



中华人民共和国国家标准

GB/T 28292—2012

钢铁工业含铁尘泥回收及利用技术规范

The technical specification for recycling and utilization of
Fe-bearing dusts and sludges in iron and steel industry

2012-05-11 发布

2013-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本标准起草单位：南京钢铁股份有限公司、冶金工业信息标准研究院、宝钢技术研究院、马鞍山钢铁股份有限公司。

本标准主要起草人：刘飞、卢平、仇金辉、付伟、庄建志、廖东海、高建平、吴琳、徐海泉、贺红梅、吕洋、金德龙。

钢铁工业含铁尘泥回收及利用技术规范

1 范围

本标准规定了钢铁企业含铁尘泥界定、处置、回收及利用技术的技术路线、工艺设计、环境保护和评价等技术原则。

本标准适用于钢铁企业在原料准备、烧结、球团、炼铁、炼钢和轧钢等工艺过程中产生尘泥的回收及利用,不包括冶金辅料尘泥、轧钢含油尘泥和特种矿加工过程产生尘泥的回收及利用。其他行业含铁尘泥回收及利用可参照本标准执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 476 煤中碳和氢的测定方法
- GB/T 1574 煤灰成分分析方法
- GB/T 2001 焦炭工业分析测定方法
- GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法
- GB/T 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法
- GB/T 2467 硫铁矿和硫精矿中铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法和 EDTA 容量法
- GB/T 6730.42 铁矿石化学分析方法 双硫脲光度法测定铅量
- GB/T 6730.46 铁矿石 砷含量的测定 蒸馏分离-砷钼蓝分光光度法
- GB/T 6730.54 铁矿石 铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- GB/T 6730.61 铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法
- GB/T 6730.62 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
- GB/T 6730.65 铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法(常规方法)
- GB/T 6730.66 铁矿石 全铁含量的测定 自动电位滴定法
- GB/T 6730.67 铁矿石 砷含量的测定 氢化物发生原子吸收光谱法
- GB/T 6730.68 铁矿石 灼烧减量的测定 重量法
- GB/T 8151.1 锌精矿化学分析方法 锌量的测定
- GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 13456 钢铁工业水污染物排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18598 危险废物填埋污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- YB/T 190.5 连铸保护渣化学分析方法 火焰原子吸收光谱法测定氧化钾、氧化钠含量
- YB/T 190.7 连铸保护渣化学分析方法 燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量

- HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范
- HJ/T 189 清洁生产标准 钢铁行业
- HJ/T 426 清洁生产标准 钢铁行业(烧结)
- HJ/T 427 清洁生产标准 钢铁行业(高炉炼铁)
- HJ/T 428 清洁生产标准 钢铁行业(炼钢)
- HJ 465 钢铁工业发展循环经济环境保护导则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

原料准备尘泥 dust and sludge of raw material handling process

在原料场、烧结、球团、炼铁、炼钢和轧钢等工艺的原料准备过程中产生的尘泥。

3.2

含铁尘泥 Fe-bearing dust and sludge

含铁尘泥是钢铁企业在原料准备、烧结、球团、炼铁、炼钢和轧钢等工艺过程中进行干法除尘、湿法除尘和废水处理得到的固体废物,不包括冶金辅料尘泥、燃料尘泥和特种矿加工过程产生的尘泥。

