

铝镁技术报导

铝氧 76-2

氧化铝生产自动化

(五)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

1976年

目 录

氧化铝生产物料的自动分析

- 一、荧光X射线光谱分析在氧化铝生产自动化中的应用..... 5
- 二、中子活化法分析铝土矿 2 5
- 三、铝酸钠溶液成分的自动分析 3 1
 - 1 • 用核磁共振技术测量铝酸钠溶液
 - 2 • 用导电率测量技术自动分析铝酸钠溶液的成分

氧化铝生产物料的自动分析

前 言

列宁说：“在资本主义社会里，技术和科学的进步意味着榨取血汗的艺术的进步。”

毛主席说：“美国确实有科学，有技术，可惜抓在资本家手里，不抓在人民手里，其用处就是对内剥削和压迫，对外侵略和杀人。”

近年来，国外氧化铝生产自动化分析技术有了一定的发展。但是，在社会帝国主义国家里，科学技术掌握在资产阶级手里。垄断资产阶级发展科学技术，一方面是为了从劳动人民身上榨取巨额利润，另一方面也是为了在国外的竞争和掠夺，剥削第三世界人民。因此，在社会帝国主义和资本主义国家里，自动化水平越高，劳动人民越贫困，工人更大批失业。

随着电子计算机在各工业部门的应用，工业流程中的物料成份自动化分析在自动控制中所起的作用越来越大。目前，在氧化铝生产中，所采用的手工化学分析方法，由于速度慢、周期长，仅作为生产档案或技术鉴定，不能满足自动控制的要求。以下仅简单介绍国外氧化铝生产物料的自动分析。

荧光X射线光谱分析在水泥工业中的应用，已有较长的历史。近年来，在日本、法国、意大利、澳大利亚、匈牙利等国，把荧光X射线光谱分析应用在氧化铝和电解铝生产中，主要是由于它能对原料、中间产

品和产品进行精确、快速分析。荧光X射线光谱分析的主要优点是分析速度快，不破坏试样、再显性好、精确度高，分析范围广等。它是实现氧化铝生产物料自动分析的重要手段之一。从自动控制的角度来看荧光X射线装置的主要缺点是成本较高，试样制备较复杂。但是，采用自动试样制备装置和自动取样装置可以简化试样制备过程。

中子活化分析是实现铝土矿自动分析途径之一。

用中子活化法分析铝土矿的方法，具有快速的优点，对矿山现场分析是有用的，但是，它的精确度低于荧光X射线光谱分析。

氧化铝生产实践认为，高压溶出过程的自动控制系统的首要任务是按工艺要求控制溶出苛化系数，因此，自动测定溶液成分（主要是氧化铝和氧化钠成分），从而获得苛化系数瞬时值，是实现高压溶出系统自动控制的关键问题之一。由此可见，实现铝酸钠溶液成分的自动分析对氧化铝生产自动化有重要意义。

目前，国外在铝酸钠溶液自动分析方面进行了一些工作，取得了某些进展，有的已用于流程自动控制中。但是，对于这个问题的研究，还是很不够的，从氧化铝生产自动化的要求来说，还有一定距离。

国外资料介绍，可能通过下述四种方式解决铝酸钠溶液自动分析问题。

1. 用核磁共振技术测量铝酸钠溶液成分的方法。因为该法能把溶液成分直接转换为电信号，不经过化学反应，所以它能连续、自动测定溶液中的铝和钠离子浓度瞬时值。同其他方法比较，该法有较大的优点，

可能用于氧化铝生产自动化，为计算机控制提供瞬时苛化系数。

2. 通过测量铝酸钠溶液的导电率——比重或导电率——密度，按照从实验中获得的关系式，用计算机系统自动计算结果。这种方法也是把溶液参数转换为电量进行测量，个别氧化铝厂已把它应用于高压溶出系统的自动控制中。

