

УДК 662.749.2:550.83

ЭКСПРЕСНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ КОКСА РАДИОИЗОТОПНЫМ ГАММА-АЛЬБЕДНЫМ МЕТОДОМ

© Д. Ю. Пак¹, Ю. Н. Пак², М. В. Пономарева³*Карагандинский государственный технический университет
100027 г. Караганда, бульвар Мира, д. 56. Казахстан*¹ Пак Дмитрий Юрьевич, канд. техн. наук, доцент² Пак Юрий Николаевич, проф., докт. техн. наук, проректор, e-mail: pak_gos@mail.ru³ Пономарева Марина Викторовна, канд. техн. наук, доцент

Актуализируется необходимость оперативного инструментального контроля зольности топлива в процессе его переработки и рационального использования в металлургии и энергетике. Традиционный термовесовой способ определения зольности малоэффективен для массового контроля в силу высокой трудоемкости, низкой представительности и деструктивности анализа. Инструментальный гамма-альбедный метод, свободный от указанных недостатков стандартного способа, дает удовлетворительные по точности результаты определения зольности при сравнительно постоянном химическом составе минеральной части топлива.

Цель и задачи исследований заключались в изучении возможности экспрессного определения зольности кокса по величине альbedo низкоэнергетического гамма-излучения радионуклида Fe-55 с поправкой на переменный химический состав, в частности, колебания концентрации кальция в золообразующей части топлива. Для учета возмущающего действия кальция предложено измерять рентгеновскую флуоресценцию кальция, а в качестве аналитического параметра для определения зольности использовать интегральную интенсивность вторичного излучения, обусловленного рассеянным γ -излучением и флуоресцентным излучением кальция. Качественно различный характер изменения интенсивностей флуоресцентного и рассеянного излучений от концентрации кальция и неоднозначный характер зависимости интегральной интенсивности вторичного излучения от зольности предопределили необходимость искусственного ослабления вторичного излучения. Предложена модель оптимизации толщины ослабляющего фильтра на основе равенства обратных по знаку абсолютных приращений интенсивностей флуоресцентного и рассеянного излучений при вариации концентрации кальция. Даны рекомендации по практической реализации предложенного метода с точки зрения достижения удовлетворительной точности в условиях дисперсии зольности и вещественного состава минеральной массы. Представлены основные метрологические характеристики известного и предлагаемого методов и результаты экспериментальной апробации.

Ключевые слова: зольность кокса; гамма-альбедный метод; эффективный атомный номер; влияние кальция; чувствительность; интегральная интенсивность излучения; точность контроля.

Зольность, характеризующая сумму минеральных примесей, является одной из важнейших качественных характеристик твердого топлива. Информация о зольности крайне важна как в процессе добычи и переработки, так и рационального использования топлива в металлургии, энергетике и химической отрасли. Повышение зольности негативно отражается на технико-экономических показателях угольных предприятий и потребителей топлива. Например, повышение зольности кокса на 1 % увеличивает его расход на 2,0–2,5 % и в тех же пределах снижает производительность доменных печей. Повышение зольности топлива в энергетике снижает производительность теплоэлектростанций и обостряет экологические проблемы. Эти моменты имеют место не только при повышении зольности топлива, но и ее колебаниях. В этой связи

задача оперативного контроля зольности топлива крайне актуальна.

