

引文格式: 佺云, 马晓卉. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定氯化炉渣中12种组分含量[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3): 88-94.

XIAN Yun, MA Xiaohui. Determination of 12 components in chlorinated furnace slag by fusion sample preparation and X-ray fluorescence spectrometry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3): 88-94.

熔融制样-X射线荧光光谱法测定氯化炉渣中 12种组分含量

佺 云, 马晓卉

(沈阳有色金属研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110141)

[摘 要] 本文采用钒钛高炉渣、钒渣、高钛渣、高炉渣等标准样品建立含量范围梯度大的标准曲线, 同时测定氯化炉渣中 Al、Si、Fe、Ca、Mg、P、Ti、Mn、K、Na、V、Cr。采用熔融制样, 以四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂(67:33)作为熔样体系, 讨论了熔融制样熔剂选择、熔片温度、稀释比及脱模剂用量等条件对熔片效果的影响。使用变化理论 α 系数校正, 谱线重叠校正对标准曲线进行校正, 对方法的精密度进行了考察, 其中相对标准偏差为0.21%~4.20% ($n=10$)。分析结果与容量法和电感耦合等离子体原子发射光谱法分析结果进行对比, 结果令人满意, 本方法可适用于氯化炉渣样品成分的快速分析。

[关键词] 氯化炉渣; 钒钛高炉渣; 钒渣; X射线荧光光谱法; 熔融制样

[中图分类号] TF841; O655 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0088-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.011

0 引言

钒钛高炉渣、钒渣、高钛渣、高炉渣中有大量的有价元素可二次回收, 这些有价元素的分析测定对回收工作具有重要意义。随着现代分析技术的发展, 冶炼渣的分析方法在近年来得到了迅速发展, 原有炉渣中化学成分分析主要采用容量法、分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等^[1-4], 这几种分析方法存在样品前处理复杂、耗时、分析步骤繁琐等缺点。近年来, X射线荧光光谱法测定炉渣中的多种元素较为流行, 能查阅到的有熔片和压片两种制片方法, 主要分析元素有 Al、Si、Fe、Ca、Mg、P、Ti、Mn、V, 当选取标准样品成分材质与所测样品接近时, 采用X射线荧光光谱分析以上元素都有很好的适用性。

朝阳某钛业公司年产8万t海绵钛, 生产工艺主要采用克劳尔法, 生产流程为钛矿→电炉熔炼生产高钛渣→氯化生产四氯化钛→精制提纯生产精四氯化钛→镁还原-蒸馏生产海绵钛。以上生产工艺流程中高钛渣的分析, 涉及 Al、Si、Fe、Ca、Mg、P、Ti、Mn、K、Na、V、Cr等12种元素分析, 元素含量跨度较大, 品类繁杂, 采用X射线光谱法建立一条涵盖以上元素、满足生产样品测定范围需要、并且测定准确度高的曲线非常困难。

为满足样品元素品类及含量高低差异大的检测需求, 本研究选用了11个钒钛高炉渣、钒渣、高钛渣、高炉渣标准样品, 且在标准样品元素含量不全的条件下, 使用人工合成标准样品作为标样的补充, 使元素标准曲线梯度范围满足生产样品需要, 为消除样品本身元素含量差异及样品制备带来的影响, 研究过程采用了熔融制片及使用变化理论 α 系数校正, 谱线重叠校正等方法, 消除了样品的粒度、矿物效应影响及元素间相互干扰作用影响, 测定方法可完全满足朝阳某钛业公司高钛渣中的 Al、Si、Fe、Ca、Mg、P、Ti、Mn、K、Na、V、Cr元素分析需求, 选取高炉

[收稿日期] 2023-12-03 [修订日期] 2024-01-03

[录用日期] 2024-01-08 [出版日期] 2024-06-01

[第一作者] 佺云(1981—), 黑龙江尚志人, 大学本科, 化学工程高级工程师, 主要从事矿石、冶炼产品、冶炼渣、贵金属催化剂、有色合金等分析工作。

渣、钒渣、高钛渣、高炉渣等标准样品对该曲线进行准确度、精密度的验证,结果令人满意。该方法适用炉渣样品范围广,而且分析速度快、准确度高、成本低,对于冶炼企业炉渣分析有着广泛的借鉴意义。