3. 用自动滴定法分析铝酸钠溶液中的氧化铝、苛性碱和全碱浓度。这种方法常用于氧化铝厂化验室快速分析，或作为电导仪自动分析溶液时的校正手段。

4. 测量铝酸钠溶液的导电率和超声波速度，而后按予先通过试验确定的这些参数与溶液组成的关系，自动计算铝和钠的浓度。但是，某些实验表明，使超声波通过被测溶液在技术上存在一定困难，因而，这种方法不宜用于铝酸钠溶液的自动分析。

毛主席教导我们：“……一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部份，然后排泄其糟粕，吸取其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。”

因此，对于国外氧化铝生产物料自动分析方面的资料，都要具体分析，加以鉴别。“排泄其糟粕，吸收其精华”。

由于我们收集的资料有限，缺乏进行自动化分析工作的经验，所引用的文献资料大都是编译的，难免存在片面性和局限性，出现一些缺点和错误，请批评指正。

一、荧光X射线光谱分析在氧化铝生产自动化中的应用

荧光X射线分析装置各部份的布置示于图1。其主要部份：X射线管A，试样B，准光器C，分光晶体D，探测器E。

试样元素受来自X射线管的一次射线照射，产生特征X射线。通过准光器，特征X射线会聚成近似平行光束。准光器一般由若干平行金属片构成。平行片的间隔最小为0.127毫米，最大为1.27毫米。通过准光器而近似平行的多色光束照射晶体时，对于每个选定的晶体位置，仅有一种波长能发生衍射。衍射公式为

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

式中 n — 衍射级数

λ — 波长

d — 分光晶体的晶面间距，埃。

θ — 入射光束与晶体表面的夹角。衍射光束，在与入射光束相夹 2θ 角的方向出射，并由位于该方向的探测器接收。若测得谱线的波长，就能判断是什么元素。测定某元素的谱线强度，即可知该元素的百分含量。

文献〔1〕介绍了荧光X射线光谱分析的简单历史，认为它是一种定量分析化学方法。该文献还论述了它的基本困难、基体效应修正方法、释稀的特征等等。

因为荧光X射线光谱分析装置能进行精确、快速分析，所以它作为

自动分析的主要部份。应用于工业电子计算机控制系统中。因为水泥工业与氧化铝工业有某些相似之处。可以举水泥工业原料制备系统计算机控制作例子（见图2），以说明荧光X射线分析装置在氧化铝工业自动化中所能起的作用〔2〕。从图可以看出，荧光X射线分析装置提供原料和研磨产品的化学成份瞬时信息，从而达到计算机控制目的。在氧化铝生产原料制备工序，也能类似地采用荧光X射线装置，实现该工序计算机控制。

在用荧光X射线光谱测量时，荧光X射线分析的波长范围为 $0.2 \sim 20 \text{ \AA}^{\circ}$ （ $\text{\AA}^{\circ}$ —埃， 10^{-8} 厘米）。若粗略地划分， $3 \text{ \AA}^{\circ}$ 以下称短波长区，属重元素。 $3 \text{ \AA}^{\circ}$ 以上称长波长区，属轻元素。前者能在空气中进行测定，在后一种情况下，为了避免空气中的吸收，应在真空中（或氮气中）进行测定。

由分析试样所产生的各种元素的荧光X射线光谱，通过分光晶体按其波长进行分离，射入计数管后，变换为电气信号。信号通过放大器放大，再通过计数回路计算上述X射线强度，其强度用计数量（数字）或模拟量（毫伏）表示。

