

铝镁技术报导

氧化铝生产自动化

(四)

75-4

冶金工业部贵阳铝镁设计院情报科

目 录

1. 荧光X射线分析在氧化铝、铝及铝合金分析中的应用 2
2. 用数学模型计算机模拟系统控制串列浸煮反应器组 17
3. 圣、尼古拉铝联合企业氧化铝生产中的测量与调节设备 31
4. 氧化铝生产中蒸发过程自动化。 35
5. 铝酸钠溶液自动分析的新方法。 39

“荧光X射线分析在氧化铝、铝及合金分析中的应用”一文介绍了日本在铝工业中应用荧光X射线分析所达到的水平。据日本、澳大利亚资料介绍，荧光X射线分析是实现氧化铝生产中的物料自动分析的主要手段之一。“铝酸钠溶液自动分析的新方法”简单介绍了美国在处理前述自动分析问题的新方法，具有某些参考价值。

较高水平的自动控制是采用电子计算机的自动控制。目前，国外应用电子计算机控制高压溶出过程已进入工业化实验研究阶段。本期介绍的“用数学模型计算机模拟系统控制串列浸煮反应器组”一文报导了加拿大McMaster大学完成的半工业化实验研究。该文反映了北美在应用电子计算机控制高压溶出过程所达到的水平，可供参考。

“氧化铝生产中蒸发过程自动化”反映苏联在七十年代初期蒸发过程自动化水平。

“圣、尼古拉铝联合企业氧化铝生产中的测量与调节设备”一文反映希腊圣·尼古拉铝联合企业在六十年代的氧化铝生产自动化水平。

荧光X射线分析在氧化铝、铝及铝合金分析中的应用

原田 滨太郎

(日本三菱电机公司)

一、前 言

虽然采用了基于各种原理的化学元素分析装置,但是,荧光X射线分析装置能进行不破坏试料的分析,它几乎能分析全部元素(极轻元素除外)。在大部份情况下,尽管试料状态(固体、粉粒体、液体)不同,都能容易地完成测定,并且由于能迅速、正确进行分析的优点的缘故,从研究所、实验室到工厂现场广泛采用荧光X射线分析方法。

在铝工业中,从原料矿石、氧化铝生产、电解铝生产(电解质)直至原铝和铝合金的熔融试料的日常分析中,广泛采用荧光X射线分析。

此外,在铝工业中,还广泛采用利用X射线的机器、X射线检测装置和在压延工程中的X射线厚度计。本报告是根据“应用荧光X射线分析法分析元素”一文而写成的。

二、荧光X射线分析方法及其装置。

用适当能量的一次X射线照射试料,将产生与试料组成对应的固有波长的荧光X射线。若分析荧光X射线光谱谱线,则可进行定性分析。因为荧光X射线光谱强度与试料组成元素的含量有关,所以也能进行定量分析。

荧光X射线分析的波长范围为 $0.2 \sim 20 \text{ \AA}$ ($\text{\AA}$ —埃, 10^{-8})

厘米(译注)。这里若按粗略划分, $3\text{ \AA}$ 以下的波长范围属短波长(重元素), $3\text{ \AA}$ 以上为长波长(轻元素)。前者能在空气中进行测定;而在后一种情况, 为了避免空气中的吸收, 应在真空中(或者在氦气中)进行测定。

由分析试料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, 转换为电气信号。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。

市场上出售的荧光X射线装置, 按其分光检出方式分为扫描型和同时分析型等两类。前者能依次序测定每一元素。后者在测定元素时装备了分光晶体和检出器, 它是同时分析多项元素的结构。

近年, 发展了应用半导体检出器的荧光X射线分析方法, 它与上述晶体分光(分散)型式不同, 是“非分散法”或“能量分散法”。因为该装置免掉了分散系统部份, 所以它的结构比较简单, 还具有同时测定多种元素的优点。

三, 矿石原料。

生产氧化铝的主要原料是铝土矿, 按其组成为: 三水铝石型、一水软铝石和一水硬铝石型。应当重视矿石类型对X射线强度的影响。所以, 来源不同产地的试料的测量线性误差增大。或者把试料破碎至数 μ 以下的粒度, 或者用熔融方法能减少矿石类型差别的影响。在后一种情况, 按1:10的比例添加熔融剂(无水四硼酸锂等), 在 1000°C