1 试验部分

1.1 试验仪器与试剂

1) 试验仪器。试验用到的仪器包括:S8 Tiger 波长色散 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker AXS 公司),最大功率 4 kW,最大工作电压 60 kV,最大电流 170 mA;Rh 靶 X 射线管;Analymate V4D 高频熔样机(北京静远世纪科技公司);AL204 电子天平(瑞

士梅特勒公司);铂金坩埚(Pt95% + Au5%)、铂金模具(Pt95% + Au5%);磨样机;马弗炉;烘箱;瓷坩埚,研钵。

2) 试验试剂。试验用到的试剂包括:质量比为 67:33 的无水四硼酸锂 + 偏硼酸锂混合熔剂(优级纯),该混合熔剂需在 105 ℃烘干 1 h 后置于干燥器中冷却备用;碘化铵(分析纯);P10 气体;标准物质及试剂需于 105 ℃烘干 1 h 置于干燥器中备用。

1.2 测量条件

通过对标准样品中分析元素含量相对较高的样品的谱峰及背景强度的测量,找出 X 射线荧光光谱仪对各组分的最佳测试条件。各元素测试条件见表 1。

表 1 仪器测试条件
Table 1 Analytical parameters of instrument

元素	谱线	晶体	2θ/(°)		电压 U/kV	电流 I/mA	准直器/ (°)	探测器	测量时间 t/s	PHA/%
			峰值	背景						
Al	Kα1	PET	144.639	—	30	100	0.46	流光计数器	30	50 ~ 150
Si	Kα1	PET	108.997	—	30	100	0.46	流光计数器	30	50 ~ 150
Fe	Kα1	LiF200	57.540	—	60	50	0.46	闪烁计数器	10	40 ~ 250
Ca	Kα1	LiF200	113.090	—	50	60	0.23	流光计数器	30	50 ~ 150
Mg	Kα1	XS-55	20.776	—	30	100	0.23	流光计数器	30	40 ~ 160
P	Kα1	PET	89.395	91.818	30	100	0.46	流光计数器	10	50 ~ 150
Ti	Kα1	LiF200	86.153	—	50	60	0.23	流光计数器	30	40 ~ 250
Mn	Kα1	LiF200	62.989	—	60	50	0.46	闪烁计数器	10	50 ~ 150
Na	Kα1	XS-55	24.843	28.629	30	100	0.46	流光计数器	10	50 ~ 150
V	Kα1	LiF200	76.959	—	50	60	0.46	流光计数器	10	50 ~ 150
Cr	Kα1	LiF200	69.358	—	60	50	0.46	闪烁计数器	30	50 ~ 150

1.3 烧失量

将烘干水分的标准样品于 1 000 ℃下灼烧 1 h,取出,放入干燥器中至恒重,计算烧失量。做完烧失量后的试样用研钵研成粒度 200 目(0.074 mm)以下后备用。

1.4 熔片方法

称取 7.000 0 g(±0.000 2)混合熔剂,0.700 00 g(±0.000 2)试样于铂金坩埚中(标准样品为烧失量后样品),用细玻璃棒充分混匀,不要碰到坩埚壁和坩埚底,将坩埚置于高频熔样机坩埚架上,升至 1 100 ℃熔融 12 min,当熔融 60 s 用坩埚夹夹起坩埚顺时针、逆时针各晃动 3 圈后,摇匀坩埚内熔融物。当熔融至 120 s 时加入碘化铵 20 mg,熔融至 300 s

加入碘化铵 10 mg,熔融至 500 s 加入碘化铵 20 mg。熔融结束后,将熔融物趁热快速倒入已经预热的模具中,冷却后自动剥离,贴好标签,待测。

1.5 校准样品的选择和制备

根据试样品种及含量范围,通常选取国家级和行级有证标准物质建立校准曲线,也可用纯氧化物等纯试剂人工合成制备适当的标准样品以适应各类样品的分析需要,或采用日常分析已定值样品作为补充。本方法选择多种类型钒钛渣、钒钛高炉渣、钒渣、高钛渣、高炉渣、转炉渣 11 个有证标准物质,由于标准样品中含有 Na、K 的数量少,梯度小,标准曲线偏差大,通过将上述标准样品按照一定比例混合,合成 3 个样品作为标样的补充,使各元素含量范

