

水泥工业中全元素分析和物相分析技术上的突破
Ravi Yellepeddi, Raphael Yerly and Didier Bonvin, Thermo Fisher Scientific, Ecublens, Switzerland

前言:

水泥工业对全元素分析和物相分析的要求不断提高。传统的元素或氧化物分析早已成熟，X射线衍射法（XRD）则成为一种常规分析法被水泥化学家们广泛的应用。可靠的定量物相分析和氧化物分析在水泥生产过程中提供了有效的信息。在化学分析和矿物鉴定中将X射线荧光和X射线衍射结合应用的分析方法，用于对原料控制、生料和熟料的分析和控制都是非常有效的。整个分析过程对于水泥产品的质量控制在至关重要的，它能够分析出水泥中的添加剂和混合物，例如：炉渣、飞尘、石灰石和其它添加物。

熟料生产中替代性燃料的使用日益增加，这使得进一步的分析最终产品的渣样物相和质量变化成为必要。现在普遍利用XRD和XRF同时检测熟料的变化，或者通过分析熟料的变化来找出替代燃料影响。利用这种技术可以带来很明显的经济和生态效益，并且能够保证水泥产品的物理-化学性质。

水泥工艺控制中X射线衍射法的使用随着集成式XRF-XRD X射线设备的发展而与日俱增，X射线仪器为备受关注的特定物相可靠快速的定量分析而设计，如熟料中的游离氧化钙。全水泥成分分析仪（集成了化学分析和物相分析功能）的使用在过去的十年明显增加，这使得水泥分析不仅在探索XRD的优点上获得了信心，而且优化了物相分析方法。除了XRF-XRD仪器的革新，基于Rietveld法的分析程序也扩展了XRD法在过程控制中的应用。这篇文章就是讨论X射线仪器和分析技术的最新发展，以适应水泥工业的需要。

技术突破:

对过程控制和质量控制的关键需求之一是一套可靠的，集成化的在线分析系统，它同时具备XRD和XRF的分析能力。并能够确保高灵敏性、稳定性和精确性。第一代集成XRF-XRD功能的仪器成产于10年以前，它使用单一的铈靶X射线光管来激发样品获得荧光，同时获得同一样品中不同矿物的衍射射线。这套系统通过优化，在真空条件下对关键相位有很高的灵敏度，例如游离石灰石和渣样的相位。相位分析除了对常规过程进行控制外，水泥中方镁石、石英、石膏、晶体添加剂和非晶体添加剂的相位信息对于控制整个成产过程也非常的有用。为了扩展物相分析的全集成的XRD和XRF的仪器诞生了。这项技术突破就是设计在样品上方安装XRF和XRD的检测系统。直角定位是最有利的几何设计，它保证了几种分析设备都有很大的活动空间。所有的设备都安装在真空和恒温环境中，这些设计对保证快速分析中的精确度、长期稳定性和灵敏度是非常重要的。

对于XRF分析和XRD分析的数据采集，都优先采用单一接口和无缝数据处理工具完成。因为XRF需要真空环境（轻元素可测定钠，甚至氟元素），所以这对于全角XRD分析特别有利。XRF和XRD分析可在受控气压下采用同一样品完成。XRF分析可以使用测角仪，或者使用一系列XRF固定道。XRD扫描可使用在同一光谱室中的独立式 $\theta-\theta$ （布拉格方程）测角仪进行。XRD光管和XRD探测器均进行了优化设计，以确保最佳的灵敏度，以分析低浓度物相，或者对大多数物相进行快速XRD分析。XRF和XRD测量没有互相干扰或交叉串扰。另外，软件通过对XRF和XRD分析优先化式的管理，减少了整个过程的分析时间。

用户能够选择先显示XRF的分析结果，后显示XRD的分析结果，反之亦然。XRF的分析和以前一样，利用不同基体的工作曲线来获得结果，XRD扫描会通过集成的物相定量程序自动进行。一个预定义的控制文件可用于自动的物相定量分析，这个方法是假设初始参数都已经分析过并设定为指定过程控制环境下的常规物相分析。或者，XRD原始数据也可报告给外部的Rietveld程序进行处理和详细研究。

