

X射线荧光分析石灰石在电石生产中的应用

兰 新

新疆中泰矿冶有限公司质量管理中心 新疆 阜康 831500

摘 要: 采用X射线荧光光谱法测定石灰石中主量元素及关键痕量元素。将石灰石样品进行磨细处理,采用硼酸镶边衬底,在压片机上制成石灰石样片。在X射线荧光光谱仪上按照选定的分析条件,以标准样品做工作曲线,根据工作曲线测定样品含量。X射线荧光光谱法(XRF)作为一种高效、精准、无损的现代分析技术,在电石生产全流程中对石灰石原料进行质量控制与管理的核心价值。深入剖析石灰石中主量元素及关键痕量元素的含量波动对电石生产工艺各环节,全面论述XRF技术如何通过快速、准确地提供石灰石的全元素化学成分信息,为电石生产企业实现从源头采购、入厂检验、过程配比到最终产品质量追溯的闭环式、精细化、智能化管理提供坚实的数据支撑,从而优化工艺参数、降低综合能耗、提升产品竞争力,并保障生产安全与环保合规。

关键词: X射线荧光光谱法;石灰石;电石生产;质量控制;元素分析

引言

电石工业是现代化学工业基石,自19世纪末工业化生产,虽受石油化工冲击,但因特定高附加值化学品需求及中国西部资源成本优势,仍具强大生命力,中国电石法PVC产量长期全球领先,故电石生产技术进步与成本优化意义重大。电石生产原理简单,但对原料纯度要求苛刻,生石灰由石灰石煅烧而来,石灰石是电石生产“第一道关口”和“品质之源”。石灰石主要成分是碳酸钙(CaCO_3),我国石灰石矿蕴藏量十分丰富,分布很广,质量各异。石灰石经过高温煅烧制成石灰,石灰是生产电石的主要原材料之一, MgO 、 SiO_2 等含量对电石生产有一定的负面影响。因此,快速分析石灰石中 CaO 、 MgO 、 SiO_2 等含量很有必要。传统石灰石分析方法精度高,但操作繁琐、耗时长、有污染,无法满足现代化电石生产线实时调整需求,易致能源浪费、质量波动和生产事故。X射线荧光光谱法(XRF)契合电石行业需求,它基于特定物理现象,能无损分析样品元素种类及含量,具有分析速度快、精度高、可测元素范围广等优点。

1 石灰石品质对电石生产的关键影响

X射线管通过产生入射X射线(一次X射线),来激发被测样品。受激发的样品中的每一种元素会放射出二次X射线,并且不同的元素所放射出的二次X射线具有特定的能量特性或波长特性。探测系统测量这些放射出来的二次X射线的能量及数量。仪器软件将探测系统所收集到的信息转换成样品中各种元素的种类及含量。元素的原子受到高能辐射激发而引起内层电子的跃迁,同时发射具有一定特殊性波长的X射线,根据莫斯莱定律,荧光X射线的波长 λ 与元素的原子序数 Z 有关,而根据量子理

论,X射线可以看成由一种量子或光子组成的粒子流。因此,只要测出荧光X射线的波长或者能量,就可以知道元素的种类,这就是荧光X射线定性分析的基础。

1.1 主量杂质元素的影响

氧化镁(MgO):石灰石中镁以菱镁矿形式存在,煅烧分解为 MgO 。其熔点高,过量进入电石炉会形成高熔点硅酸盐渣相,增加炉渣粘度,阻碍炉料下沉和电石分离,导致炉况恶化,还会与 SiO_2 生成难熔镁橄榄石,加剧物料板结,降低炉子有效容积和热效率,严重时被迫停炉清理。二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁:这三种氧化物是常见酸性杂质,构成炉渣主要成分。 SiO_2 影响显著,高温下与 CaO 反应生成高熔点、高粘度硅酸钙,消耗 CaO ,降低有效钙源,使电石发气量下降,还可能与电石发生副反应,消耗电石并污染产品; Al_2O_3 与 CaO 形成高熔点铝酸钙渣系,增加炉渣粘度,消耗 CaO ; Fe_2O_3 在强还原气氛下被还原为金属铁,少量铁有导电作用,过量会沉积炉底形成铁壳,侵蚀炉衬,还可能催化副反应。这三种氧化物的总量及比例决定炉渣性能,XRF精确测定是计算和调控炉渣性能的基础。

1.2 关键痕量杂质元素的影响

硫(S):以黄铁矿或硫酸盐形式存在,在电石炉强还原环境下被还原为 CaS ,富集在炉渣中。炉内局部氧化或温度波动时, CaS 分解释放硫蒸气,腐蚀上部结构金属部件,威胁设备安全,且硫是下游乙炔化工催化剂“毒物”,影响产品质量和生产效率,需严格控制石灰石中硫含量。磷(P):以磷酸盐矿物形式存在,电石熔炼时被还原溶解在电石中,与水反应生成乙炔时释放磷化氢,磷化氢剧毒、自燃,与乙炔混合易爆炸,威胁安全