围都有梯度,并得到较宽的校准曲线范围,配制的合成标准样品称样量见表2。钒钛高炉渣标准样品及合成标准样品各组分含量见表3。合成的标准样品熔片方法见1.4。

表2 人工合成标准样品试样量

Table 2 Sample size of synthetic standard sample

合成标准样品名称	标准样品	标准样品质量/g
HCBY1	YSBC19815-2014	0.200 0
	YSBC28851-98	0.500 0
HCBY2	YSBC19815-2014	0.350 0
	YSBC28851-98	0.350 0
HCBY3	YSBC19815-2014	0.050 0
	YSBC28853-10	0.650 0

表3 钒炉渣标准样品含量

Table 3 Standard sample content of vanadium-titanium blast furnace slag %

标准样品	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	V ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
YSBC19815-2014	3.30	25.37	8.82	0.39	0.347	19.98	14.46	26.30	0.757	0.014	0.258	0.74	—
GSBH42001-92	1.14	25.57	9.05	0.234	0.44	25.28	13.85	22.67	0.74	—	—	—	—
YSBC19816-2014	32.38	37.40	13.02	0.049	2.67	0.504	1.73	9.99	1.46	1.62	—	—	—
YSBC19811-2000	45.98	3.19	1.86	0.066	15.79	9.15	2.05	18.26	9.05	0.146	—	—	0.94
YSBC19809-2000	44.69	2.04	1.90	0.052	17.20	10.02	1.25	18.25	10.67	0.105	—	—	0.93
YSBC19812-2011	9.19	1.52	5.28	0.118	—	77.66	2.64	5.50	1.08	—	—	—	—
GBW(E)010210	0.858	38.84	8.46	1.13	—	2.63	14.11	32.75	0.30	0.008	—	—	—
YSBC13837-96	0.915	38.57	16.97	0.536	—	0.360	7.08	34.08	0.089	0.037	—	—	—
GBW(E)010212	35.10	33.72	11.66	0.13	—	2.22	1.25	13.44	3.34	2.00	—	—	—
YSBC28851-98	0.362	37.95	9.66	1.03	—	0.616	13.83	34.65	0.382	0.0072	0.400	0.580	—
YSBC28853-10	0.097	45.48	6.75	0.618	—	0.610	10.60	29.45	0.651	0.040	0.140	0.200	—

硼酸锂和碳酸锂混合熔剂溶解样品,碳酸锂在高温有氧化状态下,可以降低熔融体酸性,增加流动性,提高玻璃化程度,而且碳酸锂还可以将铁等金属单质预氧化。本研究尝试选择在四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂(66:33)中加入碱性熔剂LiCO₃助熔,以便有效消除酸性不熔物,使其流动性加强,并且还可以预氧化金属单质,但由于LiCO₃的加入,样品平均原子量降低,散射强度由此增加,不利于K、Na元素的分析。因此,本研究选择加入四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂,钒钛样品熔片时,熔融温度通常控制在1 050~1 150℃^[6-8],分别选择1 050℃、1 100℃、1 150℃进行熔片试验,为使样品充分溶解而又降低能耗,通过试验得出熔融温度1 100℃时熔片效果

2 结果与讨论

2.1 熔融制样条件

样品制备对X射线荧光光谱法的分析误差影响较大,有时甚至起决定性作用。与压片制样方法相对比,熔融制样法消除了矿物效应和粒度效应,并最终形成玻璃片,当样品和熔剂以大比例混合稀释后,大大降低了基体效应,吸收-增强效应也随之降低。钒钛高炉渣中Si、Al、Ca、Ti含量相对较高,属于较难熔的样品,为了制备高品质的玻璃样片,对熔剂的选择、样品和熔剂的稀释比进行了条件试验。四硼酸锂属于弱酸性熔剂,适宜分解碱性氧化物;偏硼酸锂属于碱性溶剂,利于酸性样品的分解。根据样品中主量元素氧化物的酸碱性,杨新能^[5]采用四

最佳。

此外,加入碘化铵作为脱模剂可以使熔片从模具中顺利剥离。常用的脱模剂有LiBr、NH₄Br、KI、NH₄I等,通过条件试验得出加入碘化铵对样品元素的分析影响最小,采用一次性加入碘化铵(50%)2 mL和少量多次加入固体碘化铵两种方法进行熔片,试验结果表明由于碘化铵在高温时有很强的挥发性,加入液体碘化铵脱膜效果不好,熔片不平整,非测试面会向下凹。结合熔样温度和时间,采用固体多次加入法,同时,为避免碘化铵的残留对结果造成影响,控制最后一次加入碘化铵的时间为熔融结束前150 s,脱模剂用量不用很多,一般20~50 mg即可。考察了样品与熔剂质