3.3

烧结尘泥 sintering dust and sludge

在烧结原料准备、配料、烧结与成品处理等过程中,除尘器收集下来的粉尘,主要包括烧结机机头、机尾、成品整粒和冷却筛分等系统收集的烟尘、粉尘。

3.4

球团尘泥 pelletizing dust and sludge

在球团原料准备、配料、焙烧与成品处理等过程中,除尘器收集下来的烟尘、粉尘。

3.5

高炉瓦斯泥 blast furnace gas sludge

高炉炼铁过程中高炉煤气洗涤污水排放于沉淀池中经沉淀处理而得到的固体废物。

3.6

高炉瓦斯灰 blast furnace gas dust

高炉炼铁过程中随高炉煤气一起排出的烟尘,经干式除尘器收集得到的粉尘。

3.7

高炉除尘灰 blast furnace dust

高炉炼铁过程中矿槽、筛分、转运、炉顶、出铁场等除尘工艺收集得到的粉尘。

3.8

转炉尘泥 converter dust and sludge

转炉炼钢过程中湿式和干式除尘器收集得到的固体废物,包括转炉尘泥(OG泥)和转炉粉尘。

3.9

电炉粉尘 electric furnace dust

电炉炼钢过程中回收的粉尘。

3.10

轧钢尘泥 steel rolling dust and sludge

轧钢过程中回收的尘泥,不包括含油、含酸碱的酸洗二次尘泥。

3.11

氧化铁皮 mill scale

在钢材轧制和连铸过程中剥落下来的固体物质。

4 含铁尘泥的分类

4.1 按含铁尘泥的来源,可分为原料准备尘泥、烧结尘泥、球团尘泥、高炉尘泥、炼钢尘泥和轧钢尘泥等。

4.2 按含铁尘泥中锌(Zn)含量,含铁尘泥分为低锌含铁尘泥($Zn < 1\%$)、中锌含铁尘泥($1\% \leq Zn \leq 8\%$)、高锌含铁尘泥($Zn > 8\%$)。

4.3 按含铁尘泥中固定碳(FC)含量,含铁尘泥可分为低碳含铁尘泥($FC < 2\%$)、中碳含铁尘泥($FC = 2\% \sim 50\%$)和高碳含铁尘泥($FC > 50\%$)。

4.4 根据含铁尘泥中碱金属($K_2O + Na_2O$)含量,含铁尘泥可分为低碱含铁尘泥($K_2O + Na_2O < 0.5\%$)、中碱含铁尘泥($K_2O + Na_2O \geq 0.5\% \sim 1\%$)和高碱含铁尘泥($K_2O + Na_2O > 1\%$)。

4.5 根据含铁尘泥的物理状态,可分为干式除尘灰和湿式污泥。

5 含铁尘泥的化学成分

5.1 含铁尘泥中主要化学成分有全铁(TFe)、CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、TiO₂、MnO、ZnO、Pb、C、S和碱金属($Na_2O + K_2O$)等。

5.2 有用成分:可以在钢铁生产过程中直接回收利用的成分,如 TFe、CaO、MgO、C 等。

5.3 有害成分:不能在钢铁生产过程中直接回收利用、且对钢铁生产过程有害的成分,如 K、Na、S、P、Zn、Pb、As 等。

6 采样与检测

6.1 采样制样

钢铁企业含铁尘泥的采样制样按 GB/T 2007.1、GB/T 2007.2 或 HJ/T 20 的规定执行。

6.2 检测方法

6.2.1 全铁(TFe)的测定按附录 A 或 GB/T 6730.65、GB/T 6730.66 的规定执行。

6.2.2 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、TiO₂、MnO 的测定按附录 A 或 GB/T 6730.62 的规定执行。

