

熟料中游离氧化钙的确定

ARL 9900 IntelliPower™系列 同时-扫描式X射线荧光光谱仪

关键词:

- ARL 9900-3600W
- 水泥
- 游离氧化钙
- 一体化XRF-XRD
- X射线荧光

介绍



回转窑中水泥原料的煅烧产生一种称作熟料的材料。为确保水泥质量必须密切监测熟料中的游离氧化钙（CaO）。过量的游离氧化钙会导致不良效应，例如体积膨胀，凝结时间变长或强度减小。另外，游离氧化钙的持续监测可帮助操作人员确定与

维护回转窑的优化点，以便得到最大化活性，减少热量消耗。随着活性的增加，也可减少生料的碾磨而进一步节约能量。

X射线荧光（XRF）技术用于对水泥制造原料进行化学元素分析。通过分析可以得到主要氧化物的浓度。由于从XRF光谱中无法获知矿物学信息（例如XRF只给出样品中的总Ca浓度，其中包括了游离CaO），通常需要使用湿化学法，如滴定法，或独立的X射线衍射（XRD）系统，从而确定熟料或水泥中的物相含量。

Thermo Fisher Scientific推出了一台创新型的仪器，它集成了XRF和XRD两种技术：Thermo Scientific ARL 9900 IntelliPower™系列。在XRF光谱仪内，整合了专利的衍射系统，可进行定性扫描和定量分析。Thermo Scientific 莫尔条纹测角仪定位装置可确保角度定位的高度重复性。

精心优化的晶体鉴别能力和探测器，提高了此衍射系统的性能。与传统衍射仪相比，分析物相的灵敏度得到极大的提高，能获得更好的定量分析物。

游离氧化钙分析结果

采用湿化学法对一系列六个熟料标样进行了游离氧化钙的分析。粉末均以两个200mg的磨丸碾磨10s，然后在15t压力下压制40s成片状，最后使用ARL 9900进行测量。

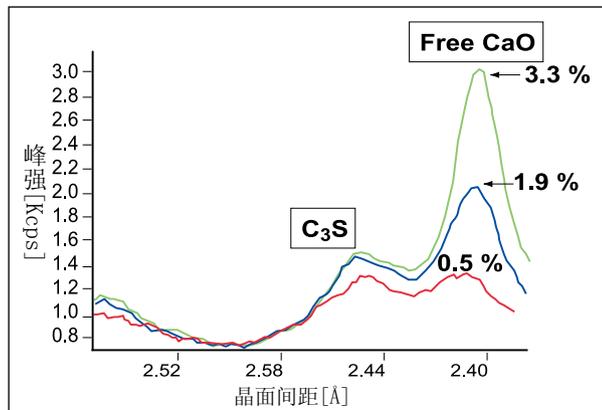


图1：采用ARL 9900系列在游离氧化钙区域分析不同浓度CaO的熟料样品衍射图

图1显示了此衍射系统扫描的三个不同熟料压片样的衍射图。

C₃S和CaO的两个物相峰，清晰可辨且不受任何样品荧光的干扰。由此可见衍射，此峰代表了0.5%的游离氧化钙，而衍射系统增加的灵敏度，即使在很低的水准（0.1%到0.5%）也可以监测游离氧化钙含量。

校准程序统计了六个熟料标样的游离氧化钙特征衍射峰（ $d=2.41\text{\AA}$ ）的强度。结果显示于图2，且相关参数列于表1中。创新型衍射系统可对游离氧化钙分析产生600 cps/%的灵敏度，这大约比传统X射线衍射仪高出10倍。其估计标准误差是化学法与X射线测量浓度之差的平均值，它是分析准确性的量度，其值（0.08%）可轻松比拟湿化学法的能力。

短期稳定性测试是通过在40s内使用集成式XRF-XRD系统测量同一份熟料样品中游离氧化钙11次，再用40s使用固定XRF通道进行测试。结果总结于表2中，主要氧化物的XRF结果也包括在内以便比较。这些结果显示了系统良好的重复性：相对标准偏差约为1%。这比湿化学法的结果高出约10倍。

最后，长期稳定性测试运行超过50小时。所得sigma（ σ ）值表明了优异的稳定性，完全符合统计范围（1.8%游离氧化钙 \pm 0.02%）。

结论

通过使用ARL 9900衍射系统，可定量分析熟料中的游离氧化钙，并保证了高灵敏度，可靠性和出色的稳定性。

遵循最近的法规，在欧洲，水泥中的石灰石添加物已经变得越来越重要。这种集成式XRF-XRD仪器不仅可以监测石灰石添加物，同时还可以监测其他熟料物相，例如C₃S, C₂S, C₃A或C₄AF。

