o bien, no se encuentran en concentraciones suficientes para ser detectadas con un contador proporcional o bien, no se pueden relacionar directamente con el contenido total de azufre.

45 El uso en la técnica anterior de la fluorescencia de rayos X para el análisis elemental, y particularmente azufre, ha sido limitado por el hecho de que los característicos rayos X K α de azufre emitidos, tienen una energía de tan sólo 2,31 KeV. Por tanto, los rayos X se disipan rápidamente en el carbón (en 1 mm) o incluso en el aire. Para complicar la medición, el azufre normalmente aparece en concentraciones inferiores a 0,3% en el carbón. Marshall, en la patente de EE.UU. n.º 4.171.485 expone que el uso de fluorescencia de rayos X para otros materiales que no sean gases, requiere la preparación o bien la vaporización de una muestra, en una atmósfera que no confunda la medición. En cualquier caso, un problema de difícil muestreo y preparación de muestras compone los errores asociados con la fluorescencia de rayos X propiamente dicha.

El mejor método usado actualmente para determinar el contenido de azufre, al igual que de otros varios elementos presentes en el carbón, es medir directamente las diferentes energías de rayos gamma secundarias características, emitidas por los diferentes elementos cuando el carbón o las menas minerales son bombardeados por neutrones. El procedimiento de medición, según lo describe Marshall (véase referencia anterior) y Atwell en la patente de EE.UU. nº 4.582.992, se conoce en la técnica como análisis por activación neutrónica de rayos gamma instantáneos (PGNAA del inglés prompt gamma ray neutron activation analysis). Esta técnica se basa en el hecho, de que casi todos los elementos cuando son bombardeados con neutrones lentos, capturan estos neutrones al menos momentáneamente y forman un núcleo compuesto en un estado excitado. Usualmente, la emisión instantánea de uno o más rayos gamma con energías e intensidades que son únicamente características de los núcleos capturados, disipa la mayor parte de la energía de excitación. Debido a que estos rayos gamma instantáneos tienen con frecuencia energías en el intervalo de 2 a 11 MeV, pueden penetrar cantidades sustanciales de material hasta alcanzar un detector de rayos gamma, es decir, un detector por cintilación de NaI(Tl).

Sin embargo, debido a que se requieren altas energías para obtener suficiente penetración de corrientes de flujo de carbón que contienen partículas con tamaños máximos de 60,96 cm, esta técnica es costosa puesto que implica emisores de neutrones y la protección necesaria. La fluorescencia de rayos X proporciona una alternativa más segura y menos costosa, si se pueden resolver los problemas de presentación de muestras y de detección de rayos X.

La patente de EE.UU. nº 5.750.883 describe un método y un dispositivo para determinar el contenido de sal en alimentos tipo aperitivo. Se dirige un haz de rayos X hacia el alimento tipo aperitivo y un detector mide los rayos X retrodispersos. El detector se monta a una distancia entre 5,08 y 20,32 cm del alimento tipo aperitivo.

La presente invención aborda, tanto el muestreo como la detección de rayos X, en el diseño de un método de funcionamiento de un sistema de muestreo, usando un detector de rayos X fotodiodo PIN de Si enfriado termoelectricamente.

Los detectores usados en la espectrometría de rayos X en sistemas de la técnica anterior para medir la composición de carbón y menas minerales, han sido contadores proporcionales rellenos de gas, usando habitualmente un gas de relleno de baja densidad, tales como neón o xenón mezclados con argón. La resolución de 600 eV (FWHM) para contadores proporcionales a bajas energías de rayos X (inferior a Fe a 6,4 KeV) no posibilita una determinación precisa de elementos tales como azufre, silicio o aluminio. Por el contrario, un detector PIN de Si tiene una resolución de 186 eV (FWHM) para una fuente de rayos X de ^{55}Fe a 5,9 KeV. Otros detectores semiconductores o de silicio, por ejemplo, Si(Li), pueden lograr altas resoluciones similares, pero requieren estar en un criostato al vacío y enfriamiento mediante nitrógeno líquido. Esto limita seriamente las aplicaciones en las que se puede usar este sistema. El sistema debe ser compacto y robusto, de manera que se pueda localizar el detector dentro de un área de 5,08 cm de la superficie de la muestra.

Como se define en la presente invención, un medio de muestreo en línea se refiere a un medio de muestreo en el que la muestra no es estacionaria con respecto al analizador. Por ejemplo, el analizador puede permanecer en una posición estacionaria fija, adyacente a una corriente de muestreo en movimiento. Alternativamente, la muestra puede permanecer fija, y el analizador barre la muestra.