生产，也是下游催化剂强效毒物，是电石生产中必须严控的有害元素。

2 X射线荧光光谱法(XRF)的技术优势与分析原理

2.1 基本分析原理

XRF分析核心是光电效应和俄歇效应。高能初级X射线照射样品表面，击出原子内层电子，使原子处于激发态。外层电子跃迁至内层空位，释放能量，以特征X射线荧光形式辐射。元素原子能级结构唯一，发射的特征X射线波长(或能量)也唯一，构成元素定性基础；特征X射线强度与元素含量成正比，对比标准样品可定量分析^[1]。

2.2 核心技术优势

高速高效：样品制备到多元素分析完成，通常只需5-15分钟，相比传统湿法化学分析数小时耗时，效率提升数十倍，能为生产调度人员提供及时决策依据。**高精度与高准确度：**现代WDXRF仪器配合成熟校准模型，对石灰石主量元素分析精度(RSD)可达0.1%以下，满足工业生产控制要求；痕量元素检出限达几个ppm级别，可监控有害影响。**多元素同时分析：**一次测量可获取主量到痕量几乎所有相关元素信息，提供全面数据，避免单一元素分析的片面性。**非破坏性与环保性：**分析不消耗样品，不用危险化学品，不产生有毒有害废液，符合绿色实验室理念。**自动化与智能化：**现代XRF仪器配备自动进样器、智能软件和远程数据接口，可集成到工厂LIMS或MES系统，实现分析任务自动分配、数据自动采集上传及超标自动报警，提升管理效率。

3 射线荧光分析石灰石的操作要点

3.1 样品的代表性采集与初级处理

石灰石成分不均匀，采样应根据矿山地质报告和开采计划制定科学方案，入厂检验可用系统采样法或多点随机采样法，避免从车辆表面或边缘取样。初级样品量不少于5公斤，经破碎、研磨后制成分析试样，为减小粒度效应误差，主量元素分析95%以上颗粒需通过200目筛网，精确测定痕量元素则需更细。破碎和研磨要用不引入待测元素的设备，注意清洁，防止交叉污染和飞溅损失。

3.2 样品制备：压片法与熔融法的选择

压片法操作简单、快速、成本低，对痕量元素灵敏度高，但无法完全消除矿物效应和粒度效应，基体效应校正难度大，长期稳定性稍差。操作要点包括用高精度天平称量5-10g样品，添加1-2%纯净粘结剂或助磨剂，充分混合后在油压机上施加20-30吨压力并保压30秒制成圆片。熔融法能彻底消除矿物效应和粒度效应，分析精度和准确度极高，但操作复杂、耗时长、成本高，样品被高倍稀释，痕量元素灵敏度降低^[2]。操作要点是精确称取

0.5-1.0g样品和大量熔剂，在铂金坩埚中充分混合后高温熔融，摇动或旋转使样品完全溶解，再将玻璃液倒入预热模具冷却形成玻璃片。电石生产用石灰石常规质量控制常用压片法，建立初始校准曲线、仲裁分析或对精度要求极高时用熔融法。

3.3 仪器校准与标准化

XRF仪器输出计数率需通过数学模型转换为元素含量，依赖校准。建立校准曲线需成分已知、基体与待测石灰石样品相似的标准物质，通过测量建立元素特征X射线强度与已知含量的函数关系，现代仪器软件多采用基本参数法或经验系数法校正。日常需用控制样品进行标准化校正，仪器软件自动计算漂移校正系数并应用于后续样品分析结果。

3.4 分析过程与数据审核

分析前确认仪器真空度、高压发生器、探测器等关键部件工作正常，根据待测元素设置合适的测量条件。分析完成后要审核数据，总量核查主量元素加和应接近100%，检查元素间逻辑一致性，与历史数据对比判断是否有异常波动，利用控制样品长期分析数据绘制控制图监控分析过程。

3.5 安全与维护

XRF仪器是Ⅲ类射线装置，操作人员要经专业培训，遵守安全操作规程，确保防护门关闭，运行时勿将身体部位伸入测量腔。定期对仪器进行维护保养，包括清洁光路、更换真空泵油、检查X光管状态等。

