

# 煤炭灰分测量的核方法

马永和

(黑龙江省技术物理所)

本文介绍了各种测灰方法的基本原理,评述了各种方法的优缺点和适用条件,以及目前的发展趋势。

**关键词:** 煤灰分,  $\gamma$ 射线反散射法,  $\gamma$ 射线穿透法, 中子法

## 一、引言

灰分是煤炭产品的主要质量指标。测量灰分的标准方法,是以定量取样、试样积累、破碎、缩分并用燃烧称重法进行化学分析为基础的。标准方法各工序环节的总操作时间较长,化验结果滞后于生产流程,实际应用上不能及时有效地利用所获取的数据来指导和调节生产工艺流程,并且各工序本身也有代表性差及累计误差大等缺点。随着生产发展,对连续快速检测生产工艺的控制参数的要求越来越迫切,这就导致了对仪器方法的研究。

用放射性同位素来检测煤炭灰分的方法应用较广泛,其它还有以煤的密度与其灰分关系为基础的方法以及介电和光学的方法。

用核方法测量煤炭灰分的主要根据是,  $X$ 或 $\gamma$ 射线同煤相互作用时与原子序数的依赖关系,以及煤中灰分的有效原子序数大于煤质的有效原子序数。与原子序数相关的  $\gamma$  射线相互作用,有光电效应、康普顿散射及电子对生成。在六十年代后期至七十年代中期,用核方法测量煤炭灰分的研究与应用,是以光电效应为基础,主要成就可概括为两个方面:

(1) 用于高流量样品分流的反散射法,对低灰分煤有良好的精度,而对某些高灰分煤也具有可接受的精度。(2) 用于低流量样品分流的反散射法,由于对煤中铁元素引入了  $X$  荧光分析技术和补偿,对低灰分煤和大多数高灰分煤可进行精确测量。到七十年代后期至八十年代,根据双能 $\gamma$ 射线穿透法,用于皮带运输机上直接在线测量,对很多低灰分煤能给出精确测量结果,而对某些高灰分煤也可给出能接受的精度。此外,根据产生电子对的 $\gamma$ 射线相互作用方法,用于高流量样品分流,对高、低灰分煤均能进行精确测量。

煤是各向异性的非均匀介质,它既是多种大分子聚合物的混合物,又是可燃物与不可燃物的共生体,其物理参数如比重、水分、粒度组成以及化学成分和表面状态都经常变化,因此,煤炭灰分的检测是相当复杂的。

根据被检测对象和检测场所,煤炭测灰仪可分为四类:(1) 静态快速分析煤样测灰仪用于分析煤样,为煤炭供应者和用户之间的结算提供煤质数据,也可用于淘汰洗煤机和分选机产品的快速检查煤样,以有效地调整洗选、混合、开采和加工;(2) 煤样流或煤流灰分仪,可用于皮带运输机和计量运输机的主线或支线上,以及输煤管道、煤浆管道和给煤机的溜槽等处,以连续记录不同采区、不同工作面 and 不同班组的煤流灰分,为工艺过

程自动调节系统提供控制信号；（3）煤层灰分仪，可用于矿井工作面、勘探钻井内、采煤台阶和爆破散落处等，为煤炭开采、资源合理利用作好煤质预测工作；（4）大宗煤炭灰分仪，用于煤仓、贮煤场、列车车皮及小矿车上，可大大减轻采样的繁重劳动。

## 二、 $\gamma$ 射线反散射法

### 1. 低能 $\gamma$ 射线反散射

能量低于100keV的 $\gamma$ 射线反散射法，是研究和应用最广泛的一种方法。它根据反散射 $\gamma$ 射线强度与散射原子的原子序数 $Z$ 的相关原理，并假定煤是一个原子序数 $Z$ 的二元系统，即可燃的煤质部分等效原子序数 $Z \approx 6$ ，而不可燃的矿物质部分等效原子序数 $Z \approx 12$ 。此外，还假定矿物质部分与煤燃烧后的剩余物——灰分具有好的相关性。这后一假定虽然不十分确切，但在很多应用中有足够的精确性。平均来说，灰分占矿物质部分的85%—95%。在高温燃烧过程中，矿物质要发生转变和分解，并损失一部分。因此，煤质和矿物质成分的变化，将会干扰矿物质与灰分的相关性。理论和实践表明，在较窄的灰分范围内，低能 $\gamma$ 射线反散射强度与灰分成线性关系。

