炭酸カルシウム等感度化灰分計

横河電機(株)科学技術部 B/M プロジェクト課 磯 崎 健 二

Ash sensor for Talc-Chalk composition

Kenji Isozaki

Yokogawa Electric Corporation Analytical Instruments Division

The measuring principles of conventional on line ash sensor are discussed.

The reasons of sensitivity difference between calcium carbonate and other ash contents such as clay, talc are discussed. To realize equal sensitivity, two methods are examined and compared.

Good result is obtained using high flux calcium-target X-ray tube and high sensitive ionization chamber.

1. はじめに

紙はその使用目的に合う様に改善するため無機あるいは有機系の填料が使用されている。添加物は印刷適性、白色度、不透明度、柔軟性の改善そしてコストの低減などの効果を発揮する。無機系の填料としては、タルク、クレー、ゼオライト、酸化チタン、炭酸カルシウム等が単独あるいは混合して使われている。

紙の品質を一定に保ちながら紙を抄造する場合、紙の坪量・水分率・厚さを一定に管理するだけではなく、これらの添加物すなわち灰分もあるレベルに管理しなければならない。これらの添加物がどの程度抄造された紙に含まれているかを測る方法は、JIS P 8128「紙および板紙の灰分試験方法」に示されているように、紙を燃焼させて、その残渣として求められる。しかも、灰分率は残渣灰分量と絶乾坪量との比として求めるため、絶乾坪量測定後に紙を燃焼させねばならない。JISによる方法では、絶乾坪量測定に約6時間、紙の燃焼と灰分量の測定に(サンプルの量にもよるが)約7~10時間も要し、合わせて13~16時間もかかってしまう。このように紙の灰分は管理しにくい指標である。これに対し、オンライン用の灰分計は瞬時に灰分率を測定することができ、その信号により灰分の自動制御も行え品質向上に寄与してきた。

灰分の組成は前述のように特定の単一物質ではなく、いくつかの物質の混合・複合物であり、これらの灰分を正しく測定しなければならない灰分計にはそれなりの難しさがある。特に最近の中性抄紙に伴って多く使

われるようになった炭酸カルシウムはその他の填料とは異なった性質を持つため、これから述べるような灰分計の改善を必要とすることになった。

2. 従来の灰分計の特性

オンライン用の灰分計の測定原理は低エネルギーX線が紙の主成分であるセルロースよりも填料により多く吸収される特性を利用している。X線源としては ^{55}Fe などの放射性同位元素やX線管が使われ、出てくるX線エネルギーは約3~6 KeVの領域である。このエネルギー領域での紙を構成する主な物質のX線質量吸収係数を示すと図1のようになる。このX線吸収係数はX線の吸収のし易さを表わすパラメータで、数値が大きい程吸収し易い。そのような物質ほど高感度に測れることになる。図から分かるように、X線エネルギーと共に質量吸収係数は変化するが、セルロースよりもタルク・クレー・酸化チタン・炭酸カルシウムなどの填料は大きな吸収係数を有し、X線を吸収し易いことを示している。このような性質はセルロースに比べて上記填料がK, Si, Al, Ca, Tiなどの比較的大きな原子番号の金属の酸化物・水酸化物・炭酸塩などでできているためである。また、填料の質量吸収係数は各填料銘柄によっても変わることが分かる。しかも炭酸カルシウムと酸化チタンはあるエネルギーを境に急激に変化している。この現象は特性X線の発生機構と関係があり、急変部分を吸収端と呼んでいる。

放射性同位元素 ^{55}Fe を使用したものでは線源から放出される5.9 KeVの単一エネルギーX線を利用す

図1 X線エネルギーと質量吸収係数

るため図1から分かるように、填料の種類により感度差があるが、銘柄別管理などの補正は容易である。填料が2種類以上の混合物である場合はその比が一定に保たれていれば感度補正は可能であるが、そうでない場合には測定誤差が生じる。

チタンをターゲットに採用したX線管を使用したものでは4.5 KeVの特性X線とそれ以上のエネルギー成分も含む連続X線を利用する。特性X線はターゲット金属で決まるほとんど単一エネルギーのX線であるのに対し、連続X線はターゲット電極に印加する電圧で決まる最大エネルギーまで広範囲のエネルギー分布を示す性質がある。この時のX線エネルギー領域は図1の酸化チタンの吸収端がある4.9 KeV前後の領域である。こうすることにより、クレーと酸化チタンの質量吸収係数を見掛上同一にすることができ、両者の配合率変化の影響を受けない灰分計が実現できる。当社も含め、多くの灰分計メーカーがこの方式を採用している。しかし、この方式ではクレー（又はタルク）と酸化チタンとは等感度にはできるが、炭酸カルシウムについては高感度のままで、その配合比率の影響を受けることになる。

3. 炭酸カルシウムの特性

オンラインの灰分計で紙中の炭酸カルシウムを測定する場合のその化学形態は CaCO_3 である。一方、前述のJISでは900℃で灰化させると規定しているが、このような高温な灰化過程では炭酸カルシウムは次式のように変化し、CaOという減量した形で残る。

すなわち、試験室での灰分の測定はCaOのみを測定することになる。

以上のことを灰分計の原理に沿って考えると、 CaCO_3 によって生じたX線の吸収が、残った少量のCaOによって生じたものと見做される。それにより計算される質量吸収係数はより大きな値になってしまう。分子式から簡単に計算できるように CaCO_3 からCaOに変化すると重量は約56%に減少し、質量吸収係数は $1/0.56$ 倍=約1.8倍になる。このことも炭酸カルシウムを高感度化する一因である。