6.2.3 锌含量的测定按附录 A 或 GB/T 8151.1 的规定执行。

6.2.4 硫含量的测定按 GB/T 6730.61 的规定进行。

6.2.5 碳含量的测定按 YB/T 190.7、GB/T 6730.61、GB/T 2001 或 GB/T 476 的规定执行。

6.2.6 铅含量的测定按 GB/T 6730.42、GB/T 6730.54 或 GB/T 2467 的规定执行。

6.2.7 碱金属(钾、钠)的测定按 YB/T 190.5 或 GB/T 1574 的规定执行。

6.2.8 砷含量的测定按 GB/T 6730.46 或 GB/T 6730.67 的规定执行。

7 含铁尘泥的处置方法

7.1 钢铁工业含铁尘泥处置方法分为企业内部处置和企业外部处置两大类。

- 7.1.1 企业外部处置方法分为企业外部露天堆放与填埋和企业外部集中处置两类。
- 7.1.2 企业内部处置方法分为企业内部直接回收利用和企业内部集中回收利用两类。
- 7.2 本标准规定了含铁尘泥在钢铁工业企业内部处置与回收利用的一般原则和技术路线。
 - 7.2.1 企业内部直接回收利用是将含铁尘泥作为烧结、球团原料等在企业内部钢铁生产工艺上直接循环利用。由于含铁尘泥品位差别较大、且含有有害杂质,长期直接循环利用会造成烧结矿铁品位降低、有害杂质(主要为锌)含量提高,导致炉衬寿命和高炉利用系数降低。常用的直接回收利用工艺参见 9.1。
 - 7.2.2 企业内部集中回收利用是将不同的钢铁生产工艺过程中收集的含铁尘泥进行集中堆放与贮存,经过混匀、配料等工艺后,作为烧结与球团原料来使用。常用的集中回收利用工艺参见 9.2。
- 7.3 企业外部集中处置与回收利用可参考钢铁工业企业内部处置与回收利用方法。

8 含铁尘泥的回收技术

8.1 从含铁尘泥中回收铁、碳

- 8.1.1 对于低锌含铁尘泥,可采用磁选、重选、浮选方法分离其中的铁和碳,进而得到含铁、含碳较高的铁精矿或碳精矿。
- 8.1.2 含铁尘泥中铁、碳回收工艺包括单一回收工艺和联合回收工艺。
 - 8.1.2.1 单一回收工艺是指仅采用磁选、重选、浮选、反浮选中的一种方法进行铁、碳回收的工艺。
 - 8.1.2.2 联合回收工艺是将两种或两种以上单一回收工艺进行集成的工艺,也是钢铁企业通常采用的方法。常用的联合回收工艺有:弱磁选-强磁选(全磁选)工艺、浮选-重选工艺、粗磨-弱磁-强磁-反浮选工艺、重选-反浮选-磁选工艺、磨矿-磁选-重选-浮选工艺等。
- 8.1.3 在应用上述单一或联合回收工艺的同时,鼓励钢铁企业根据含铁尘泥特性和企业自身条件,开发和集成新的回收工艺,实现铁、碳资源的高效回收。

8.2 从含铁尘泥中回收锌

8.2.1 物理法

- 8.2.1.1 物理法锌回收技术适用于处理中锌含铁尘泥,一般只作为湿法或火法工艺的预处理方法,以提高含铁尘泥中的锌含量。
- 8.2.1.2 物理法锌回收技术是采用机械分离(离心、重选等)或磁性分离(磁选)的方式富集含铁尘泥中的锌元素。常用的机械分离方法有浮选-重选工艺、水力旋流脱锌工艺等;常用磁性分离方法有弱磁-强磁联合工艺等。
- 8.2.1.3 经过物理法锌回收工艺处理后可以得到高锌含铁尘泥和低锌含铁尘泥两类物质,高锌含铁尘泥可用作深度提锌原料,低锌含铁尘泥可回用烧结。

8.2.2 湿法

- 8.2.2.1 湿法锌回收技术适用于处理高锌含铁尘泥。
- 8.2.2.2 湿法锌回收技术是利用氧化锌(ZnO)不溶于水或乙醇,但溶于酸、氢氧化钠或氯化铵等溶液的性质,采用不同的浸出液,将锌从混合物中分离出来,再经过净化、电解的方法获得锌元素。
- 8.2.2.3 湿法锌回收工艺可采用酸浸、碱浸和焙烧+碱浸等方法。

8.2.3 火法

- 8.2.3.1 火法锌回收技术适用于处理中锌含铁尘泥。

8.2.3.2 火法锌回收技术是利用锌的沸点较低的特点,在高温还原条件下,锌的氧化物被还原,并气化成锌蒸气随烟气一起排出;在气化相中,锌蒸气被氧化而形成锌的氧化物颗粒,同烟尘一起在烟气处理系统中被收集下来。