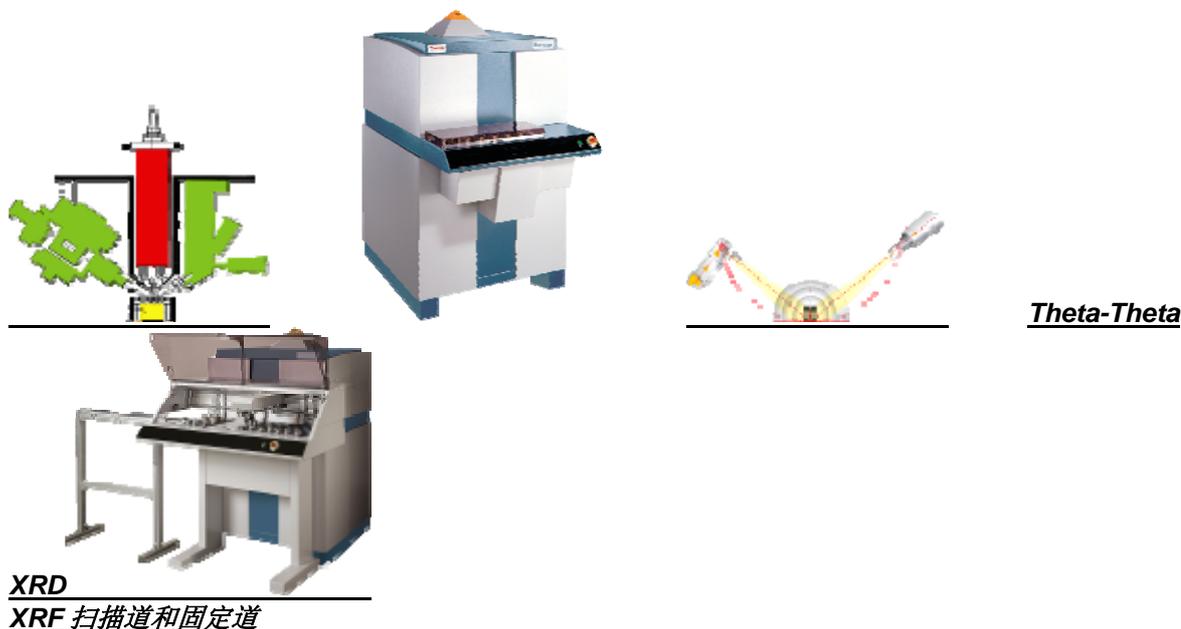


图 1: The ARL 9900 X 射线分析仪，它完全集成了 XRD 和 XRF: 能够独立工作或者通过传送带和样品管理器相连实现自动分析。

图 1 展示的是 Thermo Scientific ARL 9900 X 射线分析仪，它是在 XRF 真空光谱仪内集成了全角 XRD 分析装置。在 XRD 采用 2KW 的铜靶或钴靶 X 光管分析的同时，XRF 可采用铑 (Rh) 靶 X 光管完成分析。后者可在不同功率条件下操作：1200W 和 2500W-无需外部水冷装置，或者高性能的 3600W 和 4200W-需要外部水冷装置。最实用且强大的测量功率是 2500W，既适用于 XRF，又符合 XRD 功率需求，并省去了两套外部水冷装置。此外，样品引入适用于对两项分析技术。

XRF和XRD的分析结果能够一起显示，使得化学结果与矿物学结果可相互校验。如果需要，物相成分可采用反Bogue算法转化为相等的总氧化物值，可进行物相之间或元素间的修正来推断它们多方面的相关性。分析能力的拓展使得用户可以研究或探测材料的总体特征。在同一光谱室中的新一代的XRD探测器和优化设计的XRF固定道，可进行快速、可靠、准确的测量。Thermo Scientific ARL 9900 X射线分析仪可以集成自动或者半自动实验室，它包括一个机械手和一个XY型样品管理器。自动化配置可以是简单的将自动制样机与中央控制系统相连接，也可以是以机械手为基础的ARL SMS-3000系统，能够完全实现自动化X射线分析的实验室。

结果和讨论:

使用同一个分析程序，同时使用 XRF 和 XRD 法测量同一块样品，我们做了一系列熟料和水泥样品的分析。使用最合适的 X 射线功率和实验标准，XRF 的功率设定为 2500W，XRD 设定为标准状态，使用 Cu 电极或者 Co 电极的光管。