这种方法测量灰分的误差，受其固有误差、成分变化和 $\gamma$ 射线能量的影响。 $\gamma$ 射线能量为15keV时，有最高的测量灵敏度。为获得最高灵敏度，使用 $^{238}\text{Pu}$ 源是理想的选择，其 $\gamma$ 射线能量为13—20keV。在这个能量下，反散射强度对 $Z > 12$ 的所有元素都很灵敏，特别是铁元素对灰分测量的影响最大。因为，在低能区， $\gamma$ 射线吸收的主要机制是光电效应，其质量吸收系数与原子序数的四次方至五次方成正比。为克服高原子序数物质成分变化的影响，采用荧光分析技术来修正和补偿。以铁元素为例，同时测量6.4keV的FeKX射线和反散射强度并调节其相对强度，使FeKX射线强度正好补偿煤中铁引起的反散射强度的减弱。补偿程度与煤中所有成分有关，特别是与铁的含量有关。按照由85%碳、12%二氧化硅和3%赤铁矿构成的模型煤，计算结果表明，在不用铝箔滤片的情况下，能量为15.8keV时有最精确的补偿。使用 $^{238}\text{Pu}$ 源既有最高灵敏度又能实现最佳补偿，而通常是不能兼顾的。

铝箔滤片的厚度由实验确定。在不加滤片的情况下，对一组灰分不同的样品，分别测出其反散射峰和FeKX峰的平均计数率 $C$ 和 $F$ 。设定一系数 $\alpha$ ，其取值在0.1—1.0之间，并对给定的各种 $\alpha$ 值分别计算出灰分对 $C + \alpha F$ 的回归方程，由此找出对应最小回归标准误差的 $\alpha$ 值，再用所得最佳 $\alpha$ 值模拟的等效吸收来确定铝箔厚度。

低能 $\gamma$ 射线反散射法，要求将煤样按不同程度破碎、烘干和研磨，破碎程度可随能量的增加而减小，即样品的上限粒度随能量的增加而增加。补偿的效果随能量的增加而降低，用常规探测器能补偿的最高能量约为20keV。放射源能量的选择，主要依赖于上限粒度、工艺条件、测量点周围环境及精度要求等。

使用60keV的 $^{241}\text{Am}$ 源的宽束 $\gamma$ 射线，虽然灵敏度低，但其能量高，穿透力较强，允许的煤样上限粒度较大，可不必破碎，适于粒度大的煤，特别是成分变化不大的水洗精煤，并且不需补偿铁含量变化的影响。

使用 $^3\text{H}/\text{Zr}$ 韧致辐射源时，煤样粒度低于0.5mm可实现良好补偿，精度也高，适用于灰成分变化的情况。能量增加到20keV时，粒度达15mm仍能维持补偿；虽然精度比破碎的细煤有些降低，但在很多应用中仍能得到可接受的精度。

能量低于  $7.11\text{keV}$  (铁K吸收边) 的 X 射线反散射法, 有助于克服铁含量变化的影响。

## 2. 中能 $\gamma$ 射线反散射

能量在  $100\text{keV}$ — $1\text{MeV}$  的  $\gamma$  射线, 与物质相互作用的主要机制是康普顿散射, 其质量吸收系数  $\mu$  与原子序数  $Z$  成正比, 而与原子量  $A$  成反比。除氢核  $Z/A \approx 0.5$  外, 煤的质量吸收系数随灰分变化很小, 在此能量范围内可认为是一常数。因此, 中能  $\gamma$  射线是测量物质密度和厚度的最好选择。利用中能  $\gamma$  射线反散射法, 不能直接测量煤的灰分, 但可与其它  $\gamma$  通道的计数率组合, 以对灰分或其它参数的测量进行修正和补偿, 也可用于煤田地质密度测井。

## 3. 高能 $\gamma$ 射线反散射——湮没辐射法

当煤受到能量高于电子对生成阈  $1.022\text{MeV}$  的  $\gamma$  射线照射时, 就有可能产生正负电子对, 其总能量等于入射  $\gamma$  射线的能量。正电子与电子和离子碰撞, 迅速失去其大部分能量, 接着再与电子碰撞产生湮没辐射, 正负电子消失, 伴随产生能量各为  $0.511\text{MeV}$  而方向相反的两个  $\gamma$  射线。单位重量的靶物质电子对生成几率与原子序数  $Z$  的平方成正比。由于煤中煤质和灰分的有效原子序数不同, 利用电子对生成效应又构成了一种新的灰分测量方法。