量比对熔片效果的影响,在熔剂比 1: 10、1: 20、1: 30 条件下都可以制成均匀的玻璃片,稀释比越大,制成的玻璃片越透明。但稀释比例较大,不利于 P 等低含量元素的测定,在保证熔片效果的同时又使分析元素有一定的荧光强度,可以同时测定高

低含量元素,本文选择 1: 10 的稀释比。熔剂比 1: 10、1: 20、1: 30 熔片效果见图 1。

通过上述熔片方法制得的玻璃片,透明、平整、均匀、无颗粒和气泡,满足 X 射线荧光光谱仪分析检测要求。

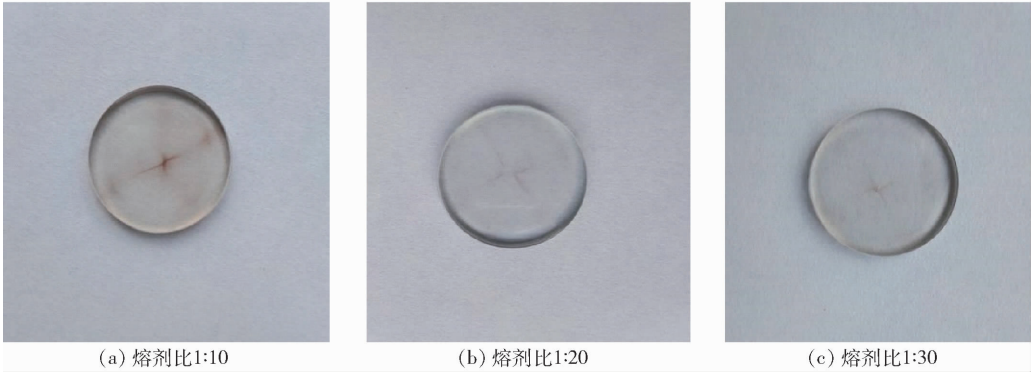


图 1 不同熔剂比熔片效果

Fig. 1 Melting effect under different flux ratios

2.2 样品烧失量的影响

样品采用高温熔融制样时存在烧失量,经过“烧增”或者“烧失”,各元素的质量分数会发生变化,从而影响分析结果,通常做熔融分析的样品需要预先做烧失量。样品中可能存在金属铁单质,烧失量后将单质铁大部分氧化,熔片时无需对样品进行预氧化。由于本研究选用的标准样品种类不同,烧失量差异较大,具体烧失量结果见表 4,为了降低烧失量对分析结果的影响,统一对标准样品进行烧失量处理,用烧后的标准样品熔融制样。烧失量后各组分含量见表 5。分析结果中的测定值需要反算成未做烧失量时的含量。

表 4 标准样品烧失量结果

Table 4 Loss on ignition results of standard samples

标准样品	烧失量/%
YSBC19815-2014	- 1. 05
GSBH42001-92	-0. 068
YSBC19816-2014	2. 32
YSBC19811-2000	- 6. 45
YSBC19809-2000	- 7. 05
YSBC19812-2011	- 3. 21
GBW(E) 010210	-0. 805
YSBC13837-96	0. 935
GBW(E) 010212	- 2. 77
YSBC28851-98	0. 612
YSBC28853-10	1. 85

2.3 基体效应及谱线重叠干扰校正

在选定的测试条件下测量全部标准样片,样品经过高温熔融,消除了颗粒效应和矿物效应,但存在基体干扰,试验发现钙、铝对硅存在基体干扰,硅、钛、铝对铁有基体干扰,使用变化理论 α 系数法进行谱线校正,同时使用仪器分析软件进行谱线重叠校正,校正后分析元素标准偏差变化见表 6。

2.4 精密度试验

选取钒钛高炉渣、钒渣、高钛渣和转炉渣样品各一个,采用上述熔片方法反复熔片 10 个并进行测定,结果见表 7。

2.5 试验结果对比

采用本方法熔融 2 个日常样品,与容量法和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP)分析结果进行对比,从结果可以看出,本方法与容量法和电感耦合等离子体原子发射光谱法得出的结果相符,见表 8。

3 结论

本文针对冶炼渣中高低含量差异大的检测需求,克服了标准样品与样品的匹配困难,建立了 X 射线荧光光谱法测定氯化炉渣中 12 种元素分析方法,并做了大量实验,得到以下主要结论。