Montando el analizador elemental XRF muy cerca (< 5,08cm) de una corriente en movimiento de carbón o mena en partículas finas, es posible obtener medidas directas de $K\alpha$ característica, y en algunos casos rayos $K\beta$, para muchos de los elementos de la Tabla Periódica entre aluminio y plata. Al medir la composición del carbón, se pueden obtener picos de rayos X de aluminio, silicio, azufre, cloro, potasio, calcio, titanio y hierro. También se puede obtener, una medición de la ceniza como una función de los principales elementos en la ceniza y/o un pico de ceniza retrodisperso. Se puede usar un equipo transmisor/receptor de microondas, para relacionar atenuación de microondas o cambio de fase con el contenido de humedad.

El control informático del tamaño y frecuencia de la muestra sincronizados con el sistema de detección de rayos X, permite analizar y combinar cada incremento de muestra, de manera que se pueda obtener una muestra válida estadísticamente según los procedimientos ASTM y/o ISO. Como con cualquier dispositivo de muestreo, el analizador elemental XRF analiza una porción de la corriente de muestra que se supone que es (1) homogénea y (2) representativa del lote.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1, es un diagrama de bloques que muestra como un analizador elemental XRF se puede integrar con un sistema de muestreo mecánico, en una configuración de subcorriente.

La Figura 2, es vista gráfica de un analizador montado sobre un sistema de muestreo con una capa de carbón o mena transportada, a través de la zona de interrogación del analizador. Se usa un nivelador para dar forma uniforme a la superficie del material muestreado. Se muestra la disposición física de los principales componentes, que incluyen los elementos de procesamiento de señales.

La Figura 2A, es una vista aumentada de una carcasa de los componentes electrónicos y muestra una primera configuración de los generadores de rayos X, de manera que el eje de transmisión de la fuente de rayos X y el eje de detección son paralelos entre sí y normales (orientados a 90 grados) con respecto a la superficie de la muestra.

5 La Figura 2B, es una vista aumentada de una carcasa de los componentes electrónicos y muestra una segunda configuración de los generadores de rayos X, de manera que el eje de transmisión de la fuente de rayos X y el eje de detección del detector, se orientan generalmente en perpendicular a la superficie de la muestra y se alinean a 30 grados de cada uno.

10 La Figura 3, es vista gráfica de una realización alternativa en la que la muestra a ser analizada está en forma de suspensión y se transporta a través de la zona de interrogación en una celda de flujo. Se emplea un depósito de cabeza constante para asegurar el flujo uniforme y minimizar el arrastre de aire.

La Figura 4, es un típico espectro de fluorescencia de rayos X procedente de una muestra de carbón usando una fuente de excitación de ^{55}Fe . La fuente de excitación de ^{55}Fe es equivalente a un generador de rayos X con un objetivo de Cu.

Descripción detallada de la invención

15 En una realización preferida de la presente invención, un analizador elemental XRF 100 está en una configuración de subcorriente como se muestra en la Figura 1, en la que parte de la corriente de procedimiento a analizar se desvía mediante un adecuado sistema de muestreo para presentarla al analizador en línea 100. Si el carbón o mena a analizar tiene un tamaño de partículas máximo (95% pasan) superior a 10 mm, se necesita una etapa de reducción de tamaño para proporcionar una superficie uniforme para presentar al analizador 100 para interrogación.

20 La Figura 2 ilustra como se configura un sistema analizador elemental XRF 100 cuando se monta en un dispositivo mecánico de muestreo. Una muestra S de carbón o mena, habitualmente el producto primario a guardar (tras triturar) o el residuo secundario, se conducen 40 hasta pasar el analizador 100. Se usa un nivelador 50 para dar forma a la capa o lecho de material a interrogar. Si se quiere determinar la humedad, se monta un equipo de transmisor 64 y receptor 62 de microondas, arriba y abajo de la cinta transportadora 40 para determinar la humedad como una función de la atenuación de la señal de microondas. El medidor de humedad también puede servir como un sensor para determinar la presencia de material en la cinta transportadora 40. Si las señales de microondas se sitúan por debajo de un límite umbral señalando la presencia de material en la cinta transportadora 40, se enciende el analizador multicanal 70 para registrar cuentas de hasta 16.000 canales de resultados. En la realización preferida, la lectura de la MCA se muestra a través de un ordenador 74 u otro tipo de controlador lógico programable, que también está en comunicación con el receptor de microondas 62, si está presente. Un amplificador y fuente de energía 72 también forma parte del sistema 100 de la realización preferida, y también se proporcionan la señal y conexiones eléctricas apropiadas 76, 78.