荧光X射线光度计有以下两种类型〔3〕。用序列型设备，按照连续操作和不同参数的程序，连续测定各种元素的强度。这种设备可以测15个至24个元素。

“多道”型设备是用于并联分析的设备，其道数和应测元素数目相同。由于空间不足和几何上的考虑，围绕光源一般只能安置6—8孔道。

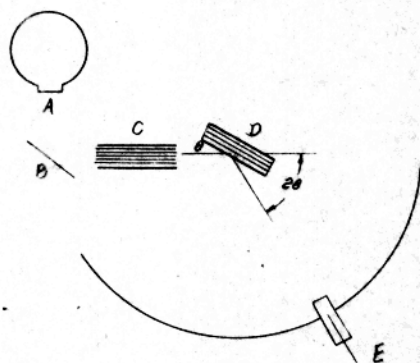


图1 荧光X射线分光计的布置

A — X射线管 B — 试样 C — 准光器

D — 分光晶体 E — 探测器

这些孔道可测6—8个元素。

由此可以清楚地看出每一种型号设备的特点和用途。由于定数计时的缘故，序列型设备操作较慢，但它能研究大量元素，尤为重要是能改变程序，即改变元素种类及数量。这种设备用于不同类型的分析，在冶金实验室内检验各种合金，在中心实验室分析不同类型产品与原料。

如果选定的元素不变，用“多道”设备能迅速完成分析任务。若参数保持不变，这种设备适用于控制生产流程，或用于大规模分析任务之中。

在匈牙利曾采用菲利普 PW 1210 序列型光度计和西门子 MBS I 多道型光度计分析铝土矿。前一种设备，用三个试样加一个标样作 Al、Si、Fe、Ti 和 Ca 的分析，时间约 15 分钟，即分析一个试样约 4 分钟。用多道型系统检验一个试样的 Al、Si、Fe、Ti、Ca、K 和 P，每个元素需 70 秒（计算一分钟，装料 10 秒）。

法国水泥协会采用两种方法。在中心实验室采用序列型（菲利普，型号 PW 1210，2 KW，60 KV/24 MA）设备，它能分析 50 个元素。用三个试样和一个标样进行 Al、Si、Fe、Ti、Ca、Mn、K 和 P 等元素的分析，总周期为 17 分钟，S 和 Mg 的控制周期持续 12 分钟。因此，用三个试样测定 10 个元素要 29 分钟。所以，一个试样的全分析要 10 分钟。另一方面，在工厂内首先是应用“多道”型设备测定 Fe、Si、Al 和 Ca，检测混合原料（粘土和石灰）以及控制生产过程。

匈牙利和法国曾采用西门子公司制造的半自动送样机，可以把十份

试样连续地装入序列型和多道型光度计。他们还采用这一种微片机或制丸机。

日本的荧光X射线装置。包括系列型(或扫描型)和多道型光度计。以及采用半导体检出器的荧光X射线装置。在控制铝电解槽测定电解质克分子比时,采用铝电解质克分子比测量仪〔4〕。

在意大利蒙特卡蒂尼爱迪生氧化铝厂,采用与菲利普水泥分析相类似的装置分析铝土矿的组成〔5〕。

1. 铝土矿

从一些资料介绍,对于铝土矿、赤泥等物料的精确分析,可用熔融法制备试样。因为在铝工业中采用荧光X射线光谱法分析各种物料时,试样制备是一个较重要的环节,下面将较详细介绍这个问题。

一九六三年,文献〔6〕曾介绍在美国用熔融法作矿物岩石分析。用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作助熔剂。试样在助熔剂内有足够浓度(稀释度10:1),并加入氧化钨(La_2O_3)作吸附剂。所采用的试样制备公式如下:

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 1克— La_2O_3 : 0.125克—试样: 0.125克,产生1.25克熔珠。但是,把它直接用于X射线分析中是太小,所以,把试样细磨后,在醋酸胶片上压成薄片。取得了良好结果。可定量分析矿物岩石中的Al、Si、Mg、P、K、Ca、Ti、Mn和Fe。