1) 本文选用了 11 个元素含量跨度较大的钒钛高炉渣、钒渣、高钛渣、高炉渣标准样品,采用了熔融

表 5 烧后钒炉渣标准样品含量

Table 5 Standard sample content of bauxite after the burn loss

%

标准样品	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	V ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
YSBC19815-2014	3. 27	25. 11	8. 73	0. 386	0. 343	19. 77	14. 31	26. 03	0. 749	0. 014	0. 255	0. 732	—
GSBH42001-92	1. 14	25. 55	9. 04	0. 234	0. 440	25. 26	13. 84	22. 65	0. 739	—	—	—	—
YSBC19816-2014	33. 15	38. 29	13. 33	0. 050	2. 73	0. 516	1. 77	10. 23	1. 50	1. 66	—	—	—
YSBC19811-2000	43. 19	3. 00	1. 75	0. 062	14. 83	8. 60	1. 93	17. 15	8. 50	0. 137	—	—	0. 883
YSBC19809-2000	41. 75	1. 91	1. 77	0. 049	16. 07	9. 36	1. 17	17. 05	9. 97	0. 098	—	—	0. 869
YSBC19812-2011	8. 91	1. 47	5. 12	0. 114	—	75. 24	2. 56	5. 33	1. 05	—	—	—	—
GBW(E)010210	0. 851	38. 53	8. 39	1. 12	—	2. 61	14. 00	32. 49	0. 298	0. 008	—	—	—
YSBC13837-96	0. 924	38. 93	17. 13	0. 541	—	0. 363	7. 15	34. 40	0. 090	0. 037	—	—	—
GBW(E)010212	34. 15	32. 81	11. 35	0. 126	—	2. 16	1. 22	13. 08	3. 25	1. 95	—	—	—
YSBC28851-98	0. 365	38. 18	9. 72	1. 04	—	0. 620	13. 92	34. 86	0. 384	0. 007	0. 402	0. 584	—
YSBC28853-10	0. 099	46. 34	6. 88	0. 630	—	0. 621	10. 80	30. 01	0. 663	0. 041	0. 143	0. 204	—
HCBY1	1. 20	34. 45	9. 44	0. 851	0. 098	6. 09	14. 03	32. 34	0. 489	0. 009	0. 360	0. 626	—
HCBY2	1. 82	31. 65	9. 22	0. 711	0. 172	10. 20	14. 11	30. 45	0. 567	0. 011	0. 329	0. 658	—
HCBY3	0. 326	44. 82	7. 01	0. 612	0. 025	1. 99	11. 05	29. 72	0. 669	0. 039	0. 151	0. 242	—

表 6 变化理论 α 系数校正及重叠校正对校准曲线标准偏差的影响

Table 6 The effect of variable theoretical α influence coefficientcorrect and overlap correction on standard deviation of calibration curves

组分	校准前标准偏差/%	校准后标准偏差/%	组分	校准前标准偏差/%	校准后标准偏差/%
Al ₂ O ₃	0. 35	0. 17	MnO	0. 000 8	0. 000 7
CaO	0. 28	0. 106	SiO ₂	0. 20	0. 12
MgO	0. 35	0. 18	K ₂ O	0. 010	0. 009
P ₂ O ₅	0. 001 6	0. 001 5	Na ₂ O	0. 005	0. 003
Fe ₂ O ₃	0. 31	0. 20	V ₂ O ₅	0. 05	0. 012
TiO ₂	0. 015	0. 010	Cr ₂ O ₃	0. 06	0. 03

表 7 钒炉渣样品中各组分精密度结果(n = 10)

Table 7 Experiment results of the precision test for V-Ti slags

样品	指标	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
钒钛高炉渣	平均值/%	3. 25	25. 06	8. 70	0. 343	19. 77	14. 31	25. 89	0. 749	0. 014	0. 255	0. 732	0. 028
	RSD/%	1. 82	0. 63	0. 35	0. 46	0. 31	0. 21	0. 37	0. 64	4. 20	4. 15	3. 26	2. 18
钒渣	平均值/%	41. 72	1. 96	1. 75	16. 09	9. 37	1. 19	17. 00	9. 87	0. 098	—	—	0. 810
	RSD/%	0. 30	0. 80	1. 63	0. 32	0. 35	1. 76	0. 41	0. 42	1. 75	—	—	1. 23
高钛渣	平均值/%	8. 88	1. 49	5. 10	—	70. 24	2. 56	5. 33	1. 05	—	—	—	—
	RSD/%	1. 20	0. 92	0. 35	—	0. 96	0. 61	1. 45	0. 43	—	—	—	—
转炉渣	平均值/%	34. 19	32. 85	11. 30	0. 126	2. 18	1. 22	13. 06	3. 25	1. 95	—	—	—
	RSD/%	0. 62	0. 60	0. 22	0. 31	0. 83	0. 93	0. 42	0. 23	0. 96	—	—	—