左右把试料加热熔融，并得到均匀透明状物，作为待测试样。该法称为“熔珠法”。另一方面，原来用X射线荧光法替代“制膜法”（フリケット）也得到广泛普及。图1所示为熔珠制造装置。除试料称量以外，全部自动进行。

四、氧化铝

虽然氧化铝中的待测元素的浓度低，但是，由于主要成份只是 Al_2O_3 1成份的缘故，研究基体效应和粒度的影响是比较容易的。氧化铝的分析，与原铝一样，在铝工业中属于微量分析的范畴。

采用三种X射线管，测定氧化铝试料中的各组份元素的定量极限，其结果见表1。图2是同时分析多种元素的X射线荧光装置，其测量条件见表2。按照上述结果，在一般测量条件下，氧化铝各成分（ Na_2O 除外）的定量极限可以认为是数PPM～数10PPM（PPM 一百万分之一，译注）。

表 1. 应用萤光 X 射线分析法的氧化铝定量极限

X 射线管	成份	Fe_2O_3	MnO	SiO_2	TiO_2	ZnO	V_2O_5	CaO	Na_2O
Rh x 射线管		0.0007	0.0005	0.0083	0.0004	0.0008	0.00076	0.0053	0.008
Cr x 射线管		0.0007	0.0008	0.010	0.0002	0.0010	0.0011	0.0018	0.010
W x 射线管		0.0005	0.0003	0.026	0.00034	0.0005	0.0008	0.0060	0.035

单位：重量 %

定量极限 = $3 \sigma_a \times a$

a — 测量线梯度

σ_B — 基底标准偏差

表2 用荧光X射线分析装置分析氧化铝的测定条件

(一例)

X射线管	Rh, Or, W
电压、电流	50千伏—60毫安 (Rh)
	50千伏—50毫安 (Or, W)
分光晶体	TlAP (Na)
	LiAP (Si)
	LiF (Ca, Ti, V, Mn, Fe, Zn)
计数管	Flow-p, c (NO ₂ , Si, Ti)
	Seald-off-P, O (Ca, Mn, Fe, Zn, V)
X射线通路	真空 (Na, Si, Ca, Ti)
	空气 (V, Mn, Fe, Zn)
计数时间	40秒

五、赤泥（氧化铝生产中的废弃物）

赤泥中的 Na_2O 含量比氧化铝中的 H_2O 含量大，所以测量灵敏度是足够大的。最好还分析公害元素砷 As ，但是， As_2O_3 含量经常保持在 0.1% 重量以内，其结果是能得到 1% 以下的重现性相对精度。

六、铝电解质

在电解铝生产中，为控制电解槽需测定电解质克分子比 NaF/AlF_3 ，通过克分子比控制熔剂。电解质的主要成份为 Na 、 Al 、 F 、 Ca 。过去，通过手工分析 F 、 Na 、 Ca 、 Al 等含量，再计算电解质克分子比，这种分析需要时间很长，分析困难。为了解决这个困难，发明了 X 射线衍射法与荧光 X 射线分析相结合的装置。日本理学电机有限公司制造的铝电解质克分子比测量仪就是这种仪表。

1. 分析方法：

应分析的对象是电解质克分子比。此外，用 X 射线衍射法分析原料的主要成份 Al_2O_3 ，用荧光 X 射线分析 Ca 。

① 电解质克分子比。

用 X 射线衍射法分析取自电解槽的试料（即电解质），它由水晶石（ Na_2AlF_6 ）、氟铝酸钠（ Na_3AlF_6 ）、氟化钙（ CaF_2 ）和氧化铝（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）所组成。图 3 所示为衍射曲线。图 4 所示为 Na_3AlF_6 和 CaF_2 的衍射 X 射线相对强度测定值与电解质克分子比之间的关系。从图可以明确看出它们之间的关系。因而，测定 Na_3AlF_6 和 CaF_2 的衍射 X 射线强度后，便能求出电解质克分子比。此外，图 4 所示的衍射 X 射线

强度与克分子比之间的关系——直线，随电解质内含 Ua 量的不同而左右平行移动。而且由于移动量与 Ua 量成比例，所以，能适当地对 Ua 量进行修正。

② Ua 含量

电解质中的钙是以氟化钙的形式存在。然而，可用荧光 X 射线分析定量测定用于修正的 Ua 含量。也就是说，采用非分散法原理，根据 1 次 X 射线的照射，能测定由试料产生的 Ua 的荧光 X 射线。同时，用结构或电气方法能消除从试料同时产生的其他荧光 X 射线和一次散射 X 射线等的干扰部份。