表 1 显示了不同氧化物的重复性数据。使用了 XRF 扫描道，功率为 2500W,整个分析时间为 80s。

Run	Al2O3	CaO	Cl	Fe2O3	K2O	MgO	Mn2O3	Na2O	P2O5	SO3	SiO2	SrO	TiO2
1	5.281	63.81	0.0199	2.895	0.933	2.775	0.085	0.283	0.300	3.430	20.51	0.064	0.233
2	5.253	63.81	0.0197	2.880	0.931	2.790	0.083	0.285	0.296	3.412	20.48	0.063	0.233
3	5.273	63.84	0.0204	2.889	0.929	2.774	0.082	0.287	0.303	3.425	20.54	0.065	0.235
4	5.230	63.78	0.0200	2.883	0.931	2.745	0.083	0.290	0.300	3.419	20.47	0.063	0.232
5	5.229	63.79	0.0201	2.897	0.936	2.771	0.083	0.288	0.296	3.420	20.53	0.064	0.241
6	5.239	63.85	0.0200	2.877	0.935	2.785	0.084	0.296	0.297	3.428	20.53	0.064	0.237
7	5.249	63.82	0.0206	2.892	0.932	2.768	0.083	0.288	0.304	3.432	20.48	0.063	0.230
8	5.255	63.81	0.0195	2.885	0.939	2.770	0.084	0.283	0.301	3.431	20.48	0.063	0.240
9	5.263	63.79	0.0199	2.878	0.930	2.764	0.086	0.296	0.295	3.438	20.50	0.063	0.234
10	5.258	63.83	0.0198	2.879	0.932	2.767	0.084	0.281	0.300	3.436	20.52	0.064	0.233
11	5.256	63.85	0.0204	2.887	0.935	2.773	0.082	0.291	0.298	3.437	20.53	0.064	0.237
Average	5.253	63.814	0.020	2.886	0.933	2.771	0.084	0.288	0.299	3.428	20.506	0.064	0.235
Sigma	0.016	0.023	0.0003	0.007	0.003	0.012	0.0012	0.005	0.003	0.008	0.026	0.0006	0.003
RSD	0.31%	0.04%	1.56%	0.24%	0.32%	0.42%	1.46%	1.77%	0.97%	0.24%	0.13%	0.97%	1.44%

图 2 显示的是一系列水泥样品的 XRD 全范围衍射图。包括了正交晶系和立方晶系的硅酸三钙石 (C3S)、斜硅钙石 (C2S)、铝酸盐 (C3A)，亚铁酸盐(C4AF)，还有游离态石灰、石膏、方镁石、石英石和其它相。

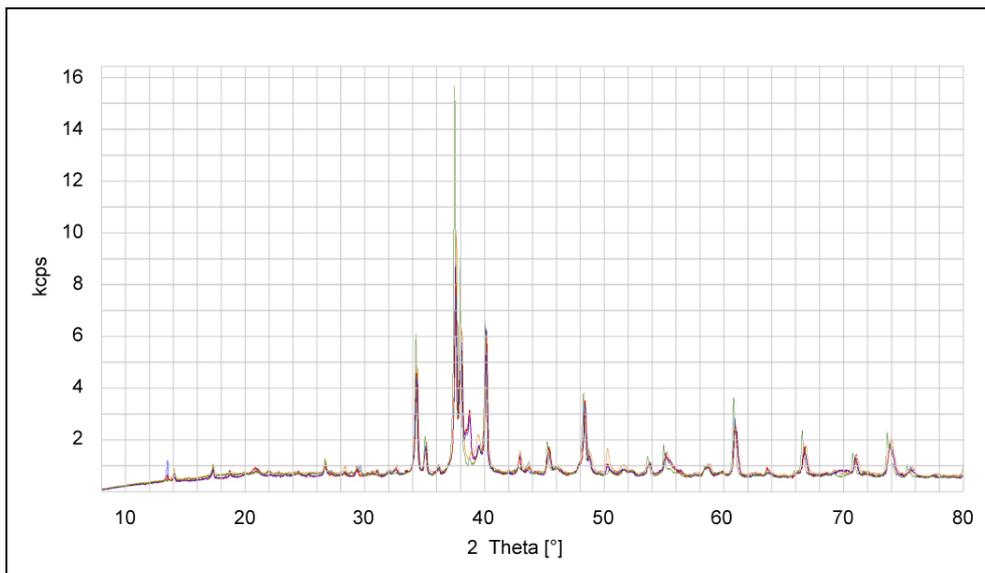


Figure 2. 使用 ARL 9900 X 射线分析仪分析一系列水泥样品得到的 XRD 全范围扫描图

根据获得的 XRD 全范围扫描衍射图，数据经过与设定好的物相列表相比较，自动完成定量过程；或者经过更加复杂的方法进行分析。两种情况下，XRD 的分析结果都能与 XRF 的分析结果一起获得，并给用户一份全面的分析报告。