这种组合系统的优势显而易见：

- XRF和XRD分析可使用同一样品，在相同条件下进行测量，因此削减了附加硬件的成本，并确保更高可靠性和稳定的X射线全分析。
- XRF性能不会因衍射系统的加入而受到影响。
- 软件和数据处理方法均为XRF和XRD测量常用方法。
- 快速灵活的系统配置基于全水泥氧化物同时分析的XRF固定通道，衍射系统能够分析游离氧化钙（CaO）和方解石，莫尔条纹测角仪可以分析周期表中多达83种元素，作为固定道的备用。

如今，XRF-XRD集成化分析仪可提供对熟料和水泥的完整的质量控制。再也无需单个的仪器或方法，由此可增加操作效率，降低维护和运行成本，从而带来可观的节约。

全世界已安装运行200多台ARL 9900系列仪器。

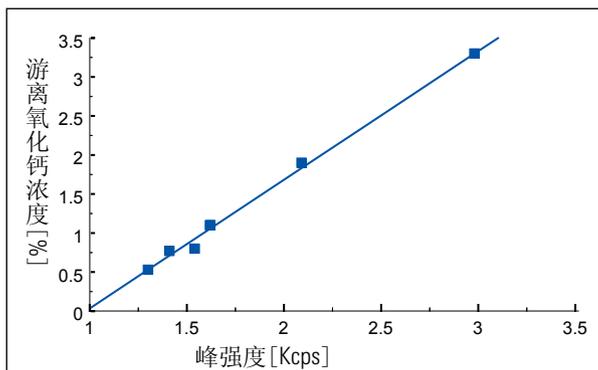


图2：使用ARL 9900系列分析熟料中游离氧化钙的校准曲线。

名称	样品差值 绝对值 (%)	浓度 (Kcps)	标定浓度 (%)	计算所得 偏差 (%)
熟料 1	1.54	0.80	0.93	0.13
熟料 2	1.30	0.53	0.53	0.00
熟料 3	2.98	3.30	3.32	0.02
熟料 4	1.62	1.10	1.07	-0.03
熟料 5	2.09	7.90	7.84	-0.06
熟料 6	1.41	0.77	0.71	-0.06
估计标准偏差			0.08 %	
BEC			1.636 %	
Q (灵敏度)			600 cps/ %	
检测限			156 ppm	

表1：游离氧化钙的回归分析结果

RUN	浓度 [%]									
	XRD 游离 氧化钙	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	
1	0.67	65.54	21.42	5.59	3.97	1.55	0.68	0.58	1.01	
2	0.68	65.52	21.41	5.59	3.96	1.55	0.68	0.58	1.00	
3	0.67	65.52	21.41	5.59	3.96	1.55	0.68	0.58	1.00	
4	0.66	65.50	21.40	5.58	3.96	1.55	0.68	0.58	1.00	
5	0.67	65.50	21.39	5.58	3.96	1.55	0.68	0.58	1.00	
6	0.66	65.52	21.41	5.58	3.96	1.55	0.68	0.58	1.01	
7	0.66	65.52	21.41	5.59	3.96	1.54	0.68	0.58	1.00	
8	0.67	65.51	21.41	5.58	3.96	1.55	0.68	0.58	1.00	
9	0.67	65.51	21.41	5.59	3.96	1.55	0.68	0.58	1.00	
10	0.65	65.50	21.39	5.59	3.96	1.55	0.68	0.58	1.00	
平均值	0.67	65.51	21.41	5.59	3.96	1.55	0.68	0.579	1.00	
标准偏差	0.007	0.014	0.011	0.009	0.004	0.003	0.001	0.002	0.001	
RSD	1.04	0.02	0.05	0.16	0.10	0.18	0.09	0.27	0.08	

表2：熟料中游离氧化钙的典型重复性（10次运行）分析。普通XRF分析也包括在内。总计时间为80s。

赛默飞世尔科技

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
电话：86-21-6865 4588
传真：86-21-6445 7830

北京
北京市东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼702-715室
电话：86-10-8419 3588
传真：86-10-8419 3589

广州
广州东风中路410-412号
健力宝大厦3003-3004室
电话：86-20-8348 7138
传真：86-20-8348 6621

服务热线：
800 810 5118 400 650 5118

www.thermo.com
analyze.cn@thermofisher.com



Thermo Fisher Scientific,
San Jose, CA USA is ISO Certified.