③ 氧化铝

虽然，电解质中的氧化铝与电解质分析无直接关系，但若适当地选择冷却条件、组成条件等，认为全部是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Al_2O_3 成份是可以分析的。

2 测量精度

Na_5AlF_6 和 CaF_2 的 X 射线强度的重现性相对精度（标准偏差）都是在 1% 以下，电解质克分子比的相对精度是 $\pm 1\%$ 以下。

3. 分析装置的结构

该装置由 X 射线发生器、计数记录装置、分光测量装置、数据处理装置和水冷却装置（用于必要的情况）所构成。此外，还需要粉碎机、压力成形机作为制备试料之用。该装置示于图 5

① 分光检出装置

图6所示为分光检出装置的分光部份。荧光X射线法(非分散法)和X射线衍射法共用同一分光部份。衍射X射线法的检测范围为 $2\theta = 28^\circ - 36^\circ$ 的狭小范围。在该装置装入12个待测试料,然后进行测量。为了避免结晶成份的方位影响,把试料破碎至足够粒度,同时在测量中旋转试料。

② 数据处理装置

从所测定的 NaAlF_6 和 CaF_2 的衍射X射线强度和 Ca 的荧光X射线强度计算电解质克分子比。通常,采用台式电子计算机进行电解质克分子比的计算。

③ 粉碎机

一般、采用碳化钨容器的粉碎机。因为这种机件需要手工操作,所以,实际上采用试料粉碎、制备自动化系统。制造了喷射磨式粉碎机,利用高速空气流产生颗粒碰撞粉碎,以完成试料粉碎。

七, 原铝

通过电解得到的原铝杂质(即待测对象)比氧化铝试料中的杂质浓度低。可是,由于金属试料质量均匀的缘故,将涉及比表1所列举的氧化铝测定范围更低的测量范围。根据所要求的分析精度将采用溶液法(即后述的试料制备方法)。

八, 铝合金

如前所述,荧光X射线分析法也开始应用于铝合金熔融试料的日常

分析之中。当初，荧光 γ 射线分析法从较高含量的领域开始应用，至今，正研究应用于低含量的领域，灵敏度正得到提高。表3列举用荧光 γ 射线分析法的分析精度举例。

在采用荧光 γ 射线分析方法的时候，如何制备供分析用的试料，是一个很重要课题。若全面举出极多种类的铝合金例子，则各合金种类对 γ 射线强度的影响是彼此不同的。图7所示为用以分析原铝及铝合金的扫描型设备。

1. 试料制备

在制备铝合金块状试料的时候，由于组成、冷却温度等条件引起的结晶结构的变化，即产生不均匀性，将影响 γ 射线强度。从使用角度进行研究实验。具体举例：关于硅的 γ 射线强度随组成和冷却温度的变化关系见文献〔1〕〔2〕，关于硅 γ 射线强度与随铸造型式（急冷、在一定温度条件下冷却）的变化见文献〔3〕。还有关于在铜、镁等试料表面和内部不均匀性（偏析）〔4〕，关于铝+5%锌合金中的锌偏析资料〔5〕。

2 试料表面研磨

一般采用车床完成试料表面研磨。如在带式研磨中，产生单向研磨晶粒，那么沿试料装填方向 γ 射线强度发生变化〔3〕，所以在测量中必须旋转试料。在荧光 γ 射线分析中，试料的有效厚度为数 10μ ，所以，在微量分析中，要特别注意研磨时研磨材料对研磨表面的污染。

3. 基体效应

文献〔6〕〔7〕报导了通过铜、锌、镍等重元素进行吸收修正的铝合金的基体效应。铝合金中的主要元素是铝、硅、镁等轻元素。主要成份仅仅是轻元素，虽然含量低的元素相对地易受基体效应影响，但是，如果重元素含量在百分之几以下，则可以忽略不计激发效应的影响。然而，与钢铁分析比较，研究基体效应修正是比较容易的；另外，与比色法分析比较，在理论上也是明确的。但是，应注意，当试料结晶结构发生变化的时候，从X射线管的一次X射线产生的干扰X射线（特别是来自X射线管的特征X射线）强度增大。

