

散乱 γ 線法による石炭灰分計量における 石炭組成比の影響について

古 川 万寿夫*

The Effect of Element composition ratio for Determination Ash content in Coal by a Scattered γ -ray method.

Masuo FURUKAWA

A scattered γ -ray method was investigated to determine ash content in coal. The R/C value, ratio of Rayleigh to Compton scattered γ -ray, is related to the effective atomic number which corresponds with the element composition in coal. In this paper, the theoretical R/C value was calculated under varying with the change in ash content. It was shown unquantitatively at even constant ash content that the R/C value varies with the change in content of ash such as Fe_2O_3 , CaO and others.

1. ま え が き

石炭は、経済面、可採埋蔵量等の観点において石油にくらべ優れている。また、石炭以外の石油代替エネルギー資源（太陽、風力、バイオマス）の近い将来における実現性はあまり高くない。こうした理由から、現在、石炭は石油代替エネルギー資源として、石炭ガス化や石炭・石油混合 COM、石炭・水混合 COM 燃料による火力発電への利用が推進されつつある。

燃焼機関の運転条件の最適化のため、石炭は、選炭、混炭の際には原炭の品質を把握し、その情報を連続的にフィードバックして品質のプロセス管理をする必要がある。その際、石炭灰分量が品質を左右する最も重要な情報となる。

また、石炭の灰分はボイラーの腐食のほか、排煙処理設備をサンドブラスト効果により侵食し、諸設備の事故、故障の原因となる。そして、その一部は排煙として空气中に排出され環境汚染の原因にもなりうる。よって、これらの灰分による影響を軽減するためにも、選炭混炭工程において石炭灰分量を知り、品質を連続的に管理することが必要であろう。通常、石炭灰分量は、燃焼法（JISM8814-1972）により測定するが、その実施に労力と時間がかかるため、連続プロセスへのフィードバックが困難である。

一方、放射線を利用した非破壊分析法による灰分量測定は作業現場における迅速測定、あるいはオンライン灰分量測定に適するため、種々の方法が研究開発され、それらの一部は実用されている⁽¹⁾⁽²⁾。

* 電気工学科 助手
原稿受付 平成元年 9 月 29 日

放射線非破壊分析法の一つに散乱 γ 線法がある。これは、 γ 線の Rayleigh/Compton 散乱強度比 (R/C) が試料の実効原子番号 (Z_{eff}) に大きく依存することから、炭化水素の分析⁽³⁾ や比較的原子番号の低い元素の分析⁽⁴⁾ に用いられている。また散乱強度の比をとることにより、装置の幾何学的ジオメトリーや試料密度による測定への影響が受けにくい特長がある。しかし、今まで石炭灰分量の分野において、散乱 γ 線法を用いた研究報告例はない。

本研究では、散乱 γ 線法を用いて石炭灰分量をする場合において灰分量と R/C の関係を理論計算によって求めた。その結果、灰分組成、とくに Fe_2O_3 量、 CaO 量により灰分量と R/C の関係が変化するという問題点が明らかになった。

2. 理 論

2-1 理論計算モデルと記号の設定

散乱 γ 線法を理論的に考察するため理論計算モデルを設定し、そのモデルにおける R/C の理論式を導出する。

図1に示すように強度 I_0 の1次 γ 線が、 Z 方向の厚さが1の三角板状の試料の試料面に入射角 θ_1 で入り、出射角 θ_2 で出射し検出器で観測される R/C 理論計算モデルを考える。そのため、次の仮定をする。

- 仮定：(1) 入射 γ 線は、平行ビームとする。
 (2) γ 線は、散乱角 θ 方向のみに散乱する。
 (3) 2次散乱以降の多重散乱線は、無視する。
 (4) 空気中での γ 線の吸収はない。