35 Se emplea un tubo o generador de rayos X 20 para bombardear la muestra S con radiación incidente en el intervalo de 3 a 20 KeV (véase número de referencia 25 en Figuras 2a y 2b). Se pueden usar energías más elevadas, pero la eficacia de excitación para elementos inferiores al hierro (número atómico 26) en la Tabla Periódica cae cuando se usan energías superiores. Un generador de rayos X 20 es un cristal piroeléctrico que genera electrones energéticos que producen rayos X en un material objetivo, es decir, cobre o molibdeno. También se puede usar un radioisótopo o un tubo de rayos X, aunque no se prefiere.

40 Se usa un detector de silicio 10 para medir la radiación fluorescente resultante (véase número de referencia 25 en Figuras 2a y 2b). La realización preferida usa un fotodiodo PIN de Si enfriado termoeléctricamente como detector de rayos X. Se puede usar más de un detector 10, si se necesita más de una ruta de medición para representar toda la muestra. Se pueden aplicar otros tipos de detectores de silicio y sistemas de refrigeración.

45 Según se define en la presente invención, una geometría de retrodispersión es una en la que la fuente 20 y el detector 10 se disponen generalmente en el mismo lado de la muestra S. Por el contrario, una geometría de transmisión es una en la que la fuente 20 y el detector 10 están en lados opuestos de la muestra. En la presente invención, se prefiere una geometría de retrodispersión para el análisis de muestras sólidas. Para muestras líquidas, también se puede usar una geometría de transmisión.

50 El detector o detectores, 10 y el generador o generadores, 20 se montan a 5,08 cm de la superficie de la muestra S. Están protegidos por una delgada ventana 30 (0,0508-0,254 mm) que mantiene un ambiente herméticamente cerrado para los componentes electrónicos. Para minimizar la atenuación de los rayos X de baja energía producida por la ventana 30, se usa materiales de baja densidad atómica tales como polipropileno o polietileno. La película se puede revestir con una resina o acrílico para aumentar la durabilidad.

55 El detector 10 y el generador 20 se montan dentro de la carcasa del equipo 80 a un ángulo de 90 grados de cada uno, dejando el menor ángulo posible entre ellos. Según se define en la presente invención, la transmisión del eje de la fuente de rayos X 20 es el eje a lo largo del cual la emisión de rayos X alcanza un máximo. El eje de detección del