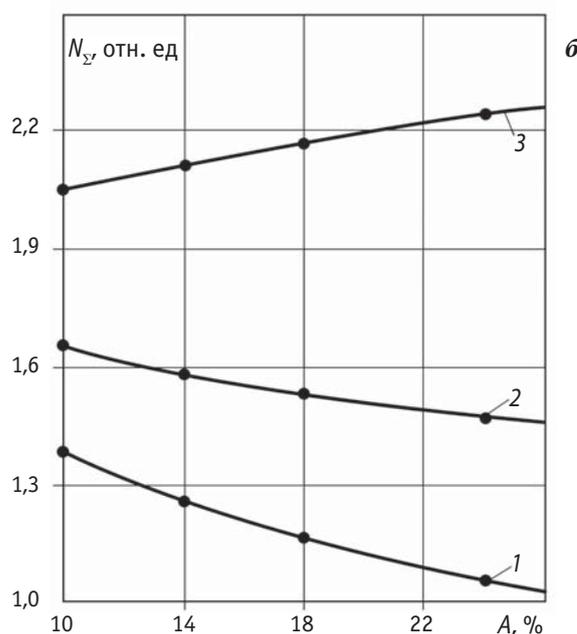
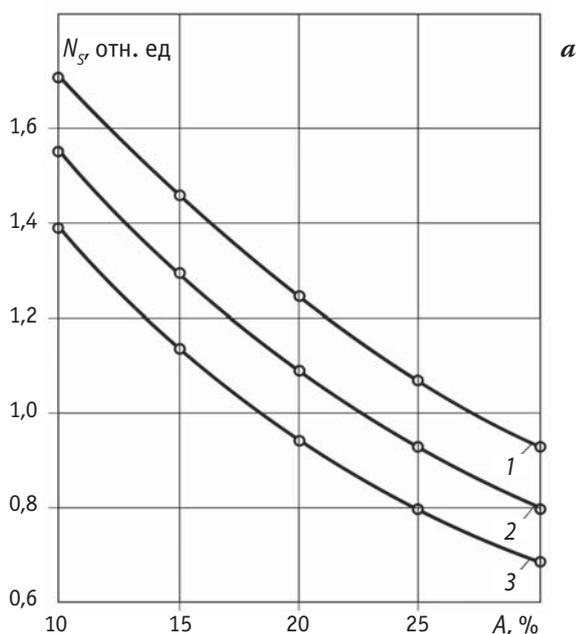
В основе большинства инструментальных методов экспрессного контроля зольности твердого топлива лежит связь между эффективным атомным номером Z топлива и его зольностью A . Эти методы, основанные на регистрации рассеянного гамма-излучения, выгодно отличаются от стандартного (термовесового) способа повышенной достоверностью, производительностью, экспрессностью и бесконтактностью [1]. Однако непостоянство компонентного состава минеральной (золообразующей) части топлива, нарушающее взаимосвязь между Z и A , ограничивает область применения этих аппаратурных методов. Основной вклад в неоднозначность взаимосвязи $Z(A)$ вносят колебания содержания тяжелых золообразующих элементов, таких как железо и кальций.

Снизить возмущающее действие вариаций тяжелого золообразующего элемента, каким является железо, можно выбором первичного гамма-излучения с энергией ниже энергии К-края поглощения железа (7,1 кэВ). Такой методический подход использован в работе [2] с целью значительного ослабления дестабилизирующего влияния железа на результаты определения зольности. При использовании радионуклидного источника Fe-55, испускающего гамма-кванты с энергией 5,9 кэВ, массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения железа становится равным таковому для алюминия. Учитывая, что алюмосиликаты составляют значительную часть золообразующей массы кокса, можно ожидать устойчивого поведения Z золы при колебании содержания железа в минеральной массе топлива.

Нами исследована возможность определения зольности металлургического кокса по величине альbedo низкоэнергетического гамма-излучения радиоизотопного источника Fe-55. Устойчивость связи $Z(A)$ определяется колебаниями химического состава минеральной массы кокса. Расчетными исследованиями установлено, что при среднеквадратичном отклонении величины Z , равном 0,1, погрешность определения зольности кокса составит более 1 % (абс.). Значительный вклад в данную погрешность определения зольности по величине альbedo гамма-излучения будет вносить кальций, у которого массовый коэффициент фотопоглощения гамма-квантов с энергией 5,9 кэВ примерно в три раза выше, чем у основных золообразующих элементов, таких как алюминий, кремний, железо [3].