8.2.3.3 火法锌回收工艺可分为直接还原法(包括转底炉法、回转窑法、循环流化床法等)和熔融还原法(火焰反应炉还原法、等离子法等)两大类。

8.2.3.4 火法锌回收技术的典型工艺有转底炉法、回转窑法等。

8.2.3.4.1 转底炉法。该法是将中锌含铁尘泥和粘结剂等按比例配料,经造块、筛分、烘干后均布到转底炉环形台车上,在高温加热条件下氧化锌被还原;高温球块从转底炉排出,经还原性气氛冷却后形成金属化球团;还原的锌蒸气随高温烟气一起排出,经换热器冷却后,形成细小的固体颗粒沉积在除尘器内。

采用转底炉法可将高炉瓦斯灰、转炉尘泥、氧化铁皮等通过转底炉生产出直接还原铁,供炼铁或炼钢使用。

8.2.3.4.2 回转窑法。该法是把钢铁企业含锌尘泥与还原剂混合后送入还原回转窑,窑内炉料被加热装置加热至一定温度,使得尘泥中铁和锌的氧化物被还原,其中锌元素在窑温下蒸发并与烟气一起离开回转窑,经过收集装置得到富集锌,直接还原铁产品排入回转冷却器内,经快速冷却和筛分后得到筛上和筛下直接还原铁,筛上物作为高炉原料使用,筛下物送往烧结使用。

8.2.4 联合法

钢铁企业可以根据含铁尘泥的物理化学特性,将上述几种方法联合使用,找出最佳的工艺流程,以得到最好的回收铁、碳、锌和其他有价金属的效果。

9 含铁尘泥的利用技术

9.1 企业内部直接回收利用

9.1.1 含铁尘泥直接返回烧结或球团工艺

9.1.1.1 烧结机头灰、成品除尘灰、机尾除尘灰直接返回烧结。

9.1.1.2 高炉槽下除尘灰、重力除尘灰、出铁场除尘灰等随返矿通过外返矿皮带或汽车等运输方式返回烧结。

9.1.1.3 转炉尘泥制成浓度15%~45%的泥浆,再加入至烧结或球团工艺的制粒机中。

9.1.1.4 转炉和高炉尘泥沉淀池中的污泥过筛后,采用泥浆输送管道运输到污泥搅拌罐,制成浓度为15%~45%含尘泥浆,再经过泥浆泵输送至烧结混料机中制粒。

9.1.1.5 高炉瓦斯泥和转炉尘泥经过压滤、密封输送至烧结或球团工序使用。

9.1.2 含铁尘泥冷固结球团返回炼铁、炼钢工艺

该工艺是将低锌含铁尘泥,加入还原剂、粘结剂制成球团或压成块状,返回高炉、电炉或转炉冶炼。

9.1.3 转炉尘泥(OG泥)与氧化铁皮造块回用转炉造渣工艺

该工艺是将转炉尘泥、氧化铁皮和粘结剂等分别进行定量配料,经混碾、干燥、造块等工艺制成高强度型块,作为炼钢造渣剂用于转炉炼钢。

9.1.4 转炉尘泥(OG泥)返回炼钢和烧结(或球团)的工艺

该工艺是将部分OG泥造块后直接返回炼钢使用或烧结工艺使用。

9.1.5 含铁尘泥金属化球团工艺

金属化球团工艺是将含铁尘泥造块后,采用回转窑或转底炉等直接还原工艺生产金属化球团,供高炉炼铁或转炉炼钢使用。

9.1.6 高锌、高钾钠含铁尘泥回收利用

对于低锌含铁尘泥可采用 9.1.1~9.1.5 的工艺进行含铁尘泥的直接回收利用,而对于锌含量大于 1%、碱金属(钾钠)含量大于 0.5% 的含铁尘泥需经过脱锌、脱钾钠处理后才能返回钢铁生产工艺使用。

9.2 企业内部集中回收利用

9.2.1 机械混合返回烧结工艺

该工艺是将高炉瓦斯泥、转炉尘泥、除尘灰、轧钢尘泥等经过机械混合等过程加工成松散的烧结混合料,供烧结使用。

9.2.2 多种含铁尘泥均质化造粒回用烧结工艺

9.2.2.1 该工艺是将来自钢铁生产各工序的含铁尘泥按照组成特性进行分类,堆放于原料场或储存于密封料仓中,再经过混匀造粒后返回烧结工艺。多种含铁尘泥的均质化方式有综合原料场堆料混匀、混合输送与均质化两种工艺方案。