- 5 detector de fluorescencia de rayos X 20 se define como el normal de superficie del elemento sensor de fluorescencia de rayos X del detector 20. En una realización preferida el eje de transmisión de la fuente de rayos X y el eje de detección del detector 20 se orientan generalmente en perpendicular a la superficie de la muestra y se alinean a 30 grados de cada uno (Figura 2B). En una realización preferida, el eje de transmisión de la fuente de rayos X y el eje de detección son paralelos entre sí y normales (orientados a 90 grados) con respecto a la superficie de la muestra (Figura 2A). En la realización más preferida, se colocan concéntricamente uno o más generadores de rayos X 20 alrededor del detector 10 y todos lo anteriores están en perpendicular a la superficie de la muestra.
- También es posible, una configuración alternativa en la que el detector 10 y el generador 20 se montan en la parte inferior de un conducto.
- 10 La Figura 3, representa otra realización del analizador elemental XRF 200 para suspensiones. En este caso, se obtiene una muestra de la corriente de flujo mediante un cortador de muestra insertado en una tubería. La válvula accionada por ordenador 84 controla el flujo de la muestra de suspensión al analizador 200. Las muestras alrededor de una planta procesadora se pueden secuenciar al analizador 200 de esta manera.
- 15 Un depósito de cabeza constante 280 asegura un caudal fijo a través de la celda de flujo 82 que contiene detector o detectores 210 y generador o generadores 220, 222 de rayos X. También sirve como desaireador para suspensiones que contienen burbujas o aire arrastrado.
- 20 La celda de flujo 82 sostiene el detector 210 y generador 220 con la misma configuración que la descrita antes. Las ventanas se usan para cerrar herméticamente los componentes electrónicos en una cámara a prueba de agua. Incluye una segunda fuente de rayos X 222, o un calibrador de densidad separado, usado para medir la concentración de sólidos al correlacionar la densidad de suspensión (% de sólidos) con respecto a la atenuación de rayos X o de rayos gamma. Esto se realiza con una energía incidente de 20 KeV o superior, para minimizar los efectos de la composición mineralógica en la medición.
- 25 En cualquiera de las reivindicaciones descritas, un preamplificador envía la señal a un amplificador conformador 272 que está conectado a la entrada del analizador multicanal 270 (IVICA). La salida del MCA 270 es procesada por un ordenador o un controlador lógico programable 274 (PLC, del inglés programmable logic controller) para computar las concentraciones de diversos elementos en la muestra.
- 30 La Figura 4, proporciona un ejemplo de la salida del MCA 70, 270 que presenta un análisis elemental de un carbón del oeste de EE.UU. Las áreas bajo cada pico se correlacionan con la concentración de cada elemento. Se calibran usando una regresión lineal, y a veces, lineal múltiple (si se dan juntos más de un elemento en una determinada mineralización) con un análisis elemental de laboratorio de la muestra según los procedimientos ASTM ó ISO. Las ecuaciones de calibración lineal son posibles para bajas concentraciones de incluso los elementos más ligeros en el intervalo (por ejemplo, azufre en concentraciones tan bajas como de 0,5% en peso de ceniza o de 0,05% en peso de carbón) puesto que la resolución del pico elevado permite que el pico se distinga del fondo y se mantenga proporcionalmente.
- 35 En el caso del análisis de carbón, el contenido de cenizas se puede computar como una función de los principales elementos en la ceniza y/o un pico retrodisperso producido por dispersión de Compton y Raleigh del haz incidente de radiación. Se usa el contenido de hierro según se midió mediante fluorescencia de rayos X de línea K α de Fe, como un término en la ecuación para corregir fluctuaciones del hierro que afectan de manera desproporcionada los resultados computados de la ceniza.
- 40 El método descrito antes, mide directamente la composición elemental de carbón y mena mineral usando espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva. Esta proporciona una medición precisa del contenido de cenizas, al mejorar los métodos establecidos con el uso de compensación de hierro y puede resolver un pico de azufre hasta 0,5% en peso de cenizas.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método para realizar un análisis elemental en línea, que comprende: proporcionar una muestra de carbón o mena; dar forma a la muestra de carbón o mena; dirigir los rayos X hacia la muestra; detectar la fluorescencia de los rayos X proveniente de la muestra usando un detector de rayos X (10) que produce señales en respuesta a esto y se conecta a la salida de un analizador multicanal (270), se monta dicho detector de rayos X (10) a 5,08 cm de la muestra; y se presenta una composición elemental de la muestra basada en las señales producidas.
- 10 **2.** El método según la reivindicación 1, en el que el detector de rayos X es un detector de silicio enfriado.
- 3.** El método según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que la muestra de carbón o mena tiene un tamaño máximo de partículas de 10 mm.
- 4.** El método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el proporcionar la muestra incluye colocar la muestra de carbón en una cinta transportadora en movimiento (50).
- 5.** El método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que los rayos X son generados por al menos una fuente de rayos X (20).
- 15 **6.** El método según la reivindicación 5, en el que dicha al menos una fuente de rayos X (20) se caracteriza por un eje de transmisión, dicho al menos un detector de fluorescencia de rayos X (10) se caracteriza por un eje de detección y en el que el eje de transmisión de rayos X y dicho eje de detección, son paralelos entre sí y normales con respecto a la muestra.
- 20 **7.** El método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se dispone una delgada ventana entre la muestra y dicho al menos un detector de rayos X (10).
- 8.** El método según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la detección de la presencia de un nivel suficiente de material al fluir pasando por dicho detector de rayos X (10) para permitir análisis repetibles.
- 25 **9.** El método según la reivindicación 8, en el que la detección de la presencia de un nivel suficiente de material de muestra se realiza mediante un sensor de microondas, de rayos X o de rayos gamma, orientado en una geometría de transmisión.
- 10.** El método según una de las reivindicaciones anteriores, que incluye además la medición de la humedad de la muestra mediante un lector de humedad por microondas (62, 64).
- 30 **11.** El método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha al menos una fuente de rayos X produce rayos X incidentes en el intervalo de 3 a 20 KeV.