Экспериментальная проверка дестабилизирующего действия кальция на результаты определения зольности выполнена на модельных пробах кокса, органическая масса которого была представлена углеродом, а минеральная – смесью SiO_2 (0,4); Al_2O_3 (0,25); FeS_2 (0,15) и CaCO_3 (0,2). В скобках указаны их долевые концентрации в минеральной массе топлива. В процессе моделирования непостоянства химического состава минеральной массы CaCO_3 замещался Al_2O_3 . Такой вариант замещения наиболее контрастно отражает возмущающее действие кальция на результаты анализа. Установлено, что при постоянной зольности увеличение содержания кальция в золе приводит к снижению интенсивности рассеянного γ -излучения за счет роста Z топлива. На рисунке 1, а представлены зависимости интенсивности рассеянных γ -квантов от зольности при различных концентрациях CaO в золе. Приращение интенсивности рассеянного γ -излучения происходит с чувствительностью к кальцию, равной 1,2 % (при изменении концентрации CaO на 1 % (абс.) интенсивность меняется на 1,2 %, отн.). В перерасчете на зольность это составит 0,7 % (абс.). Таким образом, удовлетворительный по точности контроль зольности кокса по интенсивности

топоглощения гамма-квантов с энергией 5,9 кэВ примерно в три раза выше, чем у основных золообразующих элементов, таких как алюминий, кремний, железо [3].



Р и с. 1. Зависимости интенсивности рассеянного гамма-излучения (а) и интегральной интенсивности вторичного излучения (б) от зольности:
1–3 – содержание CaO в золе соответственно 4, 10, 20 %

рассеянных γ -квантов с энергией 5,9 кэВ возможен лишь в случае минимальной дисперсии концентрации кальция в золе, либо при учете переменного содержания этого тяжелого золообразующего элемента.

Корректирующим параметром, учитывающим возмущающее действие колебаний концентрации кальция, может служить рентгеновская флуоресценция кальция. Интенсивность рентгеновского флуоресцентного излучения кальция зависит от его содержания. Предложен алгоритм определения зольности, предполагающий раздельную регистрацию рассеянного гамма-излучения и флуоресцентного излучений золообразующих элементов [4]. Методика характеризуется сложностью построения градуировочных характеристик в зависимости от вещественного состава объекта контроля.

Для учета непостоянства химического состава минеральной части топлива, в частности содержания кальция в золе, предложен способ [5], основанный на измерении интегральной интенсивности вторичного излучения, обусловленного как рассеянным, так и флуоресцентным излучением кальция. Анализ спектров вторичного излучения, полученных с помощью радионуклидного источника Fe-55 (5,9 кэВ) показал, что с увеличением концентрации кальция в золе интенсивность рентгеновской флуоресценции кальция возрастает, а интенсивность рассеянного γ -излучения снижается за счет повышения эффективного атомного номера. При этом повышение интенсивности флуоресцентного излучения кальция происходит более резко, чем снижение интенсивности рассеянного γ -излучения.

Качественно различный характер изменения интенсивностей флуоресцентного и рассеянного излучений с изменением концентрации кальция в золе независимо от зольности позволяет в качестве аналитического параметра для ее определения использовать интегральную интенсивность N_s рассеянного и флуоресцентного излучения (см. рис. 1, б). Интегральная интенсивность вторичного излучения сложным образом зависит от зольности и содержания кальция в золе. Неоднозначный характер зависимости интегральной интенсивности от зольности обусловлен преобладающим вкладом либо рассеянного, либо флуоресцентного излучений.

Добиться однозначности суммарной интенсивности вторичного излучения от зольности можно путем дополнительного ослабления вторичного излучения фильтром определенной толщины. Необходимость искусственного ослабления излучений обусловлена тем, что при из-

менении концентрации кальция в золе приращение интенсивности его рентгеновской флуоресценции выше приращения рассеянного излучения.

Полная инвариантность интегральной интенсивности вторичного излучения, ослабленного фильтром, достигается в случае, когда при вариации концентрации кальция в золе обратные по знаку абсолютные приращения интенсивностей флуоресцентного и рассеянного излучений будут равны по величине.