さらに、次のように記号を定める。

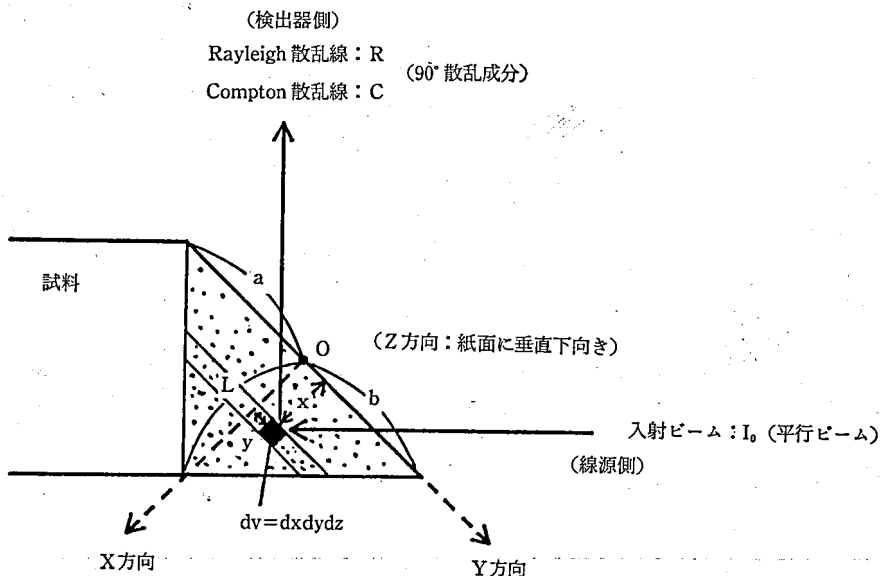


図1 R/C 理論計算モデル

I_0	: 入射 γ 線強度 (s^{-1})
E_0	: 入射 γ 線エネルギー (keV)
R	: Rayleigh 散乱線強度 (s^{-1})
C	: Compton 散乱線強度 (s^{-1})
$[R/C]_t$: Rayleigh/Compton 散乱線強度比理論値
ρ	: 試料のみかけ密度 (g/cm^3)
i	: 試料の構成成分
A_i	: 成分 i の質量数, または分子量
W_i	: 成分 i の重量比 (wt%)
ρ_i	: 成分 i の密度 (g/cm^3)
η_1	: 入射 γ 線に関する幾何学的効率
η_2	: 散乱 γ 線の検出に関する幾何学的効率
N_0	: アボガドロ数 (mol^{-1})
$F(\chi, Z_i)$: Atomic form factor
$S(\chi, Z_i)$: Incoherent scattering function
χ	: $\chi = \sin(\theta/2)/(12.398520E_0)$ (\AA^{-1})
r_e	: 電子の古典半径 (m)
Z_i	: 成分 i の原子番号
$(d\sigma_R/d\Omega)_i$: 成分 i の Rayleigh 微分散乱断面積 (barns/atom)
$(d\sigma_C/d\Omega)_i$: 成分 i の Compton 微分散乱断面積 (barns/atom)
$(\mu/\rho)_R$: 散乱線に対する質量吸収係数 (cm^2/g)
$(\mu/\rho)_C$: Compton 散乱線に対する質量吸収係数 (cm^2/g)

2-2 R/C 理論計算の方法

図1の試料の深さ x にある微小体積 $dv = dx dy dz$ に I_0 が入射し, dv にて発生し検出器に入る Rayleigh, Compton 散乱線の強度を, それぞれ dR , dC とすると

$$dR = \sum_i [I_0 \eta_1 \eta_2 (\rho_i N_0 / A_i) dv (d\sigma_R / d\Omega)_i] \exp(-Q_R x) \quad (1)$$

$$dC = \sum_i [I_0 \eta_1 \eta_2 (\rho_i N_0 / A_i) dv (d\sigma_C / d\Omega)_i] \exp(-Q_C x) \quad (2)$$