在反散射几何条件下, 康普顿散射  $\gamma$  射线的强度只与煤的散密度有关, 而湮没辐射  $\gamma$  射线的强度不仅与煤的散密度有关, 还与煤的等效原子序数有关, 因而与灰分有关。用闪烁探测器同时测量这两种  $\gamma$  射线的强度, 并由脉冲幅度分析器将其分开, 再将两种  $\gamma$  射线的强度线性组合起来, 就可给出灰分值。与以光电效应为基础的低能  $\gamma$  射线反散射或穿透法相比, 这种方法的主要优点是对灰成分变化不灵敏, 并对高低灰分的煤都能进行精确测量。

为使康普顿散射峰与湮没峰分开, 并使散射  $\gamma$  射线的能量低于  $0.511\text{MeV}$ , 散射角度至少要大于  $100^\circ$ , 一般要大于  $120^\circ$ 。当散射角大于  $90^\circ$  时, 康普顿散射微分截面随  $\gamma$  射线能量增大而减小, 使用大角度散射也有利于提高湮没辐射强度与康普顿散射强度比。

## 三、 $\gamma$ 射线穿透法

煤的总质量吸收系数  $\mu$ , 可用煤质和矿物质的质量吸收系数之和来表示。煤中矿物质属于高原子序数的组分, 其质量吸收系数占有相当大的比例。因此, 煤的总质量吸收系数与煤的等效原子序数有关, 也就与矿物质含量有关, 亦即与灰分有关。当  $\gamma$  射线的能量大于  $300\text{keV}$  时, 主要吸收机制是康普顿散射, 煤的总质量吸收系数随灰成分的变化很小, 通常可认为是一常数。能量低于  $7.11\text{keV}$  的  $\gamma$  射线, 对铁含量变化不灵敏, 适用于灰成分变化的情况。

有种使用能量为  $5.9\text{keV}$   $^{55}\text{Fe}$  源的仪器测量表明, 穿透法比反散射法的灵敏度高 5 倍, 并对高灰分直到 100% 也保持很高的灵敏度。因此, 可用于尾煤、矸石及燃料灰分与烧结混合料的测定。在此能量下, 对铁的含量变化不灵敏, 而对钙含量的变化可通过测定激发  $\text{CaKX}$  射线来补偿。通常, 对大多数煤种来说, 即使不用补偿, 穿透强度与灰分之间也有良好的相关性。这种仪器的性能虽好, 但对煤样要求严格, 其最大粒度  $4\text{mm}$ , 还需进行

干燥处理。此外,样品的质量厚度需在50—100mg/cm<sup>2</sup>之间,这就需要一套机械装置来维持单位面积上的质量不变。

一种称为2 $\mu$ 法,采用三种不同能量的X或 $\gamma$ 射线。前两种X射线的能量选为低能,使其对单位重量的煤质、矿物质和铁的相对吸收不同于第三种能量的吸收。第三种能量为“高能”,采用<sup>133</sup>Ba源, $\gamma$ 射线能量为356keV,其穿透强度基本上与煤的成分无关,因此,可用来测量单位面积上的重量。计算结果表明,使用2 $\mu$ 法比用单一X射线的效果好,引入铁补偿的效果更好。合适的低能X射线对是16和22keV,22和34.5keV。

到80年代,提出了双能 $\gamma$ 射线穿透法。高能 $\gamma$ 射线采用662keV的<sup>137</sup>Cs源,低能源采用60keV的<sup>241</sup>Am。高低能的窄束 $\gamma$ 射线同时穿过皮带运输机上的相同煤层。高低能 $\gamma$ 射线的穿透强度都与单位面积上的重量有关,而低能 $\gamma$ 射线的穿透强度还与煤的等效原子序数有关,亦即与灰分有关。由闪烁探测器接收到的脉冲信号,通过脉冲幅度分析器将两种能量的信号分开,分别测定其穿透强度后再组合起来给出灰分值。

#### 四、天然 $\gamma$ 射线法

煤都含有不同程度的页岩,而页岩通常含有微量天然放射性元素,如铀、钍、钾等,可用高效探测器来探测它们的存在。天然放射性强度,取决于岩层的成分和地质历史,例如,含有粘土和页岩的岩层,要比沙石岩和石灰岩有更强的天然放射性,而煤通常有很小的天然放射性。