9.2.2.2 综合原料场堆料混匀工艺是将多种含铁尘泥在综合原料场进行自然晾晒,再经过平铺直取等堆料混匀后,以混匀矿进入烧结配料系统。

9.2.2.3 混合输送与均质化工艺是将分类堆放的尘泥从原料场取出,进行单独定量配料,配料后物料进行混合输送和均质化处理,再经过制粒系统得到均质化的烧结颗粒料产品,最后运往烧结工艺利用。

9.2.3 含铁尘泥与除尘灰综合利用工艺

该工艺是将高钙灰与转炉尘泥充分混匀和消化,然后与高铁灰、高碳灰等按比例混匀,经制粒后供烧结使用。

10 环保要求

10.1 技术的选择、设计、建设和运行管理应按 HJ 465 的规定进行。

10.2 环境保护应符合 HJ/T 189、HJ/T 426、HJ/T 427、HJ/T 428 的要求。

10.3 含铁尘泥的贮存和处置应符合 GB 18599 的要求。对含有危险废物的含铁尘泥的填埋处置应符合 GB 18597 和 GB 18598 的要求。

10.4 工业水污染物排放应符合 GB 13456 的要求。

10.5 工业炉单元的大气污染物排放按 GB 9078 的规定进行,其他单元的大气污染物排放应符合 GB 16297 要求。

10.6 噪声排放标准应符合 GB 12348 的要求。

11 评价指标和方法

11.1 评价指标

钢铁工业含铁尘泥回收利用情况采用回收利用率 R 作为评价指标。

11.2 指标分级

本标准依据含铁尘泥回收利用率共给出了钢铁企业含铁尘泥回收利用的三级评价指标。一级指标是对含铁尘泥回收利用的最高要求,三级指标是对钢铁企业含铁尘泥回收利用的基本要求。

本标准的指标体系以钢铁生产各工艺过程的加权平均指标为评价依据,其他各项分类评价指标(如原料准备、烧结、炼铁、炼钢和轧钢等工艺)为参考指标,可作为钢铁企业内部管理指标,以反映钢铁企业工艺过程中含铁尘泥回收利用情况。钢铁企业不同工艺过程含铁尘泥评价指标如表1所示。

表1 含铁尘泥回收利用率的评价指标

尘泥来源	指标等级及回收利用率/%		
	一级	二级	三级
原料准备工序	100	≥95	≥90
烧结与球团工艺	100	≥95	≥90
炼铁工艺	100	≥95	≥90
炼钢工艺	100	≥95	≥90
轧钢工艺	100	≥95	≥90
加权平均	100	≥95	≥90

11.3 回收利用率 R 的计算方法

11.3.1 回收利用是指采用各种技术手段对含铁尘泥进行的各种合理有效的回收利用的技术路线和途径,包括企业内部回收利用和通过企业外部加工返回利用。

11.3.2 回收利用率 R 是含铁尘泥回收利用量 M 占钢铁生产过程中含铁尘泥产生总量 M_t 的比率[见式(1)、式(2)和式(3)]。它反映了钢铁企业在生产过程中对含铁尘泥回收利用的程度,是钢铁企业清洁生产重要的考核指标。

$$R = \frac{M}{M_t} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$R = \left(1 - \frac{M_0}{M_t}\right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$M_t = M + M_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

R ——回收利用率, %;

M ——回收利用的含铁尘泥量(干基),单位为吨每年(t/年);

M_0 ——未回收利用的含铁尘泥量(干基),单位为吨每年(t/年);

M_t ——含铁尘泥产生总量(干基),是指钢铁企业各工艺过程达到国家排放指标要求条件下应收集的含铁尘泥量的总和,单位为吨每年(t/年)。

附录 A

(规范性附录)

含铁尘泥 X 射线荧光光谱化学分析
熔铸玻璃片法

A.1 范围

本附录适用于炼铁、炼钢含铁尘泥中全铁、二氧化硅、氧化钙、氧化镁、三氧化二铝、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷和氧化锌九种组分的 X 荧光光谱同时测定,各组分测定范围列入表 A.1。