なお、この点に関してはTAPPI T 413 (1980)にその減量分を補正できる旨の記述があり、更に旧TAPPI (1966)には550℃で行うように推奨されていたこともある。このようなことから国内の製紙工場の中には、炭酸カルシウムを含む紙の灰分を試験室で測定する時の燃焼温度を550℃としているところもあるようである。このような性質はタルク、クレー、酸化チタン等の填料には見られない特徴といえよう。

4. 炭酸カルシウム等感度化の方法

以上のことから明らかなように、炭酸カルシウムとクレーとを等感度化し、炭酸カルシウムの配合比率の影響を無くすには、X線のエネルギーが4 KeV前後の連続X線を使えば良いことが分かるであろう。つまり、炭酸カルシウムの吸収端前後のエネルギーを有するX線を使うわけである。そのようなX線を発生させる手段として次の方法が考えられる。

- ①従来からのX線管のターゲット電圧を下げ、連続X線だけを発生させる（4.5 KeVの特性X線を発生させないようにする）。
- ②カルシウムの特性X線（3.7 KeV）とそれより高エネルギーの連続X線を発生させる。

4.1 連続X線法

連続X線はX線管ターゲットに印加する電圧によってその最高エネルギーが決まる。図1の炭酸カルシウムの質量吸収係数が突変している吸収端前後を使うわけであるから、4.5 KeV前後のターゲット電圧が必要となる。この場合、連続X線のみを使うのでターゲットの材質は上記電圧印加で特性X線を発生させない物質、すなわち原子番号22のチタン以上のものであれば何でも良いことになる。図2にチタンターゲットX線管で測定した例を示す。ターゲット電圧を変えることにより連続X線のエネルギー分布が変わり、各物質の質量吸収係数が変化してゆく様子を示している。このようにタルクと炭酸カルシウムのカーブがクロスし、

図 2 連続X線法のターゲット電圧と質量吸収係数

等感度化が実現できることを示している。

しかし、この方法では非常に小さな検出器信号しか得られない。従来の検出器信号と比べると約 400 分の 1 程度である。その原因の一つは連続X線を発生させるX線管の効率が悪いことにある。X線出力 I 、X線管電圧 V 、電流 i との間には

$$I \propto iV^2$$

の関係がある。 V が小さい程 I は急激に低下し、その分 i を増やして補うことになる。 i の増加はX線管の寿命や最大定格に影響するためおのづと制約がある。もう一つの原因は出てくるX線のエネルギーが弱く、検出されるまでの途中で弱められてしまうからである。

4.2 カルシウムの特性X線法

ターゲットを金属カルシウムとしたX線管を使用する。この場合にはカルシウムの特性X線 (3.7 KeV) が効率良く発生する。その効率は連続X線に比べて約 10 倍位良い。3.7 KeV のX線エネルギーでは図 1 に示した様に炭酸カルシウムの質量吸収係数が小さい領域でありこのままでは低感度になる。タルクと等感度とするためには質量吸収係数の大きな領域の連続X線も約 10 倍増やさなければならず、ターゲット印加電圧は大きくすることができる。このようにして、連続X線方式に比べて約 10 倍大きなX線出力が得られることになる。その分だけ管電流は少なくて済み、寿命の上で有利である。

この方式での測定例を図 3 に示す。等感度になるターゲット電圧が図 2 に比べて高くなっており、本方式の有利さが分かるであろう。当社ではこの方式を採

図 3 カルシウム特性X線法のターゲット電圧と質量吸収係数

図 4 灰分計外観

用しており、その灰分計の外観を図 4 に示す。

5. 灰分計としての技術的改善

前述のようなカルシウム特性X線法を実現するためにはいくつかの技術的難関があり、それらを克服してきた。その中から下記の 2 点について概要を述べる。

5.1 カルシウムターゲット X 線管

ターゲット金属がカルシウムになっているだけで、従来のチタンターゲットX線管と同じ外観をしている (図 5)。カルシウムはアルカリ土類金属で、空気中では不安定であり酸素と容易に反応し非導電性になるような取扱い難い物質である。非導電性になってはターゲット電極としては不適當である。ターゲット電極に取付けても、X線出力の低下、出力の突変などの不安定さ、出力のドリフト等の現象が発生したが、数次にわたる改良と使い方の工夫で安定なものとなることができた。また電離箱信号を増幅する高感度エレクトロメータを採用したため、X線出力は少なくて済み管電流の減少が計られ寿命の点でも前進があった。

図5 カルシウムターゲットX線管

5.2 電離箱

紙を透過してきたX線を検出し、電気信号に変換する部分である。カルシウムの特性X線は低エネルギーであるため、今までの電離箱では検出効率が悪く、得られる電離電流が少ない。これには電離箱窓材による吸収、内部気体でのイオン化効率などが関係している。そこで、電離箱の構造・材料等を再検討し改良を加え検出効率を約6.9倍高めた電離箱を採用している。この高感度化された電離箱は従来形灰分計にも適用され、

●A工場：BW 50—120 炭カル／タルク (7/3, ブロック 30%)

○B工場：BW 50—80 炭カル／タルク (0/10, 5/5, 7/3)

図6 灰分計指示と実測灰分

X線管の長寿命化に役立っている。

6. 測定結果

炭酸カルシウムとタルクの配合率を種々変化させた填料を含む上質紙、両者の配合は一定であるがコートブロックが混ざったコート原紙の測定結果を図6に示す。填料の配合変化による測定誤差の傾向は見られず、炭酸カルシウムとタルクの等感度化が目的どおり行われていることが分かる。