近年来的研究表明,利用天然 $\gamma$ 放射性强度来测量煤的灰分,其误差与煤的种类和灰分范围有关,对不同的煤种要分别进行标定。

一种以天然放射性为基础的灰分仪,用于连续监测往复平板给料机上的煤流灰分。它采用闪烁探测器,放置在平板给料机下相距2cm处,用以接收来自煤流的天然 $\gamma$ 射线。由四个能量窗分别记录1.46MeV的<sup>40</sup>K,1.76MeV的<sup>214</sup>Bi,2.16MeV的<sup>208</sup>Tl和总 $\gamma$ 射线计数率。其中,<sup>214</sup>Bi是<sup>238</sup>U的子核,<sup>208</sup>Tl是<sup>232</sup>Th的子核。回归分析表明,线性标定方程主要由<sup>40</sup>K和总计数率来决定,而Th,U的计数率及水分对灰分的影响很小。

还有提出只用Th的放射性来测定灰分,其理由是页岩中的天然放射性元素在氧化状态下,Th不溶于水,可按原始状态留于页岩中,含量恒定,而U则相反。

以天然放射性为基础的灰分仪,成本低,并省去了使用放射源的麻烦。目前的工业样机,还只适用于往复平板给料机的固定计数几何条件,直接应用在皮带运输机上的可变的计数几何条件的研究工作正在进行。

#### 五、中子方法

中子和物质相互作用种类繁多,也很复杂,并伴生各种特征 $\gamma$ 射线。进行成分分析时,通常利用中子与物质相互作用产生的瞬发 $\gamma$ 射线,它与中子的发射几乎是同时的,时差小于10<sup>-10</sup>s。还可利用激活延迟 $\gamma$ 射线,它可把被辐照过的样品移到远离放射源的探测器位置。由于每种元素能发射的延迟 $\gamma$ 射线种类少,能得到简单的 $\gamma$ 谱,数据处理简单,同时探测器处的中子注量强度为零。但是,当被分析样品运动时(在线情况),利用激活延迟 $\gamma$ 射线能分析的元素仅限于半衰期短的那些核。氢和碳对煤的分析是至关重要的,但因激活后都不能发射延迟 $\gamma$ 射线而观测不到。

利用瞬发 $\gamma$ 射线进行成分分析时,就没有短半衰期的限制,几乎所有的元素都能分析。中子源发射的快中子,被煤中的氢和碳慢化成热中子。中子能量为1—6MeV时,在煤中的慢化长度约为5—10cm。对无限大体积的煤和点状Am-Be中子源来说,在中子能谱中,快中子(1—10MeV)和热中子(0.01—0.1eV)的强度比要比中能中子(0.5eV—0.1MeV)大得多。因此,尽管瞬发 $\gamma$ 射线来自几种中子相互作用,在煤的分析中只有两种是主要的。一种为热中子俘获反应( $n, \gamma$ ),俘获截面与中子能量成反比,处于激发态的生成核可产生多种衰变。通常,单一元素可发出10—20种能量的 $\gamma$ 射线。第二种为快中子非弹性散射反应( $n, n'\gamma$ ),生成核通常处于第一激发态,只发射一种 $\gamma$ 射线。根据特征 $\gamma$ 射线的能量和强度,可以识别元素并确定其含量。

测量煤灰分的最简单方法,是测量与灰分有最好相关性的单一元素的含量。研究表明,煤中铝含量与灰分有最好的单一元素相关性,其次是硅。测量铝含量,普遍使用低能 $^{252}\text{Cf}$ 中子源,利用 $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ 反应放出的1.78MeV  $\gamma$ 射线测量煤中铝含量,再由煤灰分与铝含量的相关性得出灰分。尽管这种方法的精度比X射线反散射法低,但在满足精度要求的情况下,由于中子和 $\gamma$ 射线穿透力强,不需破碎煤样,它适用于煤仓、车辆或运输机上大宗煤的灰分测量。

单元素分析还有其它用途。例如,为了得到煤的重要经济参数,如发热量,可单独测量与发热量有相关性的碳含量。采用高能中子源,如Am-Be源或中子发生器,用闪烁探测器测量 $^{12}\text{C}(n, n'\gamma)^{12}\text{C}$ 反应放出的4.43MeV  $\gamma$ 射线,就可精确测定碳含量。又如,煤中氯的含量很低,但它有最大的俘获截面,极易测出其含量,可为锅炉防腐提供依据。