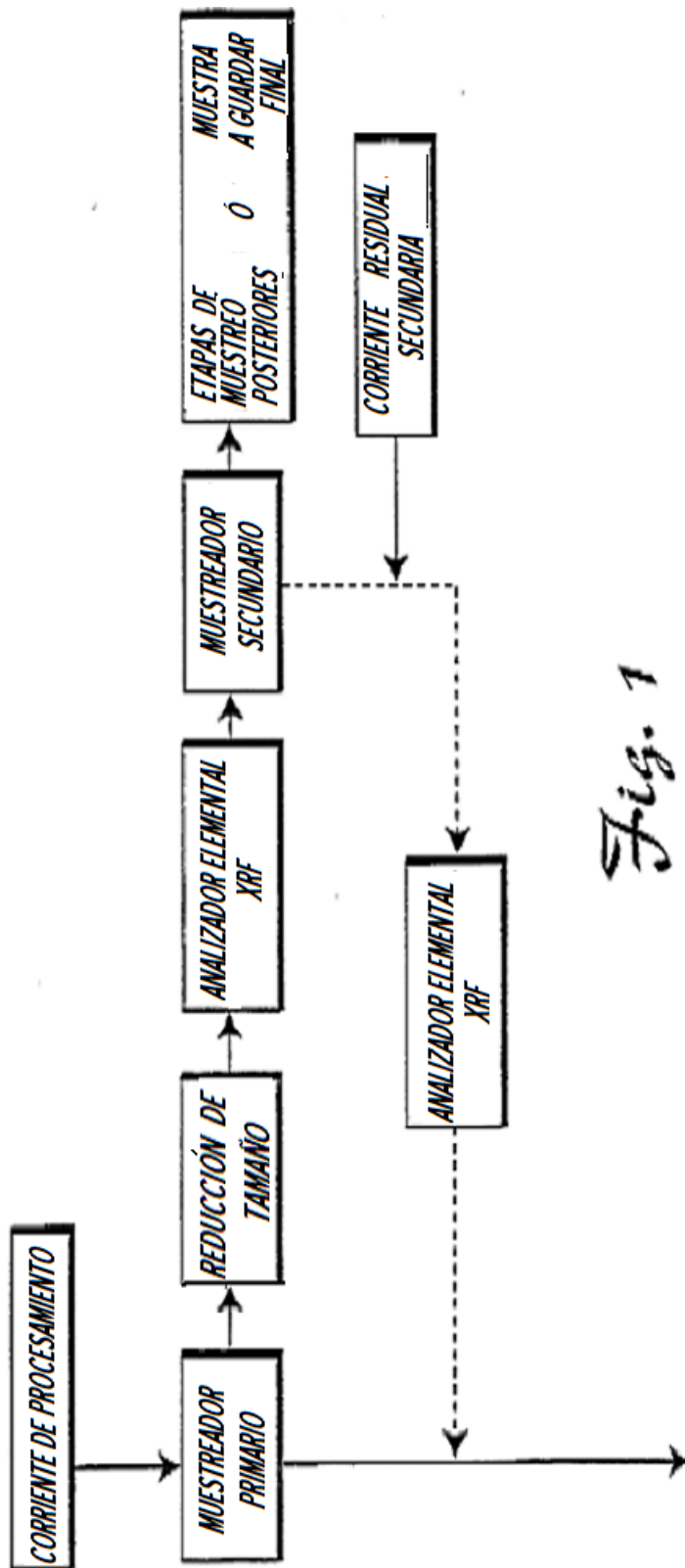


Fig. 1

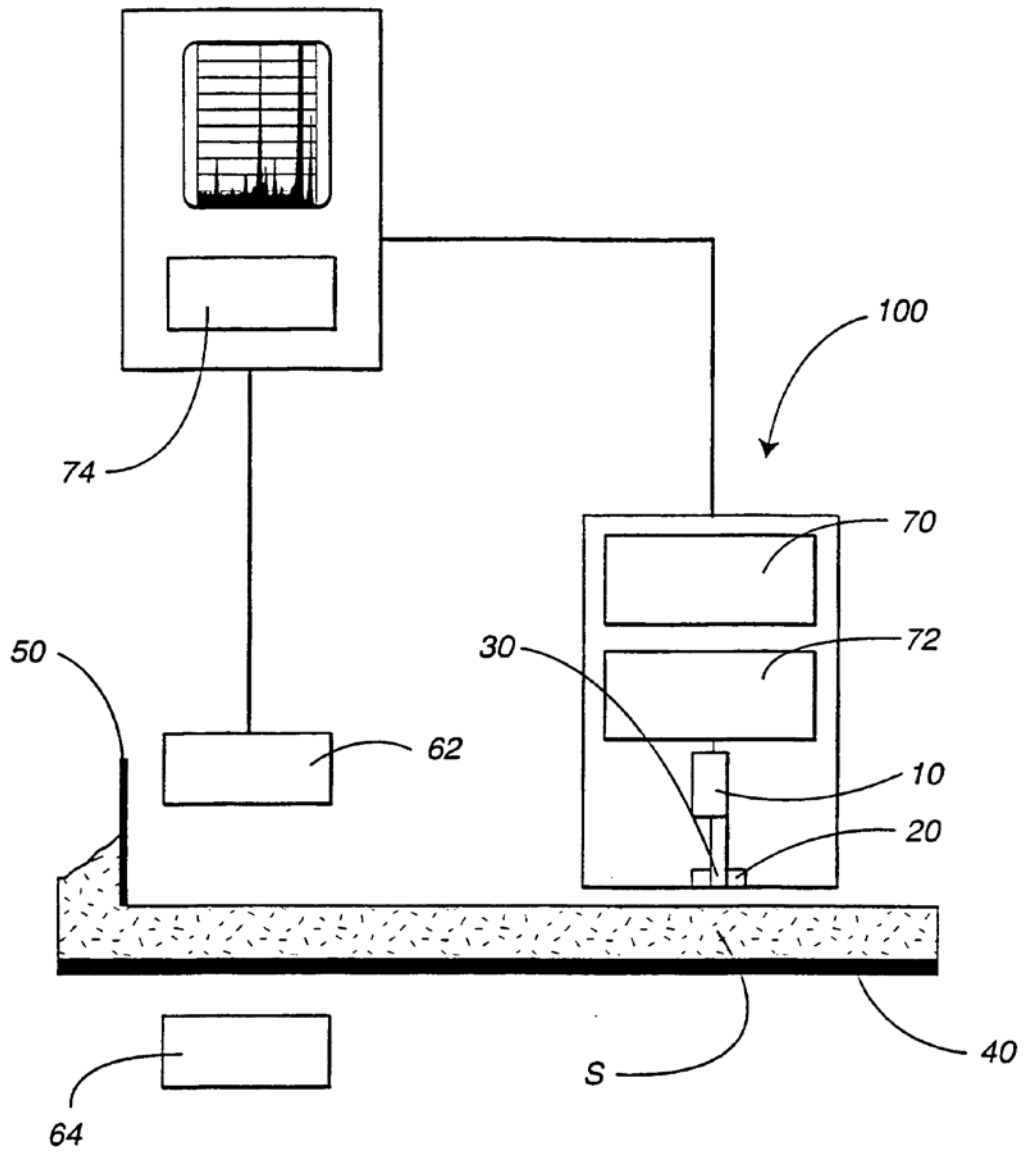