图 3 是一份分析报告，上面显示了所有氧化物的 XRF 分析结果以及 XRD 分析的所有物相的列表。图片右侧显示的是 XRD 扫描结果，它会在测量结束后马上显示出来。定量和定性的信息在任何时候都能够调用出来，以便对不同物相做进一步的研究

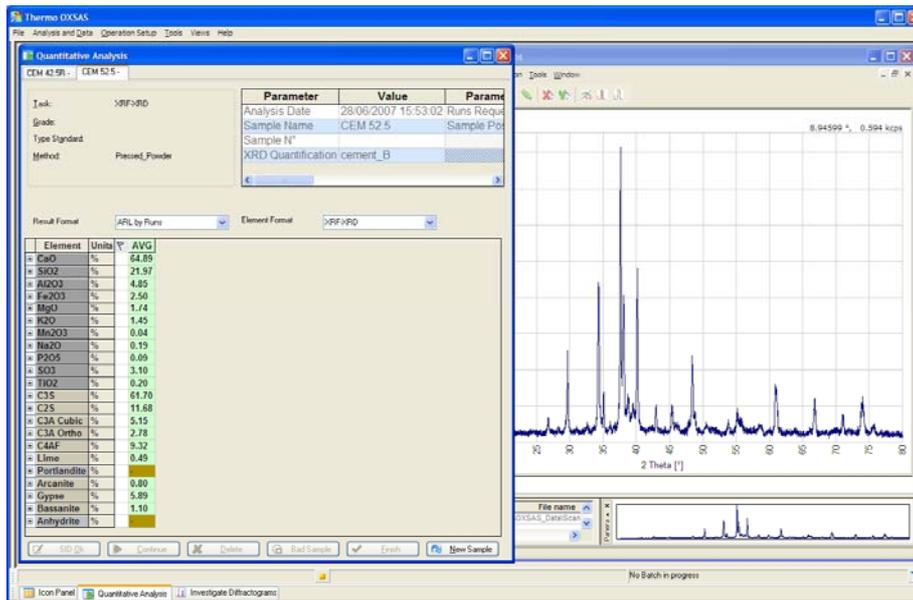


图 3: 利用 ARL 9900 X 射线分析仪对水泥样品进行化学成分定量和物相分析。图片右侧显示的是 XRD 扫描图并用作物相的定量分析。分析结束后会给出了一份报告，提供 XRF 和 XRD 之间可能需要的数据修正。

如果需要得到更多的细节或做更详细的研究，用户能够调整 XRD 的参数做相关的分析。也能够关注某一段微小但很重要的物相并进行分析。图 4 和图 5 给出了两个例子：XRD 对一系列水泥样品，在方镁石和石膏的物相周围做扫描。