多元素同时快速分析,可直接得出煤的灰分和发热量等重要经济参数。测量时,需采用高分辨率的固体探测器及低温冷却系统。为了正确分析复杂的中子诱发 $\gamma$ 谱,要研究谱的获取和解释,并建立多元素分析模型的数学公式。为了识别元素,必须进行能量刻度,通常采用氢的2.22MeV和氯的7.79MeV  $\gamma$ 峰来进行。为了得到煤中元素的相对含量,还必须求出不同峰的相对探测效率。利用中子法的多元素同时分析,可使灰分的测量精度有实质性改善。然而,其设备复杂庞大,成本高,器件寿命有限,操作及数据处理麻烦,作为实验室设备还是可取的。

## 六、煤浆灰分的多探针法

浮选精煤约占洗煤厂产量的15%。连续监测煤浆的灰分和固体含量,是实现浮选最佳控制和提高回收率的根本途径。测量煤浆灰分的基本原理与测量散煤灰分是一样的,但要复杂,并且精度也低。这是因为煤浆中固体含量较低,水作为恒定本底而降低了灵敏度。

适合测量金属矿浆的 $\gamma$ 射线和X射线方法,可用在无气泡煤浆或恒定气泡的分流煤浆中测定灰分和固体含量。解决可变气泡影响的问题,可利用快中子被氢核(水中含氢11%,煤中含5%)慢化的原理来测量煤浆中的氢含量,并与 $\gamma$ 射线穿透法或反散射法测得的密度结合起来,按照固体含量与氢含量的相关性,给出煤浆中的固体含量。据此方案,采用了三种浸没式探头:(1)中子探头,包含Am-Be源和锂玻璃探测器,被探测的慢中子强度与煤浆中单位体积的氢含量、气泡和温度有关;(2) $\gamma$ 射线穿透探头,其中在实验室采用 $^{241}\text{Am}$ 和 $^{137}\text{Ba}$ 双能 $\gamma$ 射线而在现场采用 $^{137}\text{Cs}$ 单能 $\gamma$ 射线,由NaI闪烁探测器测定煤浆的散密

度; (3) X射线探头, 包括 $^{238}\text{I}$ 源和薄闪烁探测器, 探测反散射X射线强度和煤浆中FeKX射线强度, 以给出灰分值。由于相互修正, 测量结果与可变气泡无关。这三种探头直接浸到浮选回路的工艺流中, 可对进料、浓缩和尾流分别进行测量。

## 七、煤田地质钻井测灰法

煤在地下是分层存在的。开采前需要大量原始信息, 包括有煤层厚度及变化, 煤层倾斜度及断层, 煤层上顶板和下底板的岩石种类, 煤层距地表的深度, 以及煤的重要经济参数(如灰分、挥发分、发热量、含硫量及含氯量等)。这些要求通过检验钻孔岩心可以得到, 但在野外条件下进行化验是相当困难的。近年来, 利用放射性同位素法测井, 在煤田地质勘探中得到广泛应用。

天然 $\gamma$ 射线测井可以探测煤层的存在, 例如, 褐煤有低的天然放射性, 由其强度可区分煤层和岩层, 再利用某种能量的天然 $\gamma$ 射线强度与灰分的相关性, 就可测出灰分。

利用 $\gamma$ 射线反散射法测井, 通常称之为 $\gamma$ - $\gamma$ 测井, 它分为两种类型, 即岩层密度测井和选择 $\gamma$ - $\gamma$ 测井。岩层密度测井利用高能 $\gamma$ 射线, 以康普顿散射为基础, 所观测到的散射 $\gamma$ 射线强度是岩层密度的函数。当密度和灰分的相关性良好时, 密度和比能的相关性也好。使用 $^{60}\text{Co}$ 源有可能完全消除等效原子序数即成分变化的影响, 采用电方法甄别掉散射 $\gamma$ 射线的低能部分, 也有助于克服成分变化的影响。选择 $\gamma$ - $\gamma$ 测井利用低能 $\gamma$ 射线, 以光电效应为基础, 所观测到的散射 $\gamma$ 射线强度不仅是岩层密度的函数, 也是岩层成分的函数。把反散射 $\gamma$ 谱的形状与介质的等效原子序数联系起来, 就可测量岩层中重元素的含量, 即可测量煤中的灰分含量。