4 XRF在电石生产全流程中的应用策略

4.1 源头把控：供应商评价与采购决策

石灰石的品质因矿脉、开采层位的不同而存在显著差异。电石企业通常会从多个矿山或供应商处采购石灰石。XRF分析为此提供了客观、量化的评价工具。通过对不同来源石灰石样本进行系统性XRF分析，企业可以建立起详尽的“供应商-矿点-成分”数据库。这个数据库不仅能清晰展示各供应商石灰石的平均品质水平，还能揭示其成分波动的范围和规律(如某矿点MgO含量季节性偏高)^[3]。基于这些数据，采购部门可以：制定科学的采购标准，明确各项元素(尤其是SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃总量、MgO、S、P)的上限值。实施基于品质的差异化定价策略，激励供应商提供优质、稳定的原料。优化采购组合，在保证整体原料品质的前提下，实现采购成本的最小化。

4.2 入厂检验：质量门禁与批次管理

所有运抵工厂的石灰石批次，都必须经过严格的入厂检验。XRF在此扮演着“质量守门员”的角色。快

速的XRF分析结果可以在卸货前或卸货后极短时间内得出,从而实现:即时拒收:对于成分严重超标的批次,可以立即拒收,避免劣质原料进入生产流程,从源头上杜绝质量隐患。分级入库:对于成分合格但品质有差异的批次(例如,一批次SiO₂含量较低,另一批次MgO含量略高),可以根据XRF数据对其进行分级,并存放在不同的料仓中。这种精细化的仓储管理,为后续的“按质配比”奠定了基础。

4.3 过程优化:精准配料与炉况调控

电石炉的最佳运行状态,依赖于炉料(生石灰与焦炭)的精确配比。而生石灰的成分又完全取决于其所用石灰石的成分。因此,将入厂石灰石的XRF分析数据前馈至配料系统,是实现动态、精准配料的关键。(1)动态调整石灰配比:如果某批次石灰石的CaO含量偏低,或者SiO₂、Al₂O₃等杂质含量偏高,意味着单位质量的石灰石所能提供的有效CaO减少。此时,配料系统应自动增加该批次石灰石对应的生石灰用量,以确保投入电石炉的总有效CaO量恒定。反之亦然。这种基于实际成分的动态调整,可以最大限度地稳定炉内反应,维持电石发气量的稳定^[4]。(2)炉渣性能预测与调控:利用XRF测得的SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO等数据,可以实时计算出炉料的理论炉渣碱度(CaO/(SiO₂+Al₂O₃))和预计的炉渣成分。如果预测炉渣粘度过高,操作人员可以提前采取措施,例如微调焦炭粒度、调整炉温或添加少量助熔剂(如萤石CaF₂),以改善炉渣流动性,预防炉况异常。(3)有害元素预警:当XRF检测到某批次石灰石的S或P含量接近警戒线时,系统可以发出预警。生产部门可以提前通知下游用户(如乙炔车间),加强气体净化系统的监控;或者将该批次原料安排在特定炉次使用,并加强该炉次产品的质量跟踪。

4.4 质量追溯与持续改进

XRF分析数据是构建产品质量追溯体系的核心数据

源。每一炉电石产品都可以与其所使用的石灰石批次(及其XRF成分数据)关联起来。当某炉次电石出现质量问题(如发气量不足、杂质含量高)时,可以通过追溯系统迅速锁定问题原料批次,并分析其成分特征,从而快速定位根本原因。这种基于数据的追溯能力,不仅有助于解决当前问题,更能为未来的原料选择和工艺优化提供宝贵的经验教训,形成PDCA(计划-实施-检查-行动)的持续改进闭环。

5 结语

在现代电石工业中,成本控制、质量稳定与安全生产是企业生存发展的三大支柱,而掌控原料石灰石是关键。X射线荧光光谱法(XRF)已从实验室检测工具进化为贯穿电石生产全流程的重要技术。它快速、准确、全面揭示石灰石化学成分,推动企业从被动应对转向主动预防,从经验驱动转向数据驱动。在采购、检验、配比、追溯等环节的深度应用,解决了原料波动带来的能耗高、质量不稳等问题,带来显著效益。展望未来,随着工业4.0和智能制造推进,XRF技术将更智能化、集成化。仪器会向更高灵敏度等方向发展,可能出现在线式探头实现实时监测;XRF数据将与DCS、APC等系统融合,构建数字孪生模型,引领电石工业迈向更高效、绿色、智能的新时代。

参考文献

- [1] 苏洁,王松强,刘桂珍,等.电熔融炉熔片X-射线荧光光谱法分析石灰石中多元素[J].冶金标准化与质量,2025,63(03):17-20.
- [2] 王莉敏,闫丽,于春波,等.X-射线荧光熔片法分析石灰石中化学成分[J].中国检验检测,2022,30(05):44-46+43.
- [3] 连喜萍.X射线荧光光谱法分析石灰石中SiO₂和CaO[J].辽宁科技学院学报,2021,23(01):27-29.
- [4] 王岩.熔融片-X射线荧光光谱法对石灰石中镁钠钙钾铁硅铝测定的研究[J].华北自然资源,2021,(05):19-21.