Такой методический подход к выбору оптимальной фильтрации вторичного излучения обоснован экспериментально [6] и теоретически [5]. Полученное аналитическое выражение для оптимальной толщины ослабляющего фильтра имеет вид:

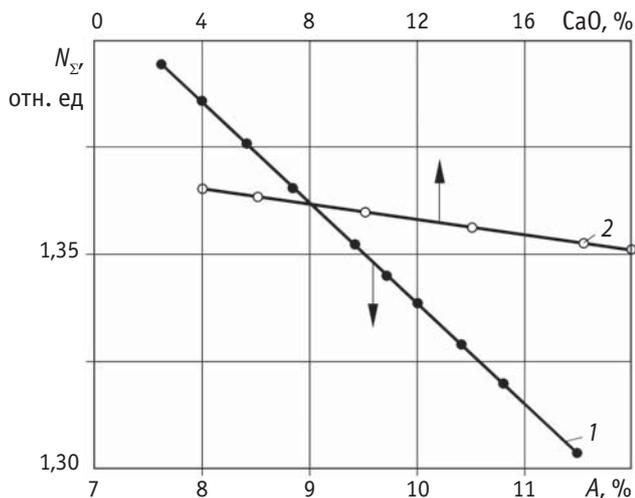
$$d = \ln \frac{N_i \cdot S_i}{N_s \cdot S} (\mu_1 - \mu_2)^{-1}. \quad (1)$$

Здесь N_i , N_s – соответственно, интенсивность флуоресцентного излучения кальция и рассеянного коксом γ -излучения; S_i , S – относительная чувствительность к кальцию соответственно в канале флуоресцентного излучения и рассеянного γ -излучения; μ_1 , μ_2 – массовые коэффициенты ослабления соответственно флуоресцентного и рассеянного излучений фильтром.

Полученная модель позволяет через аппаратно измеряемые параметры (N_i , N_s , S_i , S) учесть различные схемы замещения химического состава анализируемого кокса. Как следует из формулы (1), оптимальная толщина ослабляющего фильтра является сложной функцией многих переменных (энергии рассеянного и флуоресцентного излучений, зольности и содержания кальция, чувствительности). Эти параметры тесно взаимосвязаны. Поэтому толщину фильтра, при которой интегральная интенсивность не зависит от вариаций содержания кальция, можно выбрать лишь при наличии априорной информации о зольности и диапазоне ее колебаний в исследуемом топливе.

Таким образом, удовлетворительная точность контроля зольности может быть достигнута только лишь при незначительной дисперсии зольности. На практике оптимальную толщину фильтра следует выбирать для средних значений зольности и содержания кальция.

Экспериментальная апробация контроля зольности кокса осуществлена с помощью рентгеновской аппаратуры БРА-7 с радионуклидным источником Fe-55 активностью $\sim 10^8$ Бк. Энергетическое разрешение пропорционального детектора составило 24 % по линии 5,9 кэВ. Анали-



Р и с. 2. Зависимость интегральной интенсивности вторичного излучения от зольности кокса (1) и содержания СаО (2)

зу подвергались аналитические пробы металлургического кокса зольностью 7,6–11,5 %. Содержание оксида кальция варьировали в пределах 4,1–13,8 %.

Градуировочная зависимость интегральной интенсивности вторичного излучения, ослабленного алюминиевым фильтром толщиной 4,6 мг/см², от зольности кокса носит линейный характер (рис. 2). Чувствительность компенсационного метода интегральной интенсивности вторичного излучения к зольности кокса составила 1,74 %/ % (при изменении зольности на 1 % (абс.) показания меняются на 1,74 %, отн.).

Оптимальность выбранного ослабляющего фильтра подтверждается практически полной инвариантностью интегральной интенсивности от изменения содержания СаО в золе (см. рис. 2, кривая 2). Чувствительность к СаО составила 0,0 %/ % (при изменении СаО на 1 % (абс.) показания меняются на 0,07 %, отн.).

На практике, как правило, зольность и химический состав топлива могут варьировать в значительных пределах, что нарушает условие опти-

Метрологические характеристики гамма-альбедного метода

Модификация	S_A	S_{Ca}	$(S_{Ca}/S_A)^2$
По интенсивности рассеянного γ -излучения	1,96	0,72	0,135
По интегральной интенсивности вторичного излучения	1,74	0,07	0,002

мальности фильтра, а, следовательно, приведет к возникновению погрешности, которую можно оценить из соотношения

$$\sigma = \sqrt{(S_{Ca} / S_A)^2 \cdot D}, \quad (2)$$

где S_{Ca} , S_A – чувствительность метода соответственно к кальцию и зольности; D – дисперсия содержания кальция в золе.