表 8 试验结果对比

Table 8 Comparision of experimental results

组分	样品 1				样品 2			
	分析方法	结果/%	分析方法	结果/%	分析方法	结果/%	分析方法	结果/%
Al ₂ O ₃	容量法	14. 09		14. 00	容量法	13. 88		13. 86
CaO	容量法	38. 82		38. 80	容量法	37. 88		37. 80
MgO	容量法	8. 40		8. 41	容量法	9. 65		9. 61
P ₂ O ₅	ICP	0. 152		0. 149	ICP	0. 015		0. 018
Fe ₂ O ₃	ICP	0. 862	XRF	0. 853	ICP	0. 370	XRF	0. 362
TiO ₂	ICP	2. 65		2. 59	ICP	0. 613		0. 632
MnO	ICP	0. 352		0. 359	ICP	0. 386		0. 372
SiO ₂	容量法	32. 68		32. 60	容量法	34. 60		34. 72
K ₂ O	ICP	—		—	ICP	0. 533		0. 513
Na ₂ O	ICP	—		—	ICP	0. 374		0. 361

制片及使用变化理论 α 系数校正,谱线重叠校正等方法,建立了标准曲线,能够准确测定含量差距较大的冶炼渣中的 Al、Si、Fe、Ca、Mg、P、Ti、Mn、K、Na、V、Cr 等 12 种元素。

2) 本文针对熔融制片、样品烧失量的影响、基体效应及谱线重叠干扰校正等条件做了大量的研究实验,并选取了最佳条件,建立了标准曲线,采用精密度试验、方法对比等方式验证了该分析方法结果的准确性,结果令人满意。

3) 使用人工合成标准样品作为标样的补充,解决了标准样品元素不全面、含量不适用等难题,为 X 射线荧光光谱分析人员配置标准物质建立标准曲线提供了可借鉴的方法。

[参考文献]

[1] 冶金工业信息标准研究院. 含钒钛炉渣化学分析方法: YB/T505—2007[S]. 北京: 冶金工业出版社,2007.
China Metallurgical Information and standardization Institute. Chemical analysis method for vanadium and titanium containing slag: YB/T505—2007 [S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.

[2] 全国生铁及铁合金标准化技术委员会. 钒渣化学分析方法: YB/T547—2014[S]. 北京: 冶金工业出版社,2014.
National Technical Committee for Standardization of Pig Iron and Ferroalloy. Chemical Analysis Method for Vanadium Slag: YB/T547—2014[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.

[3] 杨洪春,冯宗平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒渣中主次成分[J]. 冶金分析,2010,30(6): 50—53.
YANG Hongchun, FENG Zongping. Determination of major and minor components in vanadium slag samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(6): 50—53.

[4] 王铁,亢德华,于媛君,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法

测定钒钛高炉渣中的锰磷钒钛[C] //2012 国际冶金及材料分析测试学术报告会 (CCATM2012) 论文集,北京: 中国金属学会,2012: 222—225.

WANG Tie, KANG Dehua, YU Yuanjun, et al. Determination of manganese, phosphorus, vanadium, and titanium in vanadium and titanium blast furnace slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [C] // Proceedings of 2012 International Conference on Analysis & Testing of Metallurgical Process & Materials (CCATM2012), Beijing: China Metallurgical Society, 2012:222—225.

[5] 杨新能,冯宗平. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钒钛渣中 10 种组分[J]. 冶金分析,2018,38(7): 57—62.
YANG Xinneng, FENG Zongping. Determination of ten components in vanadium-titanium slag by X-ray fluorecence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2018,38(7): 57—62.

[6] 朱忠平,李国会. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钒钛铁矿中主次量组分[J]. 冶金分析,2013,33(6): 32—46.
ZHU Zhongping, LI Guohui. Determination of major and minor components in Ilmenite by X-ray fluorecence spectroscopy with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(6): 32—36.