表 A.1 各组分测定范围

组分	测定范围/%
TFe	30.0~75.0
SiO ₂	0.2~15.0
CaO	0.1~30.0
MgO	0.1~15.0
Al ₂ O ₃	0.1~5.0
TiO ₂	0.02~5.0
MnO	0.03~6.0
P ₂ O ₅	0.01~1.0
ZnO	0.01~10.0

A.2 原理

将粉末样品熔制成玻璃片,用原级 X 射线照射,从样品中产生待分析元素的荧光光谱,经衍射晶体分光,然后测量其强度,根据用标准样品制作的校准曲线,求出样品中分析元素的含量。

A.3 试剂与材料

分析中除另有说明外,应使用分析纯试剂。

- A.3.1 三氧化二铁(Fe₂O₃),优级纯。将三氧化二铁在 700 °C 下至少灼烧 1 h,然后在干燥器中冷却。
- A.3.2 二氧化硅(SiO₂),优级纯。将二氧化硅加热到 1 000 °C,至少灼烧 1 h,然后在干燥器中冷却。
- A.3.3 碳酸钙(CaCO₃),优级纯。将碳酸钙在 105 °C 下烘 1 h,然后在干燥器中冷却。
- A.3.4 氧化镁(MgO),优级纯。将氧化镁在 1 000 °C 下灼烧 1 h,然后置于干燥器中,冷却后,立即称重。
- A.3.5 三氧化二铝(Al₂O₃),优级纯,α-型。将三氧化二铝在 1 000 °C 下,至少灼烧 2 h(如果三氧化二铝不是 α-型,那么应加热到 1 250 °C,至少灼烧 2 h,使之转变成 α-型),然后在干燥器中冷却。
- A.3.6 二氧化钛(TiO₂),优级纯。将二氧化钛在 1 000 °C 下至少灼烧 1 h,然后在干燥器中冷却。

A. 3.7 氧化锰(Mn_3O_4), 优级纯。将二氧化锰(MnO_2)置于铂金坩埚中在 1 000 °C 下灼烧 24 h, 然后冷却。所得块状材料破碎成细粉, 在 550 °C 下灼烧 1 h, 然后在干燥器中冷却。

A. 3.8 氧化锌(ZnO), 优级纯。将氧化锌 400 °C 下, 至少灼烧 1 h, 然后在干燥器中冷却。

A. 3.9 磷酸二氢钾(KH_2PO_4), 优级纯。将磷酸二氢钾在 105 °C 下烘 1 h, 然后在干燥器中冷却。

A. 3.10 碘化铵(NH_4I)。碘化铵不需要烘干, 但应贮存于干燥器中。

注: 当采用碘化铵或碘化锂时, 应考虑碘对钛的干扰。

A. 3.11 溴化铵(NH_4Br)。溴化铵不需要烘干, 但应贮存于干燥器中。

注: 当采用溴化铵时, 应考虑溴对铝的干扰。

A. 3.12 氧化钴(Co_2O_3), 优级纯。

氧化钴(Co_2O_3)在 1 000 °C 下至少灼烧 1 h, 然后在干燥器中冷却。

A. 3.13 无水四硼酸锂($Li_2B_4O_7$), 优级纯。

应在 500 °C 下灼烧 4 h, 然后在干燥器中冷却、贮存。

A. 4 仪器与设备

A. 4.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪

仪器的校准环境应满足 GB/T 16597 的规定。

A. 4.2 氩甲烷气体(90%Ar+10%CH₄)

使用氩甲烷气体为 X 射线荧光光谱仪流气正比计数器专用气体时, 应置于仪器室内。当钢瓶气压低于 1 MPa 时, 应及时更换。更换后, 钢瓶应稳定 2 h 至室温后再使用。

A. 4.3 熔融装置

熔融装置能达到 1 100 °C ± 50 °C。

A. 4.4 坩埚和模具

坩埚和模具(或坩埚兼作模具), 铂-金合金坩埚(95%Pt+5%Au)加热熔融操作不易变形。坩埚和模具应具有足够装下熔融所需熔剂与试样的容量。模具应是平底, 其厚度应足以防止变形。