Fig. 2

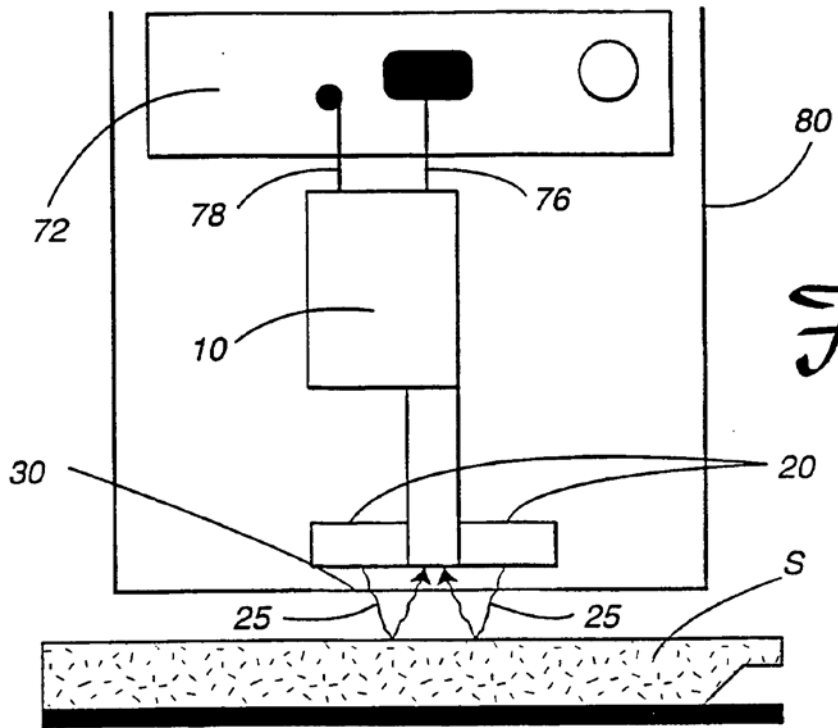


Fig. 2a