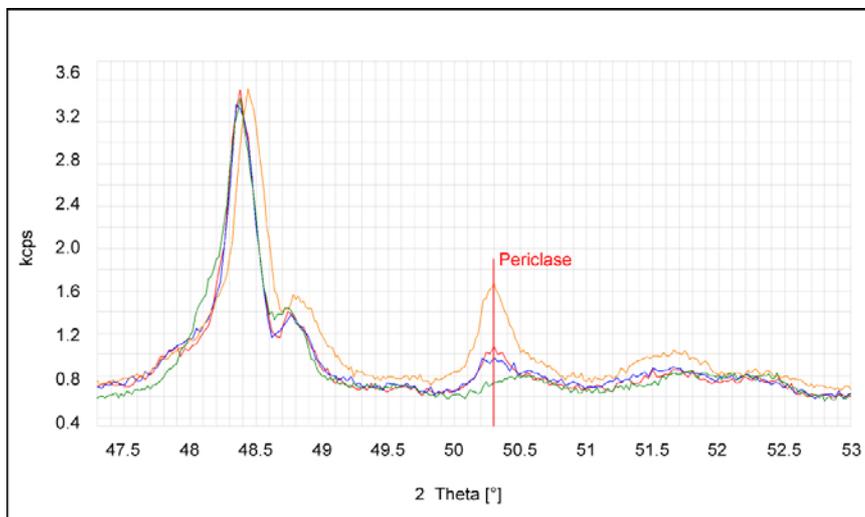


图 4: 对一系列水泥样品，在方镁石 (MgO) 物相附近做 XRD 扫描

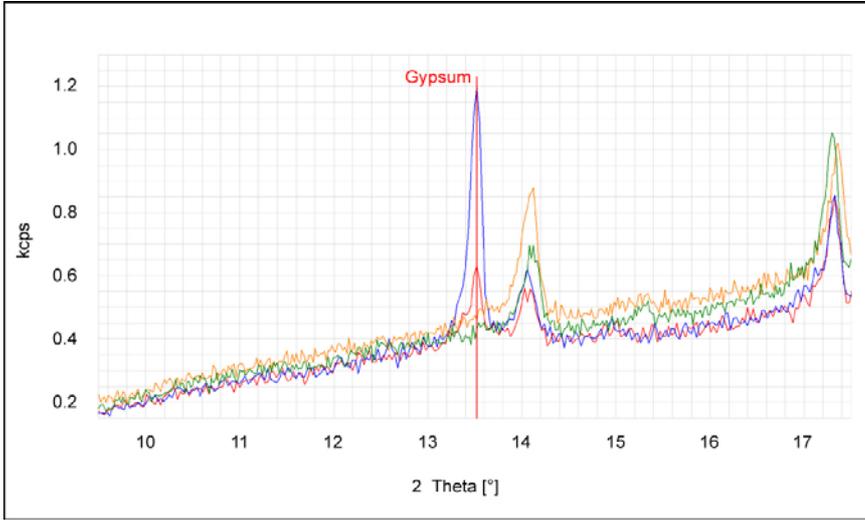


图 5:使用 ARL 9900 X 射线分析仪分析一系列水泥样品中的石膏物相

XRF 和 XRD 的长期精度和重复性对于实验室的过程控制非常关键，更重要的是那些能够影响到它们的参数。为了得到性能参数，我们对一系列水泥样品做周期性的分析，用 XRF 分析氧化物，用 XRD 分析物相，并做了连续的观察。这些都按照传统的样品控制过程来执行，分析结果如图 6 所示。