A. 4.5 瓷方舟。瓷方舟, 20 mL。

A. 5 试样

A. 5.1 试样准备

试样粒度应小于 0.149 mm。

试样应在 105 °C 预干燥 2 h~4 h, 置于干燥器中, 冷却至室温。

注: 应考虑研钵材质, 以防止研钵材质对试样的污染。

A. 5.2 试样灼烧

按 GB/T 6730.68 的规定进行。灼烧后的样品用于制作玻璃样片。

A. 6 玻璃样片的制备

A. 6.1 玻璃样片的配比

熔剂 $Li_2B_4O_7$ 7.000 0 g ± 0.000 5 g, 样品 0.700 0 g ± 0.000 2 g, 内标 Co_2O_3 0.070 0 g ± 0.000 2 g, 剥离剂 NH_4Br 0.030 0 g ± 0.001 0 g 或 NH_4I 0.050 0 g ± 0.001 0 g。

A.6.2 熔融温度及时间

定量称取样品、熔剂和剥离剂至铂金坩锅中,放入熔样装置内,在熔融温度为 1 100 °C 时,熔融时间 21 min(静置 5 min,倾动 7 min,倾动加旋转 9 min)。

注:根据实验室条件试验,熔融条件应满足 A.7.4 玻璃样片的制备精度。

A.6.3 脱模

从玻璃片熔融装置中取出铂金坩锅,放置在耐火板上,冷却至室温取出玻璃片,编号。

注:大多数的情况下,为了得到均匀玻璃片和从盘模具中脱出,快速冷却非常重要。也可采用水冷却金属板。

A.6.4 玻璃样片的制备精度

按 A.6.1 同一标样熔制 6 个样片,以建立校准曲线的分析条件进行连续测试。样片制备的重复性按式(A.1)、式(A.2)计算:

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{6-1}}}{\bar{x}_i} \times y_i \dots\dots\dots (A.1)$$

$$\bar{x}_i = \frac{\sum x_{ij}}{6} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

\bar{x}_i ——i 组分的平均测定值, CPS;

x_{ij} ——i 组分的 j 玻璃片的测定值, CPS;

σ_i ——i 组分的分析精度;

y_i ——i 组分的含量, %。

当 $y_i > 40$ 时, $\sigma_i < 0.15$, 并且, 当 $8 \leq y_i \leq 40$ 时, $\sigma_i < 0.1$, 试验满足该条件为熔样重复性合格。

A.6.5 标准化样片的制备

选择被测元素含量合适、均匀、稳定的块状样作为标准化试样,或按 A.7.1 规定的步骤制成标准化样片。

注:标准化试样选择低点含量时应保证测量的计数统计误差达到不显著的水平,在选择高点时含量应大于最高浓度的 0.8 倍来制备标准化试样。

A.6.6 标准样片的制备

选用标准样品绘制校准曲线时,每个元素应具有足够的含量范围又有一定梯度。每个元素要 8 个含量点以上,独立的标准样品不少于 4 个。按 A.6.1、A.6.2 制成标准样片。标准样片制备可采用标准样品(附录 A),如无法满足分析范围要求,则添加纯试剂。建立校准曲线如标准样品具有灼烧值,配制时应进行换算。

注:标准样品具有灼烧值时,称量值见式 $w' = \frac{w}{1 - \frac{LOI}{100}}$, w 为理论称量值, w' 为实际称量值, LOI 为灼烧减量值。

A.7 X 射线荧光光谱分析

A.7.1 检出限

X 射线荧光光谱仪测定含铁尘泥样品中各组分检出限定义如下:

检出限 DL 按式(A.3)计算:

$$DL = \frac{3}{S} \sqrt{2R_b} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

- S ——待测氧化物灵敏度, CPS/%;
 - R_b ——100%基体得到的待测元素的背景计数, CP。
- 对 S 和 R_b 应采用相同的计数时间测定。