となる。ここで, Q_R , Q_C は定数で, それぞれ

$$Q_R = (\mu/\rho)_R / \sin\theta_1 + (\mu/\rho)_R / \sin\theta_2 \quad (3)$$

$$Q_C = (\mu/\rho)_R / \sin\theta_1 + (\mu/\rho)_C / \sin\theta_2 \quad (4)$$

である。

$dv = dx dy dz$ および $\sum_i \rho_i = \rho \sum_i W_i$ なる関係から式(1), (2)は,

$$dR = I_0 \eta_1 \eta_2 \rho N_0 dx dy dz \sum_i [(W_i / A_i) (d\sigma_R / d\Omega)_i] \exp(-Q_R x) \quad (5)$$

$$dC = I_0 \eta_1 \eta_2 \rho N_0 dx dy dz \sum_i [(W_i / A_i) (d\sigma_C / d\Omega)_i] \exp(-Q_C x) \quad (6)$$

と変形できる。よって, 試料全体で発生し検出器に入る Rayleigh 散乱線強度 R , Compton

散乱線強度 C は、式(5)、式(6)を $x=0\sim L$, $y=-(a/L)(L-x)\sim(b/L)(L-x)$, $Z=0\sim 1$ の範囲で積分すればよい。

すなわち、

$$R = \int_0^L \int_{-(a/L)(L-x)}^{(b/L)(L-x)} \int_0^1 dR \dots\dots\dots (7)$$

$$C = \int_0^L \int_{-(a/L)(L-x)}^{(b/L)(L-x)} \int_0^1 dC \dots\dots\dots (8)$$

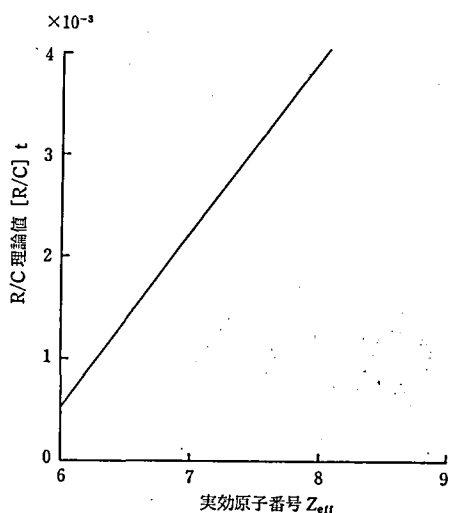


図2 模擬石炭試料の実効原子番号と R/C 理論値の関係

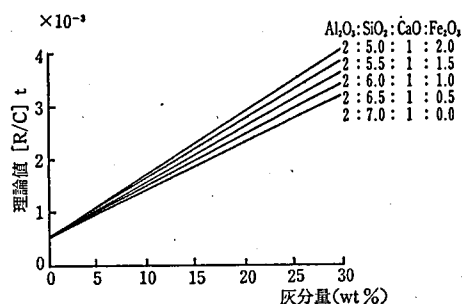


図3 (a) 基本灰分組成比から Fe_2O_3 量が SiO_2 量を代替に灰分の $-10\sim +10$ wt% 変化した場合の灰分量と R/C 理論値の関係

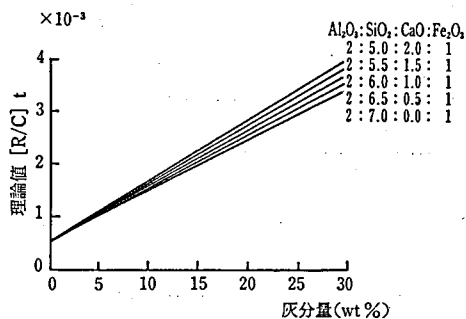


図3 (b) 基本灰分組成比から CaO 量が SiO_2 量を代替に灰分の $-10\sim +10$ wt% に変化した場合の灰分量と R/C 理論値の関係

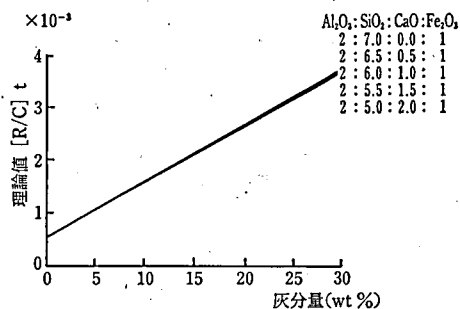


図3 (c) 基本灰分組成比から Al_2O_3 量が SiO_2 量を代替に灰分の $-10\sim +10$ wt% に変化した場合の灰分量と R/C 理論値の関係