在匈牙利于1963年也曾采用熔融法作铝土矿分析(Al、Si、Fe、Ti、Ca)〔3〕。用硼砂和碳酸锂的混合物熔剂,试样稀释度为5:1,它的公式如下:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 6.7 克—— Li_2CO_3 : 2.8 克—— CaF_2 : 2.5 克即
 使在助熔剂内铝土矿含量高, 也能确保强度。硼砂中的钠对 A1 和 Si
 射线的吸收是很强的。所以在测量这两个元素时起重要的缓冲作用。在
 1968 年以后匈牙利曾采用下述试样制备公式。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 8.5 克—— La_2O_3 : 1.5 克——铝矿: 0.925 克从
 收更重现性来说, 上述公式是有用的, 加入氧化镧有助于形成均匀、透
 明和良好结实的珠状物。同时, 通过实验证明, 珠状物的研磨和再制丸
 在重现性方面是不利的, 它的结果低于熔珠法结果三分之一, A1 和 Si
 的测试重现性为 $\pm 0.25\%$ 。熔珠法的效果见下表。

表1 熔珠法效率

成 份	浓 度 %	绝对偏差 %	相对误差 %
Al_2O_3	55—70	± 0.3	± 0.5
SiO_2	3—12	± 0.1	± 1
Fe_2O_3	20—30	± 0.25	± 0.5
TiO_2	2—3	± 0.05	± 1
CaO ※	0.2—2	± 0.05	± 1

※ CaO 的相对化学分析误差可达百分之几。

在制备试样时, 如果采用压片法, 应彻底地细磨试样, 以避开荧光
 强度随颗粒组成急剧变化的区域。从理论上讲, 研磨轻元素时, 其粒度
 小于 1μ (μ —微米)。但是, 这实际是达不到的。在法国加尔丹的彼

施的实验室内，用振元A（带振动盘的破碎机）研磨，获得良好分析结果。10分钟内研磨软铝土矿获得粒度小于 2.5μ 的佔85%，而小于 5μ 的佔95%。当处理一水硬铝石型铝土矿时，需要20分钟或更多一些时间，才能得到上述结果。经过干燥、制片、片刻除气。试样制备时间相当长。考虑到干扰元素影响修正。全部元素（ $Al-Si-Fe-Ti-Ca$ ）分析结果的近似相对精度为 $\pm 2\%$ 。该法适于检验同一矿区试样。

在法国水泥协会（勒瓦卢瓦）的中心实验室曾用下述公式分析水泥、泥灰岩和粘土。

$Li_2B_4O_7$: 4份 — La_2O_3 : 1份 — 试样: 1份

把试样置于铂金坩埚内在 $1200^\circ C$ 下加热10分钟。两个化验员相继完成6—12个试样熔融。把熔融物灌注于 $400^\circ C$ 的石板上，珠状物相当稳定，用它可在自动序列型光度计上测定8个元素。表2是一种试样的20个珠状物的结果重现性。

表2 水泥分析结果的重现性

组 成	平均值 %	标准偏差 %	相对误差 %
Al_2O_3	4.60	0.08	± 3.5
SiO_2	20.66	0.10	± 1
Fe_2O_3	3.06	0.02	± 1.3
TiO_2	0.19	0.003	± 3
CaO	62.89	0.22	± 0.7

在意大利蒙特卡塔尼——氧化铝厂，采用一水铝石型、三水铝石型和混合型铝土矿作原料（见表3）。在用荧光X射线光谱法分析铝土矿试样时，用焦磷酸钠熔融。这种方法对铝土矿和赤泥分析获得了良好结果。熔融时代内标，如 La_2O_3 、 CeO_2 、 BaCO_3 ，这些化合物有较高的吸收系数。每20分钟从磨机的传送皮带上连续采样，破碎至30mm以下。试样经研磨（2分钟），称量（8分钟），熔融（15分钟），二次称量（8分钟），熔融（5分钟），通过标准光度计读取数据。在60—65分钟内能分析三个试样。

表4列举了各种试样制备配比结果。用 La_2O_3 作内标时，熔融结果最好。表5和表6分别是所得结果及实验条件。图3至图7是 SiO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的校正曲线。

