

明智的选择

Geoffry Bultynck, Heidelberg 水泥 CBR- 工厂, 比利时; Michael Principato, Heidelberg 水泥技术中心, 德国; Ravi Yellepeddi 和 Didier Bonvin, Thermo Fisher, 瑞士。介绍了一个案例研究, 说明如何利用广泛的现有的 X 射线解决方案来满足水泥厂的分析需求。

介绍

如今, 有许多种类的 X 射线荧光 (XRF) 和 X 射线衍射 (XRD) 仪器向水泥工业提供。从台式能量色散 XRF 系统到独立的波长色散 XRF 及集成式的 XRF-XRD 系统, 水泥实验室可作出重要选择以找出最适合其分析需求的仪器。过去, 这种选择通常取决于某个特定水泥厂的固有参数, 考虑其原料, 工艺控制, 添加剂使用, 水泥类型和整体容量。如今, 人们必须考虑其他问题所产生的需求, 例如替代性燃料的使用, 环境效应的控制, 法律法规要求, 水泥质量优化, 同时还要参考终端用户的应用及每次分析的用户总成本。

的确, 水泥工业在探索 XRF 能力之路上不断前进, 使 XRF 能超越基本氧化物而对各种材料进行化学分析。另外, XRD 技术作为常规在线工具的使用, 使得水泥中游离氧化钙, 熟料相和添加剂的分析, 变得更为实际和可靠。因此可以清楚知道, 大多数水泥厂都采用一体化途径, 其分析需求将作为 XRF 和 XRD 能力, 以及可得专业技术的函数进行评估。此案例研究细节来自最近一份关于选择特殊 X 射线仪器的调查。这些测试的典型数据用以说明其工艺。引用的例子实际上覆盖了整个水泥工艺: 水泥中原料的特征测量, 熟料相的控制和添加剂的定量。

实验工艺

ARL 9900 IntelliPower 3600 全水泥分析仪 (图 1) 用于这些测试。这台仪器整合了用于不同氧化物同时分析的一系列 XRF 固定道 (单色器), 及能够覆盖更多元素 / 氧化物的灵活而经济的 XRF 测角仪, 以及专利的用于物相分析的精巧的 XRD 系统。此仪器使用一个 X 射线管, 以相同的电压和电流条件, 在同一样品上进行 XRF 和 XRD 测量。通过优化样品制备 (碾磨和制样) 技术来获得可靠的 XRF 和 XRD 数据。XRF 和 XRD 均在真空和可重复的样品定位与测量条件下进行。还有, 同一软件也用于数据采集和处理, 通过校准而进行真实的定量分析。最终报告包括氧化物及其相应重要而有物相的完整分析。



图 1 ARL 9900 IntelliPower 3600 全水泥分析仪

ARL 9900 系列能够使用全自动样品制备, 样品运输和结果传输模块, 与工艺控制整合。

结果与讨论

使用 XRF 对石灰石中的铬进行微量分析利用 XRF 对混合为生料之前的原材料, 例如石灰石, 粘土, 铁矿石, 矾土等, 对其中的主要和次要氧化物进行分析, 是普遍而实际的做法。例如, 使用石灰石压片, XRF 可以对整个 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, P₂O₅, MnO 和 TiO₂ 含量进行分析。人们可以预见某些氧化物, 如 TiO₂, 其含量可低至 100ppm 的水平, 具体含量将取决于石灰石的来源。

位于比利时 Heidelberg 的 Harmignies 水泥工厂生产白水泥, 其铬含量 (Cr) 必须进行监测和控制, 因为高含量的 Cr, 或者含量变化都会改变水泥产品的颜色。

为了确认 X 射线仪器对 Cr 分析的灵敏度, 通过将水泥与石灰石混合制备了一系列合成标样, 其 Cr 含量采用比色法进行检测。表 1 给出了由计算, 比色法和 XRF 测量得到的 Cr 含量数据之间的比较。