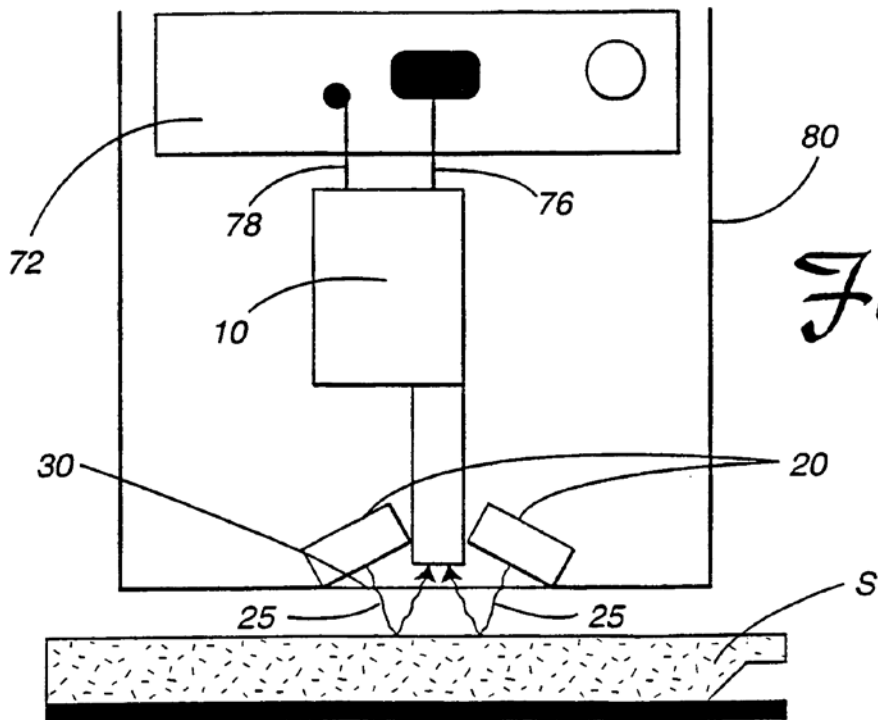
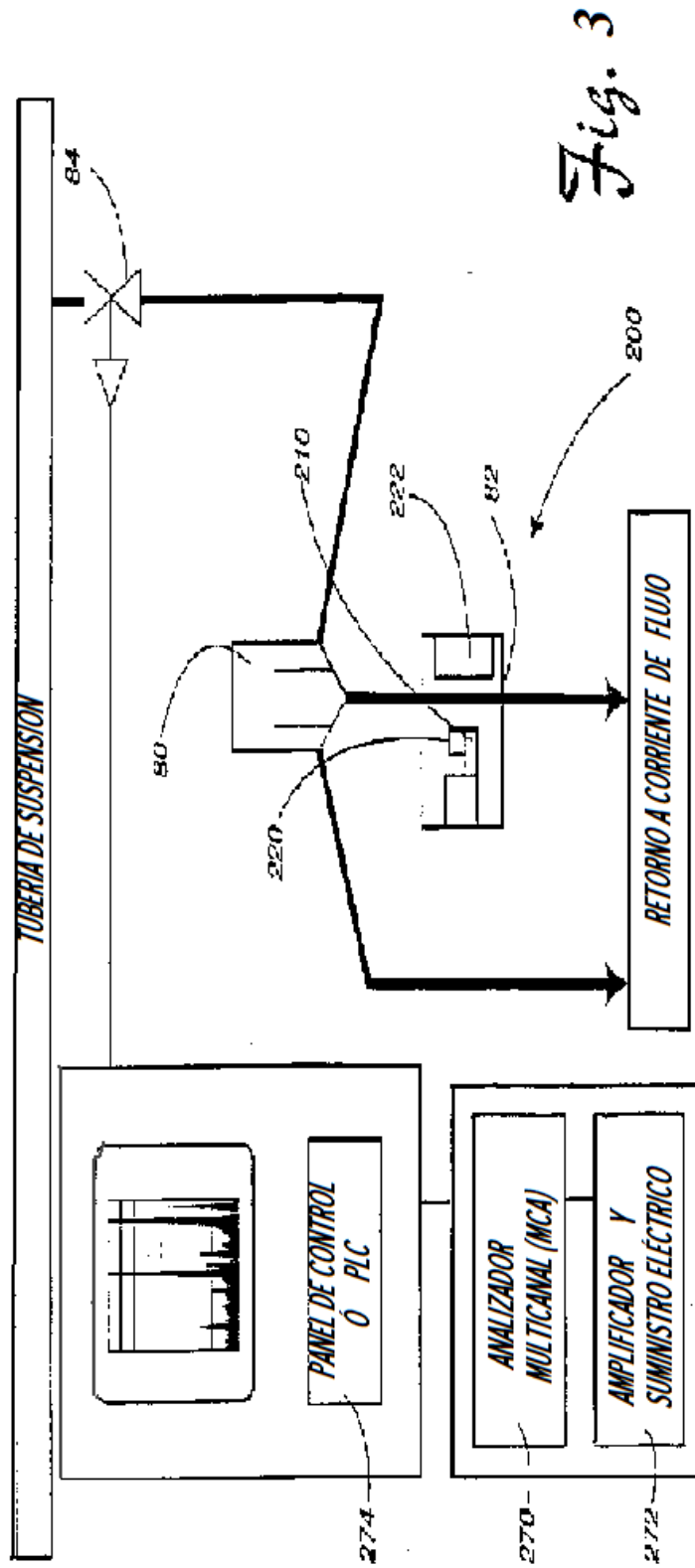