であり、これを計算して

$$R = I_0 \gamma_1 \gamma_2 \rho N_0 \sum_i [(W_i/A_i) (d\sigma_R/d\Omega)_i] \times (a+b) \{ [\exp(-Q_R L) - 1] / Q_R + L \} / (Q_R L) \dots\dots\dots (9)$$

$$C = I_0 \gamma_1 \gamma_2 \rho N_0 \sum_i [(W_i/A_i) (d\sigma_C/d\Omega)_i] \times (a+b) \{ [\exp(-Q_C L) - 1] / Q_C + L \} / (Q_C L) \dots\dots\dots (10)$$

が得られる。

R/C の理論値 $[R/C]_t$ は、式(9)と式(10)の比をとることにより、

$$[R/C]_t = R/C = \{ \sum_i [(W_i/A_i) (d\sigma_R/d\Omega)_i] \{ [\exp(-Q_R L) - 1] / Q_R + L \} / Q_R \} / \{ \sum_i [(W_i/A_i) (d\sigma_C/d\Omega)_i] \{ [\exp(-Q_C L) - 1] / Q_C + L \} / Q_C \} \dots\dots\dots (11)$$

となる。

一方、Rayleigh 微分散乱断面積と Compton 微分散乱断面積は⁽⁵⁾、

$$(d\sigma_R/d\Omega)_i = (r_e^2/2) [1 + \cos^2 \theta] F^2(\chi, Z_i) \dots\dots\dots (12)$$

$$(d\sigma_C/d\Omega)_i = (r_e^2/2) \times \{ [1 + \cos^2 \theta + k^2(1 - \cos \theta)^2] / [1 + k(1 - \cos \theta)] \} / [1 + k(1 - \cos \theta)]^2 \times S(\chi, Z_i) \dots\dots\dots (13)$$

であるから、これらを式(11)に代入して整理すると、 $[R/C]_t$ は

$$[R/C]_t = \{ (1 + \cos^2 \theta) [1 + k(1 - \cos \theta)^2] / [1 + \cos^2 \theta + k^2(1 - \cos \theta)^2] / [1 + k(1 - \cos \theta)] \} \times \{ \sum_i [(W_i/A_i) F^2(\chi, Z_i)] / \sum_i [(W_i/A_i) S(\chi, Z_i)] \} \times \{ \{ [\exp(-Q_R L) - 1] / Q_R + L \} / Q_R \} / \{ \{ [\exp(-Q_C L) - 1] / Q_C + L \} / Q_C \} \dots\dots\dots (14)$$

となる。

3. 計 算 結 果

試料は模擬石炭試料を仮想して計算に使用した。すなわち石炭の燃焼分として炭素粉、灰分として Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 の各粉末を用い、灰分中の基本組成重量比を $Al_2O_3 : SiO_2 : CaO : Fe_2O_3 = 2 : 6 : 1 : 1$ とし、この基本組成比から灰分中の Fe_2O_3 量、 CaO および Al_2O_3 を増減させた試料である。

また、 γ 線源は ^{241}Am を使用することを仮定した。したがって、入射 γ 線エネルギーは $E_0 = 59.5$ keV である。

灰分量が 0～30 wt % の範囲において、灰分組成が基本灰分組成比 ($Al_2O_3 : SiO_2 : CaO : Fe_2O_3 = 2 : 6 : 1 : 1$) から SiO_2 量を代替にして、(a) Fe_2O_3 量が灰分の -10～+10 wt % 変化した場合、(b) CaO 量が灰分の -10～+10 wt % 変化した場合、(c) Al_2O_3 量が灰分の -10～+10 wt % 変化した場合、の 3 通りの灰分組成変化をした模擬石炭試料を仮想設定し、それらの R/C 理論値 $[R/C]_t$ を式 (14) を用いて計算した。