比色法和 XRF 数据之间的相关性显示在图 2 中。可以

表 1 合成标样中 Cr 的比较性数据

标样编号	计算所得Cr浓度 (ppm)	比色法所得Cr浓度(ppm)	XRF所得Cr浓度 (ppm)
1	2.3	2.3	2.5
2	6.4	4.3	7.4
3	10.5	10	10.7
4	14.6	13	13.7
5	18.7	17.2	18.7
6	22.8	21.2	22
7	26.9	26	26
8	31.06	30.2	30.7
9	35.2	35.5	37
10	39.3	38.8	39.8
11	43.4	43.4	43.4
12	-	46	43.3

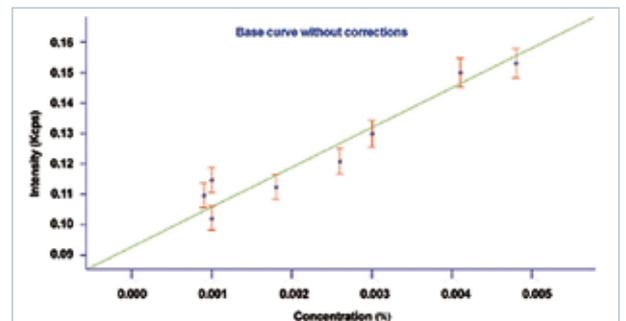


图 2 一系列水泥相关材料中 Cr 的校准曲线

看到，以“人造”参考样品建立合适的校准曲线，由此在很低的 Cr 含量时都具有良好的结果。可获得大约在 3ppm 的典型检测限，证实了仪器的优异性能。

为了进一步确认对于微量分析也能获得可靠且可重复的性能，对 Cr 分析进行了重复性测试。对包含约 50ppm Cr 的同一水泥压片进行了十次重复性分析，在 60s 计时内得到 2ppm 或更小的标准偏差。这样优秀的重复性令石灰石中 Cr 含量的监测范围可为 2~10ppm。除了 Cr，铁 (Fe) 是白水泥中另一个关键的元素。当材料来自于不同采石点，ARL 9900 仪器的性能可帮助生产商控制采石场已有物料的混合。

使用 XRD 进行熟料物相分析

人们对工艺中熟料物相定量及其变化监测的兴趣与日俱增。使用 XRD 进行游离氧化钙的连续监测已经相当成熟。硅酸三钙，硅酸二钙，铝酸三钙和铁铝酸四钙的分析也能利用 XRD 进行物相定量。熟料物相的定量是非常复杂的，因此利用 XRD 进行游离氧化钙定量，并使用传统的湿化学法分析作为参考方法，某些情况下，更可取和必需的方法是，采用来自某回转窑的真实熟料样品，为熟料物相定量建立不同的参数。样品制备，择优取向，粒度和动态含量范围是其中一些需要解决的重要问题，以便对熟料物相进行准确可靠的定量。

中心实验室通常使用光学显微镜计数法或 Rietveld 程序来进行熟料矿物的特征分析。Thermo Scientific 已经建立一种实际可行的基于回转窑样品的独立 Rietveld 法分析程序。实际上 ARL ClinkerQuan™ 的分析程序满足了水泥工业这项重要的需求。

图 3 显示其中一个 Heidelberg 水泥厂中一系列熟料样品硅酸三钙物相的 ClinkerQuant 校正结果。也可得到其余三个熟料物相 (C₂S, C₃A 和 C₄AF) 的类似校准曲线。这样定量的准确性本质上反映了 Rietveld 程序的准确性。从另一方面而言，ARL 9900 的可靠性要特别归功于其独特的设计和集成的 XRD 系统的组合，从而带来高灵敏度 (计数率) 和高重复性的测量。