表3

铝土矿的组成

来 源	灼 碱 %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
意大利—Gangano	13.05	4.98	24.50	2.20	3.33	51.70
意大利—(片剂)	12.02	3.46	32.70	痕量	2.43	49.14
意大利—Istria	14.28	4.38	22.50	0.30	2.78	55.76
意大利—Gangano(高CaO)	14.40	4.95	23.50	4.11	3.15	49.64
南斯拉夫—Mostar	16.12	2.81	22.65	0.62	2.90	54.90
南斯拉夫—Niksic	12.65	4.63	19.75	0.70	2.65	59.62
加 纳	27.23	3.22	18.18	痕量	2.42	49.98
印度尼西亚	28.49	4.66	12.20	痕量	1.18	53.50
印 度	28.74	4.44	10.10	痕量	2.15	54.57
		(石英 0.46)			-	

图3 测量 SiO_2
的标准曲线

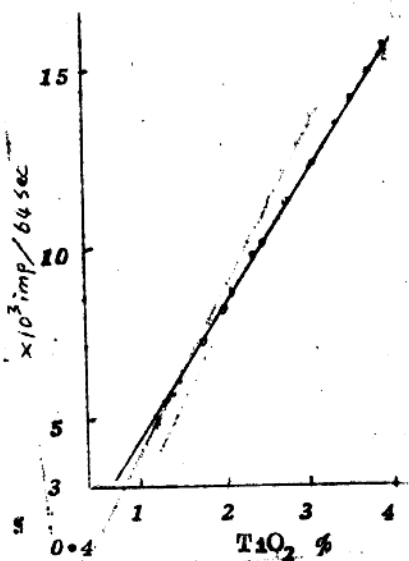
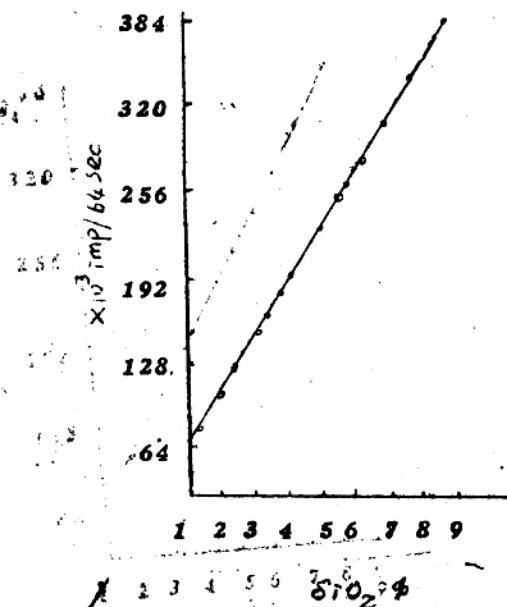


图4 测量 TiO_2

图4 测量 TiO_2 的标准曲线
的校正曲线

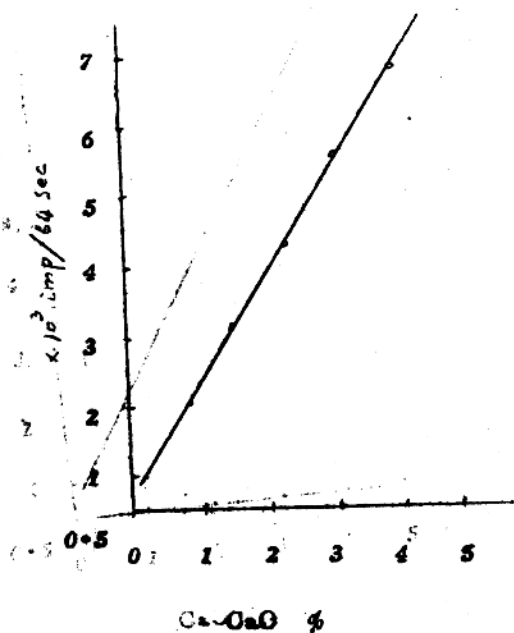


图5 测量CaO的标准曲线