Нетрудно представить, что величина отношения чувствительностей численно характеризует погрешность определения зольности кокса при единичном отклонении содержания кальция. В таблице приведены метрологические характеристики гамма-альбедного метода двух модификаций.

Предлагаемый гамма-альбедный метод по интегральной интенсивности вторичного излучения, обладая меньшей чувствительностью к зольности, практически нечувствителен к кальцию и характеризуется ничтожно малым значением отношения чувствительностей, численно равным погрешности определения зольности при единичной дисперсии содержания кальция. Эти выводы подтверждаются экспериментальной апробацией, в процессе которой было проанализировано 28 проб металлургического кокса. Время инструментального анализа около 1 мин. Среднее квадратичное отклонение результатов метода от данных химического анализа составило 0,31 % (абс.). Метод рекомендован для экспрессного контроля качества кокса.

Список литературы

1. Старчик Л. П., Пак Ю. Н. Ядерно-физические методы контроля качества твердого топлива. М. : Недра, 1985. 224 с.
2. Пак Ю. Н. К методике повышения точности радиоизотопного анализа зольности угля // Заводская лаборатория. 1980. № 8. С. 74–76.
3. Сторм Э., Израэль Х. Сечения взаимодействия гамма-излучения. М. : Атомиздат, 1973. 254 с.
4. Старчик Л. П., Волков Л. А., Грабов П. И. и др. Определение зольности угля по данным рентгенорадиометрического анализа // Заводская лаборатория. 1983. № 12. С. 50–53.
5. Пак Ю. Н. Возможность учета непостоянства элементного состава при радиоизотопном контроле зольности угля // Кокс и химия. 1987. № 6. С. 45–47.
6. Пак Ю. Н., Пак Д. Ю. Методы и приборы ядерно-физического анализа углей. Караганда : Изд-во КарГТУ, 2012. 186 с.

Статья поступила 11.07.2016 г.

EXPRESS DEFINITION OF COKE ASH-CONTENT BY RADIO ISOTOPE GAMMA-ALBEDO METHOD

© PhD D. Yu. Pak, ScD Yu. N. Pak, PhD M. V. Ponomaryova

There is being kept up to date the need of operative instrumental control of the fuel ash-content in the course of its processing and rational use in metallurgy and power. The traditional thermal gravimetric way of defining the ash-content is ineffective for mass control owing to high labor input, low presentability and disruptiveness of the analysis. The instrumental gamma- albedo method, free from the specified shortcomings of the standard way, yields satisfactory results of defining the ash-content for accuracy with a rather constant chemical composition of the fuel mineral part. The study objective and tasks consisted in studying the possibility of express definition of the coke ash-content by the value of the low-energy gamma radiation albedo of Fe-55 radionuclide corrected for the variable chemical composition, in particular, the fluctuation of the calcium concentration in the fuel ash-forming part. For accounting the revolting effect of calcium it is proposed to measure X-ray fluorescence of calcium, and to use as the analytical parameter for defining the ash-content the integrated intensity of the secondary radiation caused by the scattered γ -radiation and fluorescent radiation of calcium. A qualitatively various nature of changing the intensity of fluorescent and disseminated radiations dependence on the concentration of calcium and an ambiguous nature of the integrated intensity of secondary radiation dependence on the ash-content predetermined the need of artificial weakening the secondary radiation. There is proposed a model of optimizing the thickness of the weakening filter on the basis of equality of the reciprocal in sign absolute increments of the fluorescent and disseminated radiations intensity with varying calcium concentrations. There are given recommendations of practical realization of the proposed method from the point of view of achieving a satisfactory accuracy in the conditions of dispersion of the ash-content and material structure of the mineral matter. There are presented the main metrological characteristics of the known and proposed methods and the results of experimental approbation.

Keywords: coke ash-content; gamma-albedo method; effective atomic number; calcium effect; sensitivity; integral dependence; radiation intensity; control accuracy.