下面列出钢铁分析时的修正公式：

$$W_i = X_i(1 + \sum d_j \cdot W_j) - I_j \cdot W_j$$

其中：

W_i ——定量元素的修正定量值。

X_i ——定量元素的未修正定量值。

W_j ——共存元素的未修正定量值。

d_j ——共存元素总吸收修正系数。

I_j ——干扰光谱重现性修正系数。

表3 荧光X射线分析铝合金的精确度
(重现性精度)

元 素	Mg	Si	Al	Zn				
対象合量(重量%)	0.036	1.36	0.086	0.88	0.012	0.10	0.090	1.95
重現性 (重量%)	0.001	0.008	0.0015	0.005	0.0005	0.002	0.001	0.005
	km	Fe	Cr	Cu				
対象合量(重量%)	0.022	0.63	0.12	0.45	0.02	0.24	0.25	3.98
重現性 (重量%)	0.0005	0.0021	0.0004	0.0025	0.0008	0.002	0.0013	0.015

分析裝置：多元素同時分析型螢光X射線裝置

γ射线管： Pu （50千伏—60毫安）

测定时间: 20秒

4. 溶液法

降低基体效应、防止析出、防止结晶影响的有效方法之一是先将合金溶于某种试剂，然后对溶液试剂进行分析。然而，该法的缺点是分析元素含量低和 γ 射线吸收。在进行溶液分析的时候，必须十分注意溶剂的种类与浓度、化学变化和液体试剂容器薄膜的再现性等。文献〔5〕提供了关于锗（Ge）的定量分析例子。

5. 滤纸法

在铝合金、高纯铝金属试料中数 ppm（百万分之一）以下的微量元素精确分析中，若还采用溶液法，则灵敏度不十分高。另外，还有在滤纸上浓缩溶出的沉淀法、溶剂萃取法，离子交换法等。按照这些方法，得到了在水中测量 1 ppb（十亿分之一，译注）以下的测量极限的微量元素报告。

6. 表面皮膜的测定

荧光 X 射线分析法是测量金属表面皮膜厚度的有效手段，在理论上能近似地得出单纯强度公式〔11〕。在测定表面皮膜元素的时候，能用下述方程式表示金属表面皮膜厚度及 γ 射线强度的公式：

$$I = A(1 - e^{-Bt})$$

I —— 表面皮膜元素的 γ 射线强度。

t —— 表面皮膜元素的厚度。

A 、 B ：常数。

表面膜是化合物分子组成，它的厚度，通过荧光光谱分析法和工业中的应用。

结语：

在铝工业中，从初始原料矿石、氧化铝生产到铝冶炼厂范围内，采用了荧光X射线分析方法，它不仅对日常分析，而且对工程管理都是有用的。今后，可以预计，因为该法具有分析速度快、准确、不破坏试样等优点，将得到更广泛的普及和具体运用。

不久的将来，荧光X射线分析方法作为在线连续自动分析装置，也将具体应用于各工业部门。也就是说，能够较容易地取得过去所希望的反映工业生产状态的资料，并能实现计算机控制生产过程。

在铝工业中应用荧光X射线分析方法的时候，必须充分地研究和适当地处理试料的基本问题，如矿物组成、结晶构造、试料来源等。

参 考 文 献

1. 后藤秀弘等: 日本化学会讲演要旨集。P 819 (1968)
2. H. Goto 等
Anal. Chem. 247, 306 (1969)
3. 塚本昭 等: X线分析的进步 5, P81-P86 (1973)
4. N. Christ: Proceeding of the Pittsburgh
Conference on Analytical Chemistry and
Spectroscopy, March 7 (1968)
5. 一柳昭成: X线分析的进步 5 P87-P92 (1973)
6. 松本三郎: 分析化学 21, 342 (1972)
7. 谷本祝寿等: 分析化学 19 1523 (1970)
8. 鉄および銅の蛍光X线分析方法の通則: JIS 1204-1966
9. 深沢力等 分析化学 19, 443 (1970)
10. 森山暢 等: X线分析の进步 5 P93-96 (1973)
11. 朝仓朝 : 化学计測ハンドブック,
P 406-P 439 (1974)
12. 通口英雄: 分析化学 18, 1026 (1969)

译自《ある Al 》1975 N04

P 49-54