A.7.2 背景校正

采用一点法扣背景。计算式(A.4):

$$IN = IP - IB \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

- IN ——扣除背景的分析线强度, CPS;
- IP ——峰值强度, CPS;
- IB ——背景强度, CPS。

A.7.3 绘制校准曲线

A.7.3.1 初始测量标准化样片(A.6.4)。

A.7.3.2 测量标准样片(A.6.5)。

A.7.3.3 根据已知标样的含量和测量强度,按式(A.5)进行基体校正、谱线重叠干扰校正的回归计算:

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_j W_j) + \sum B_{ik} W_k \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

- W_i ——标准样品中分析元素 i 的推荐值(或未知样品中分析元素 i 基体校正后的含量);
- a, b, c ——为分析元素校准曲线常数;
- I_i ——标准样品(或未知样品)中分析元素 i 的 X 射线强度(或内标强度比);
- α_j ——元素 j 对分析元素 i 的影响系数(理论 α 系数);
- W_j ——共存元素 j 的含量;
- B_{ik} ——干扰元素 k 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数;
- W_k ——干扰元素 k 的含量(或 X 射线强度)。

标准样品分析元素 i 的推荐值经理论 α 系数校正基体效应得表观含量。分析元素的测量强度和表观含量,用式(A.2)回归计算求得校准曲线常数 a, b, c 。对有谱线重叠干扰的元素,则须进行谱线重叠干扰校正。

按式(A.6)鉴定校准曲线准确度,如果值超过要求的分析误差,须用共存校正系数。

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum (W_i - W'_i)^2}{n - k}} \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

- σ_i ——组分 i 的准确度;
- n ——用作校准曲线的熔融片数;
- k ——校准曲线常数的个数(一次线 2,二次线 3);
- W_i ——组分 i 的浓度;
- W'_i ——组分 i 从校准曲线上求得的浓度。

A.7.4 未知试样测量

A.7.4.1 标准化试样测量

通过标准化样品测量对仪器进行漂移校正。按式(A.7)和式(A.8)计算:

$$R_i = d \times R'_i + b \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

$$d = (R_{OH} - R_{OL}) / (R_H - R_L) \quad b = R_{OH} - d \times R_H \quad \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

- R_i —— i 元素的校正强度, CPS;
- R'_i —— i 元素的测量强度, CPS;
- R_{OH}/R_{OL} —— 高、低标准化样品原始测量强度, CPS;
- $R_H - R_L$ —— 高、低标准化样品测量强度, CPS;
- d —— 曲线斜率;
- b —— 曲线截距。

A.7.4.2 未知样片的测量

输入试样名称(样片)、灼烧值等,在 X 射线荧光光谱仪上进行样片的测量。

A.7.4.3 测量结果的处理

根据用校准试样制作的校准曲线,求出样品中待分析元素的含量。

A.8 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- 测试实验室名称和地址;
- 试验报告发布日期;
- 本标准的编号;
- 试样本身必要的详细说明;
- 分析结果;
- 与结果对应的编号。

本标准中没有规定的可能对分析结果产生影响的操作及测定过程中存在的任何异常现象(如必要)。

A.9 室内允许差

室内允许差见表 A.2。

表 A.2 含铁尘泥测定室内允许差

组分	测定范围/%	允许差/%
TFe	>56.0	0.8
	30.0~56.0	0.6
SiO ₂	≤1.0	0.3
	1.0~10.0	0.4
	>10.0	0.6
CaO	≤1.0	0.3
	1.0~10.0	0.5
	>10.0	0.7

表 A.2 (续)

组 分	测定范围/%	允许差/%
MgO	≤ 1.0	0.3
	1.0~10.0	0.5
	> 10.0	0.7
Al ₂ O ₃	≤ 1.0	0.3
	> 1.00	0.4
TiO ₂	≤ 1.00	0.2
	> 1.00	0.3
MnO	≤ 1.00	0.1
	1.00~5.00	0.2
	> 5.0	0.3
P ₂ O ₅	≤ 0.5	0.2
	> 0.5	0.3
ZnO	≤ 1.0	0.2
	1~5.0	0.3
	> 5.0	0.4