Fig. 2b



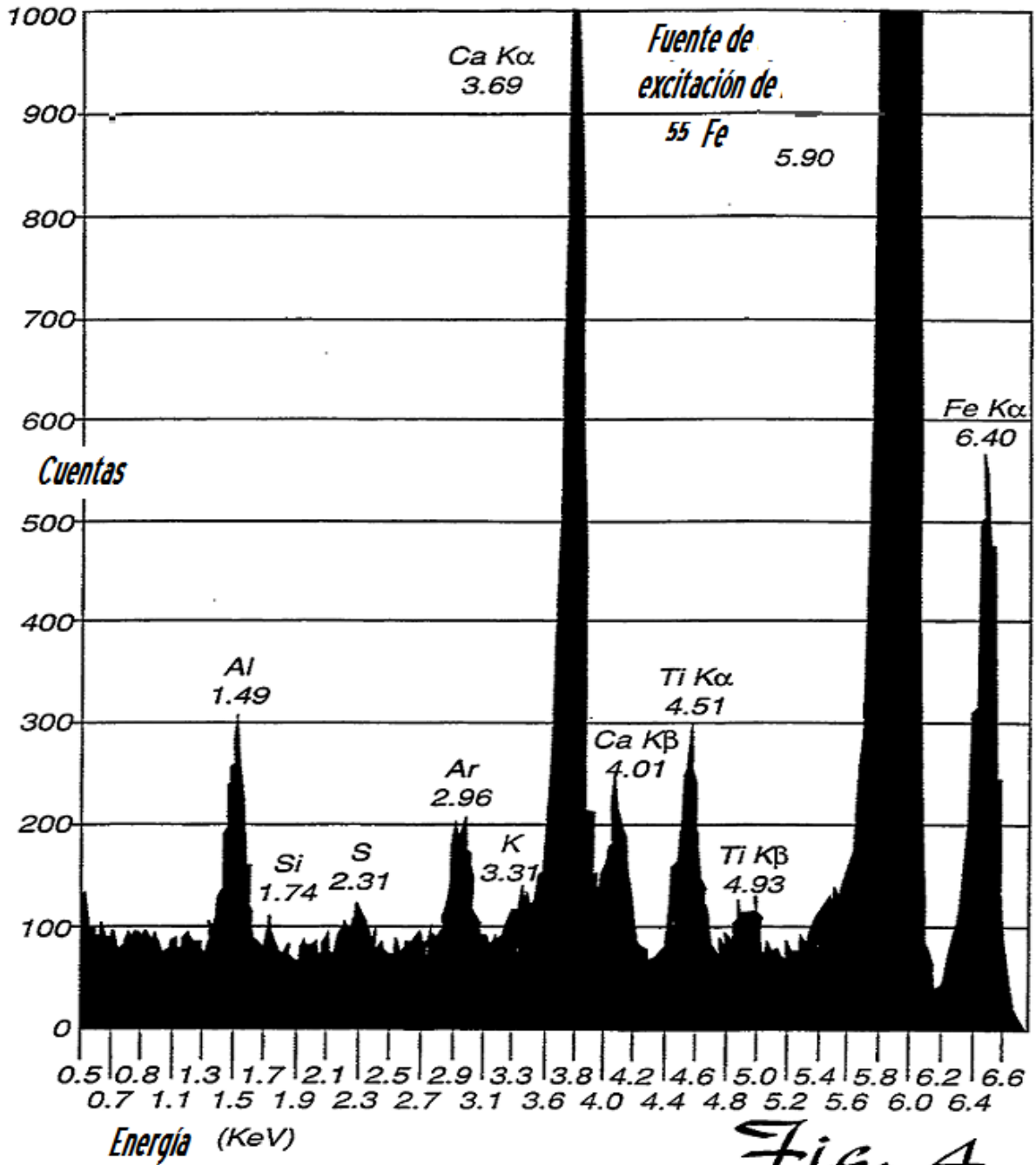


Fig. 4