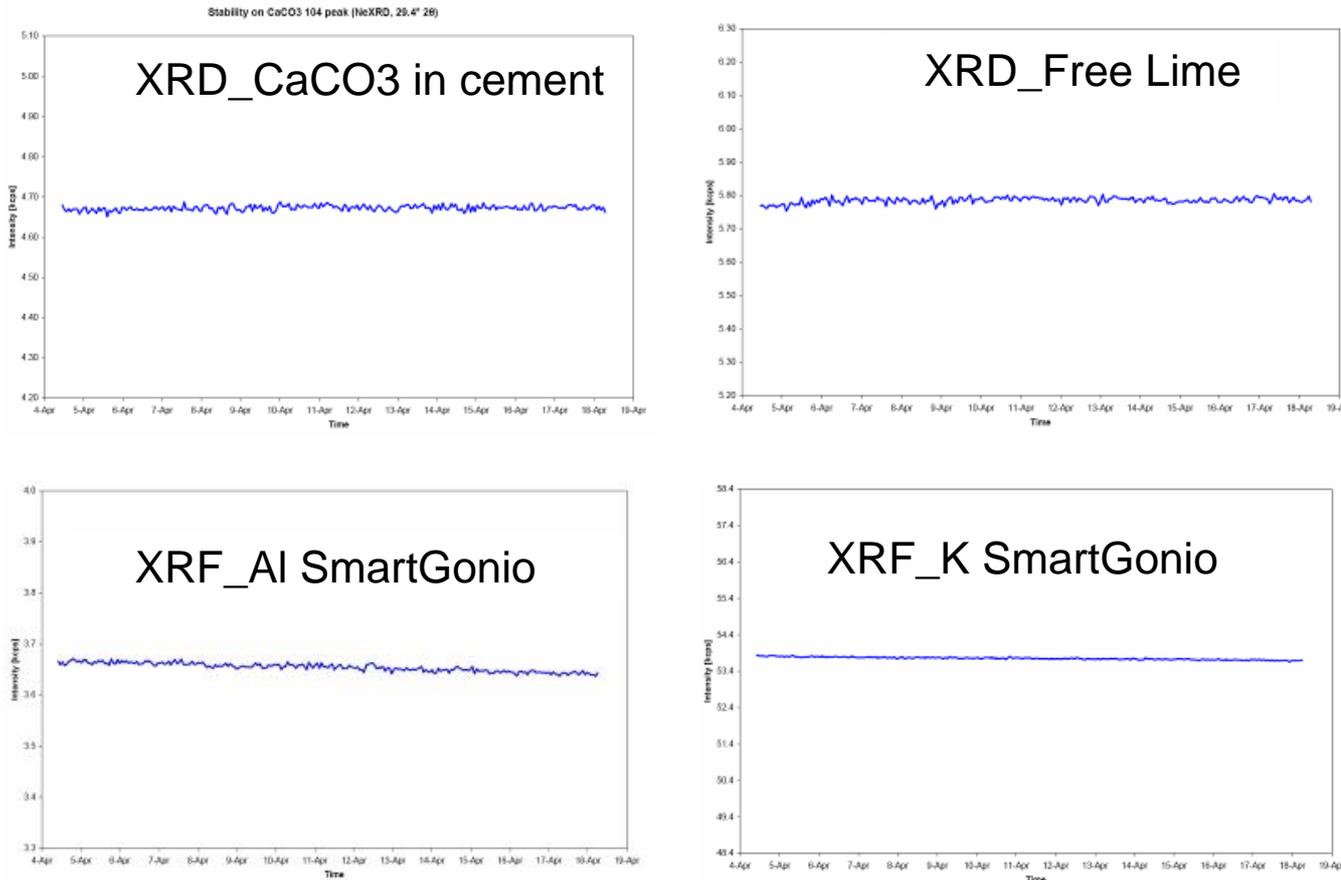


图 6:图中是 XRF 和 XRD 的分析稳定性测试，分析结果是经过几周的记录得到的，其间没有经过任何的漂移校正。

结论:

在过去的十年间，水泥工业对全功能 XRF-XRD 分析仪的要求逐年提高，分析装置不仅能够对所有的物相进行鉴定，还能进行元素分析。Thermo Scientific ARL 9900 X 射线分析仪在 XRF 分析仪中集成了全角 XRD 分析系统，能够针对从原材料到成品，进行化学成分和所有的物相的测量并作全面的分析。这个解决方法克服了水泥行业中许多关键性的问题，包括质量规范、环保、能效和相关的产品节约。随着越来越新的 XRD 法在过程控制中的运用，水泥工业在 XRF 分析的同时也能用到 XRD 的优点。

关于赛默飞世尔科技 (Thermo Fisher Scientific)

赛默飞世尔科技 (Thermo Fisher Scientific) (纽约证交所代码: TMO) 是全球科学服务领域的领导者，致力于帮助客户使世界更健康、更清洁、更安全。公司年销售额超过 105 亿美元，拥有员工约 3 万 4 千人，在全球范围内服务超过 35 万家客户。主要客户类型包括：医药和生物公司，医院和临床诊断实验室，大学、科研院所和政府机构，以及环境与工业过程控制装备制造制造商等。公司借助于 Thermo Scientific 和 Fisher Scientific 这两个主要的品牌，帮助客户解决在分析化学领域所遇到的从常规测试到复杂研发的各种挑战。Thermo Scientific 能够为客户提供一整套包括高端分析仪器、实验室装备、软件、服务、耗材和试剂在内的实验室综合解决方案。Fisher Scientific 为卫生保健、科学研究、安全和教育领域的客户提供一系列实验室装备、化学药品及其他用品和服务。赛默飞世尔科技将努力为客户提供最为便捷的采购方案，为科学研究的飞速发展不断改进工艺技术，提升客户价值，帮助股东提高收益，为员工创造良好的发展空间。更多信息，请浏览公司网站：www.thermofisher.com (英文) 或 www.thermo.com.cn (中文)。