使用 XRD 进行水泥中石灰石添加剂的分析

一旦对熟料完成了游离氧化钙，熟料物相和全部化学分析下一步将是确保最终产品的质量。其中一个相关问题

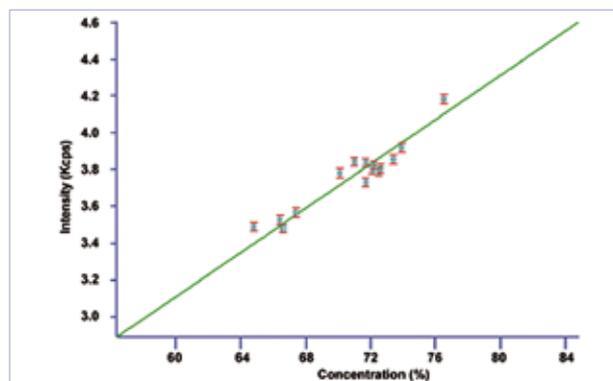


图 3 使用集成式 XRD 系统的硅酸三钙校准曲线

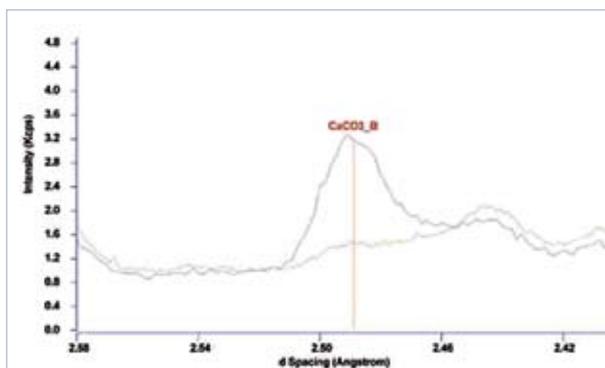


图 4 CaCO₃ 的 XRD 特征峰

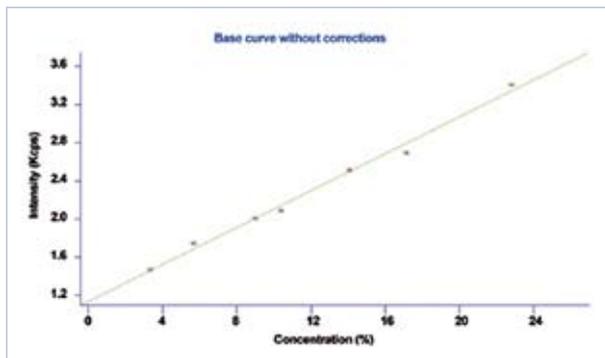


图 5 一系列水泥样品中石灰石添加物的校准曲线

是水泥中石灰石添加物的分析。这些添加物受到欧洲法规 ENV-197-1 标准的限制。燃烧损失量法 (LoI) 常用来确定水泥中的石灰石，例如煅烧后的重量损失。然而，这项技术十分耗时，并且很难与全自动实验室 XRD 整合。在另一方面，XRD 是最合适的，因为它可直接确定水泥中的 CaCO₃ 添加物。图 4 显示了用于测定的 CaCO₃ 的衍射特征峰。由于 ARL9900 中集成的 XRD 的高灵敏度，一个定义明确的方解石衍射峰可用于测量和定量。

图 5 显示了一系列水泥样品中 CaCO₃ 添加物的校准曲线。如图所见，燃烧损失量 (CO₂) 值和 XRD 峰强度之间有良好的相关性。该校准曲线清楚表明，集成式 XRD 可以取代昂贵耗时的燃烧方法，以优异的准确性和精密度对水泥中石灰石添加物进行定量。

结论

X 射线仪器 (XRF/XRD) 的选型通常基于水泥厂明确的分析需求及其需求的变化发展。水泥化学家对于 XRF 和 XRD 仪器的选择，必须评估从原料到最终产品的关键应用，充分利用现代仪器的功能。在本案例研究中，集成式 XRF/XRD 仪器由于其卓越的分析性能而成为最合适的选择。Heidelberg 水泥团队有关此仪器可靠性和使用简便性的经验，都可进一步支持此结论。

参考书目

ENV-197-1 标准；水泥 - 成分，说明书和整合标准 - 第一部分：一般意见。