[7] 任保林. 熔融制样-X 射线荧光光谱法快速测定富钛料中主次成分[J]. 冶金分析,2013,33(12): 24—28.
REN Baolin. X-ray fluorecence spectrometric determination of major and minor components in titanium-rich material with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(12): 24—28.

[8] 任保林. X 射线荧光光谱法测定钒渣、钒渣熟料和提钒尾渣中主次组分[J]. 冶金分析,2015,35(7): 79—83.
REN Baolin. Determination of major and minor components in vanadium slag, vanadium slag clinker and vanadium tailings by X-ray fluorecence spectroscopy[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 79—83.

Determination of 12 components in chlorinated furnace slag by fusion sample preparation and X-ray fluorescence spectrometry

XIAN Yun, MA Xiaohui

(Shenyang Nonferrous Metals Research Institute Co. Ltd., Shenyang 110141, China)

Abstract: The standard curves with large gradient in content range are established with standard samples such as vanadium-titanium blast furnace slag, vanadium slag, high-titanium slag, and blast furnace slag. And Al, Si, Fe, Ca, Mg, P, Ti, Mn, K, Na, V and Cr in slag are determined at the same time. The sample was prepared by melting, and the mixed flux of lithium tetraborate and lithium metaborate(67:33) was used as the melting system. The effects of the selection of melting flux, melting temperature, dilution ratio and the amount of release agent on the melting effect were discussed. The standard curve was corrected by using α coefficient correction of change theory and spectral line overlap correction, and the precision of the method was investigated, among which the relative standard deviation was 0.21% ~ 4.20% ($n = 10$). The analysis results are compared with those of volumetric method and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and the results are satisfactory, which can be applied to the rapid analysis of various types of vanadium slag samples.

Key words: chlorinated furnace slag; vanadium and titanium blast furnace slag; vanadium slag; X-ray fluorescence spectrometry; melting sheet sample preparation

国务院印发《2024—2025 年节能降碳行动方案》推进有色金属行业节能降碳

日前,国务院印发《2024—2025 年节能降碳行动方案》(以下简称《行动方案》)。《行动方案》提出,2024 年,单位国内生产总值能源消耗和二氧化碳排放分别降低 2.5% 左右、3.9% 左右,规模以上工业单位增加值能源消耗降低 3.5% 左右,非化石能源消费占比达到 18.9% 左右,重点领域和行业节能降碳改造形成节能量约 5 000 万吨标准煤、减排二氧化碳约 1.3 亿吨。2025 年,非化石能源消费占比达到 20% 左右,重点领域和行业节能降碳改造形成节能量约 5 000 万吨标准煤、减排二氧化碳约 1.3 亿吨。

《行动方案》在重点任务方面,部署了化石能源消费减量替代行动,非化石能源消费提升行动,钢铁行业、石化化工行业、有色金属行业、建材行业、建筑、交通运输、公共机构、用能产品设备节能降碳行动等 10 个方面。

《行动方案》在有色金属行业节能降碳行动方面提出三项重要任务。一是优化有色金属产能布局。严格落实电解铝产能置换,从严控制铜、氧化铝等冶炼新增产能,合理布局硅、锂、镁等行业新增产能。大力发展再生金属产业。到 2025 年底,再生金属供应占比达到 24% 以上,铝水直接合金化比例提高到 90% 以上。二是严格新增有色金属项目准入。新建和改扩建电解铝项目须达到能效标杆水平和环保绩效 A 级水平,新建和改扩建氧化铝项目能效须达到强制性能耗限额标准先进值。新建多晶硅、锂电池正负极项目能效须达到行业先进水平。三是推进有色金属行业节能降碳改造。推广高效稳定铝电解、铜钼连续吹炼、竖式还原炼镁、大型矿热炉制硅等先进技术,加快有色金属行业节能降碳改造。到 2025 年底,电解铝行业能效标杆水平以上产能占比达到 30%,可再生能源使用比例达到 25% 以上;铜、铅、锌冶炼能效标杆水平以上产能占比达到 50%;有色金属行业能效基准水平以下产能完成技术改造或淘汰退出。2024—2025 年,有色金属行业节能降碳改造形成节能量约 500 万吨标准煤、减排二氧化碳约 1 300 万吨。

(资料来源:中国有色金属报)