表1 模擬石炭試料の構成元素の質量吸収係数

単位: (cm²/g)

エネルギー (keV)	元 素					
	C	Al	Si	Ca	Fe	O
59.5	0.176	0.273	0.317	0.654	1.22	0.188
53.3	0.181	0.322	0.379	0.846	1.63	0.203

計算モデルから決まる各定数は、散乱角 $\theta = 90^\circ$ 、Compton 散乱エネルギー $E_c = 53.3$ keV、試料表面からの深さ $L = 1.77$ cm、試料のみかけ密度 $\rho = 0.4$ g/cm³ とした。また、模擬石炭試料構成元素の質量吸収係数は、文献(6)のデータから多項式近似を行って得た表1に示す質量吸収係数を使った。Atomic form factor $F(\chi, Z_i)$ および Incoherent scattering function $S(\chi, Z_i)$ は、文献(5)のデータから多項式近似を行って得た値を用いた。

計算の結果、 $[R/C]_t$ と次式でもとめた石炭の Z_{eff} の関係は、図2に示すように基本灰分組成比の石炭における灰分量 0~30 wt % に対応する Z_{eff} の範囲、すなわち $6 \leq Z_{eff} \leq 9$ の範囲で、ほぼ直線関係にある。

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i W_i Z_i}{\sum_i n_i A_i} = \frac{(\sum_i N_i A_i Z_i)}{(\sum_i n_i A_i)} \dots\dots\dots (15)$$

ここで、

W_i : 物質 i の重量比 (wt%)

Z_i : 物質 i の原子番号、または実効原子番号

A_i : 物質 i の質量数、または分子量

n_i : 分子式における物質 i の原子、または分子の数

である。

また、Fe₂O₃ 量、CaO 量、Al₂O₃ 量が変化した場合の $[R/C]_t$ と灰分量の関係を図3 (a), (b) および (c) にそれぞれ示す。灰分量増加とともに $[R/C]_t$ は増加している。しかし、同一灰分量であっても灰分組成比変化により $[R/C]_t$ が異なるため、灰分量は $[R/C]_t$ から一意的に決まらない。

灰分組成比変化による R/C の変動の様子を定量的に示すため、灰分組成比が基本組成比から変化した場合を考える。試料の R/C 値が基本灰分組成比の試料の R/C 値から変動した割合を R/C 変動率 $\varepsilon [R/C]$ として

$$\varepsilon [R/C] = \frac{[R/C]_1 - [R/C]_0}{[R/C]_0} \times 100 (\%) \dots\dots\dots (16)$$

と定義する。ここで、

$[R/C]_0$: 基本灰分組成比の試料の R/C

$[R/C]_1$: 灰分組成比が変化した試料の R/C

である。

灰分組成比が基本灰分組成比 (Al₂O₃ : SiO₂ : CaO : Fe₂O₃ = 2 : 6 : 1 : 1) から SiO₂ を代替に (a) Fe₂O₃ 量が +10 wt % 変化し 2 : 5 : 1 : 2 になった場合、(b) CaO 量が +10 wt % 変化し 2 : 5 : 2 : 1 になった場合、(c) Al₂O₃ 量が +10 wt % 変化して 3 : 5 : 1 : 1 になった場合の