由于密度与灰分的相关性不总是很高的, 并且随煤种和地质成因而改变, 为改善灰分的测量精度, 提出了 $\gamma$ - $\gamma$ 能谱测井。根据灰分与煤的等效原子序数及密度有简单的相关性, 记录反散射 $\gamma$ 谱的几个能窗的计数率, 并选择其强度比即可描述因灰成分变化引起的能谱变化。用谱形状参数的线性组合来确定灰分, 比单参数确定灰分更优越。

中子测井也可区分煤层和岩层。由于煤中含氢量高, 是热中子俘获技术的最好介质。热中子俘获产生的 $\gamma$ 射线能量都高于3—10MeV, 中子和 $\gamma$ 射线的穿透力强, 可探测大体积的煤层, 并且代表性好。通过多元素分析表明, 灰分与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 之和具有很高的相关性, 即使当灰成分变化很大时也能得到很高的测量精度。

n- $\gamma$ 能谱测井, 近年来有很大进展。使用 $^{252}\text{Cf}$ 中子源和BGO探测器的n- $\gamma$ 能谱法, 比用NaI探测器有更大的峰效率和峰-康比, 并且受碳的干扰最小, 是很有前途的一种方法。

(1989年3月16日 收到)

## Development of the Ash Content Measurement in Coal by Nuclear Technique

Ma Yonghe

(Institute of Technical Physics, Heilongjiang)

Neuclear techniques used to measuring the ash content in coal are applied extensively in coal industry abroad. This paper introduces the basic principles of various methods for ash determination and simple status of commercially available gauges. It reviews the advantages and disadvantages for these methods and suitable application conditions and put forward developing trend also.

(Key Words: Ash content, Gamma-ray anti-scattering method, Gamma-ray penetration method, Neutron activation method)

## NIM插道式四路多定标系统的设计

赵克礼

(北京核仪器厂)

关键词: 多道分析器, 多定标, 丰度监测, 微计算机

NIM插道式四路多定标系统, 是一个基于NIM式硬件多道的分析器的四路多定标系统。NIM式硬件1024多道分析器由两道NIM插宽的ADC和四道NIM插宽的主机组成, 它除了具备一般多道分析器功能外, 还专门设计了双路、四路多定标功能。它的取样时间、单、双路控制均由多道的面板旋钮及拨轮控制, 获取的数据可以一次送入TRS-80微机进行能谱定量分析或多定标数据分析。本文重点介绍系统的组成和NIM式1024多道分析器中四路多定标原理及设计。

### 一、四路多定标系统的组成

四路多定标系统有两种方案: 一是基于微型机, 用软件完成四路多定标功能; 二是基于具有四路多定标功能的硬件多道完成四路采集数据, 而后再将数据送到微机进行数据处理。根据工厂的特点, 我们选择了第二种方案。整个系统框图如图1所示。该系统专门设计具备双、四路多定标功能的NIM式多道, 还保留了一般多道的所有功能。这样该系统不仅是四路多定标系统, 也是一套微机多道能谱系统。该多道与不同功能、不同性能的NIM插件组成新的专用谱仪。例如穆斯堡尔谱仪、时幅谱仪、低本底谱仪等。

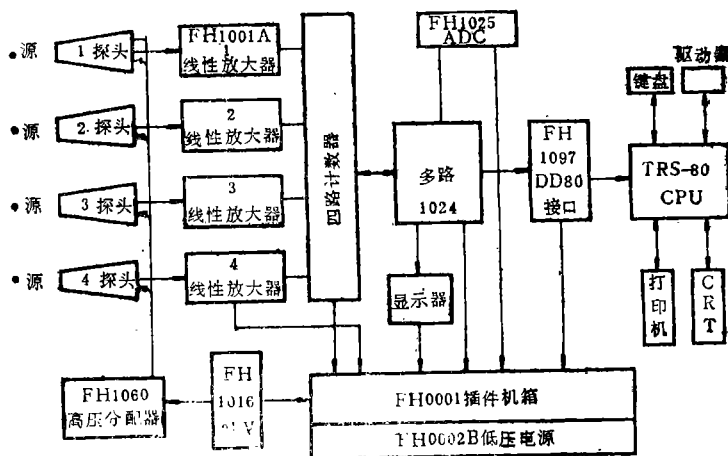


图1 四路多定标系统框图