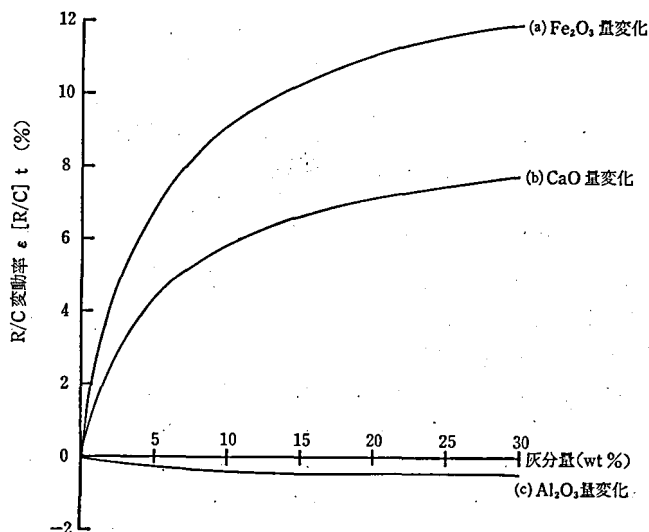


図4 基本灰分組成比から SiO_2 量を代替に Fe_2O_3 量か、 CaO 量、または Al_2O_3 量が灰分の+10 (wt%) 増加した場合の R/C 理論値の R/C 変動率

灰分量に対する R/C 理論値 $[R/C]_t$ の R/C 変動率 $\epsilon[R/C]_t$ の変化を図4に示す。灰分量の増加とともに $\epsilon[R/C]_t$ の絶対値は飽和曲線を描きながら増加している。同一灰分量における $\epsilon[R/C]_t$ の絶対値の大きさは、 Fe_2O_3 量が増加したときが最大で、つぎに CaO 量変化時、 Al_2O_3 量変化時の順に小さくなっており、特に Fe_2O_3 量、 CaO 量が増加した場合が大きいことがわかる。 $\epsilon[R/C]_t$ の値が、 Fe_2O_3 量変化時および CaO 量変化時では正、 Al_2O_3 量変化時では負となっている。これは、 Al_2O_3 、 CaO および Fe_2O_3 の実効原子番号 Z_{eff} が、それぞれ 10.546、16.576 および 20.590 であり、それぞれの成分変化の代替として変化した SiO_2 の $Z_{\text{eff}}=10.805$ に比べ、 Fe_2O_3 および CaO の Z_{eff} は大きいので、 Fe_2O_3 量および CaO 量の増加は Z_{eff} を増加させ、 R/C を増加させるが、 Al_2O_3 の Z_{eff} は SiO_2 に比べ小さいため、 Al_2O_3 量の増加は Z_{eff} を減少させ、 R/C を減少させるからである。

4. 検 討

本研究では、 R/C 理論式を導出し、模擬石炭試料の R/C 理論値 $[R/C]_t$ を計算した。その結果、 $[R/C]_t$ は灰分量にほぼ比例していること、灰分組成比の変化により R/C と灰分量の対応関係が変化し、特に Fe_2O_3 量と CaO 量の変化が $[R/C]_t$ を大きく変動させることがわかった。

したがって散乱 γ 線法では、 R/C から灰分量を推定することはできるが、灰分組成比の変化があると R/C が同じでも灰分量が異なる。よって、灰分組成比の変化が灰分計量の精度を低下させることがわかる。

また、散乱 γ 線法を用いて石炭灰分を計量する場合、灰分組成比の変化、特に Fe_2O_3 量と CaO 量の変化を何らかの方法によって補正しなければならないといえる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、豊橋技術科学大学工学部 榎本茂正教授に多大なる御指導をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。また、多大な御支援をしていただいた山形大学工学部 東山禎夫助教授に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 小野寺：燃料協会誌, 63, 938 (1984)
- (2) Clayton, C.G.: Int. J. Appl. Radiat. Isot., 34, 3 (1983)
- (3) 長谷川, 梶川, 岡本, 浅田: JAPAN ANALYST., 13, 319 (1964)
- (4) Scatzler, H.P.: Int. J. Appl. Radiat. Isot., 30, 115 (1979)
- (5) Hubbell, J.H. & Wm. J. Veigel. & E. A. Briggs. & R. T. Brown. & D.T. Cromer & R. J. Howerton.: J. Phys. Chem. Ref. Data., 4, 471 (1975)
- (6) Ellery Storm & Harvey I. Israel: "Photon Cross Sections from 0.001 to 100 MeV for Elements 1 through 100.", United States Atomic Energy Commission contract W-7405-ENG. 36 (1967)