

# X 荧光在铜渣回收再利用过程中的应用

XRF-001

**摘要：**近年来随着国家对环保的重视，工业废弃物的处理成为重要的环保工作之一，能够将废弃物变废为宝是各企业努力的方向。在废弃物的处理回收利用过程中，X 荧光有着不可或缺的作用，可以对废弃物进行定性和定量分析，从而了解废弃物的构成，为废弃物的再利用提供指导性依据。在铜渣回收再利用过程中，我们对原料铜渣及过程产物以及产品进行了定性分析，在确认主要成分及信息后，对关注的有效成分及有害杂质元素进行了定量分析，从而有效指导了生产过程。

**关键词：**X 荧光 铜渣 铁粉 锌粉

铜渣是铜冶炼厂的废弃物，由于日积月累，大量铜渣堆积在冶炼厂附近，对环境造成严重污染。铜渣的主要成分为铁、硅、铝、锌等，其中对铁的回收可以用于钢铁冶炼，这就对铜渣的回收再利用提供了渠道。科研人员根据铜渣的性质研究了一套回收利用方案，通过一系列工艺可以将铁与硅、铝等杂质分离，从而回收其中的铁，在回收铁的过程中产生副产品氧化锌粉，废弃物为尾矿。大致过程是这样的：铜渣配石灰石、膨润土、

煤粉等，充分研磨混匀，制作成一厘米直径的小球，经烘干、高温缺氧状态下加热等过程，利用碳的还原作用将氧化铁还原成金属铁，然后将矿球粉磨利用磁选的方法将金属铁选出，此产品可以直接用于炼钢。加热过程中氧化锌挥发后在烟道里遇冷凝结成氧化锌粉，氧化锌粉可以回收利用。根据用户提供的工艺过程可以确认需要分析的试样品种有铜渣、石灰石、膨润土、煤粉、混合料、铁粉、氧化锌、尾矿等。

## 实验部分

### 1.1 仪器

1.1.1 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，铑靶 X 光管，功率 4 kW，岛津公司制造。

1.1.2 全自动压样机，型号 MP-50，使用压力 300 kN。

### 1.2 分析条件

表1 石灰石测量条件

Analyte	--Radiation--			--Separation--			--Detector--			--Gonio--		
	TG	kV	mA	F1	Slit	Att	Crystal	Det	PHA	Mode	Angle	Time
=====[ Bulk ]=====												
CaO	Rh	40	10	--	Std	Off	LiF	FPC	18-100	P	113.160	20
SiO2	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	22- 82	P	108.880	20
MgO	Rh	40	70	--	Std	Off	TAP	FPC	16- 80	P- 1BG	45.170	20
Al2O3	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	22- 84	P- 1BG	144.580	20
Fe2O3	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 90	P- 1BG	57.500	20

表2 锌粉测量条件

Analyte	--Radiation--			--Separation--			--Detector--			--Gonio--		
	TG	kV	mA	F1	Slit	Att	Crystal	Det	PHA	Mode	Angle	Time
=====[ Bulk ]=====												
Pb	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 88	P	28.220	10
As	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	24- 84	P- 1BG	30.430	10
Fe	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	24- 88	P- 1BG	57.500	10
S	Rh	40	70	--	Std	Off	Ge	FPC	24- 80	P- 1BG	110.670	10
SiO2	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	24- 84	P- 1BG	108.880	20
Al2O3	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	26- 76	P- 1BG	144.580	20
Ca	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	FPC	24- 68	P- 1BG	113.200	20
Zn	Rh	40	30	--	Std	Off	LiF	SC	16- 94	P	37.500	20

表3 铜渣测量条件

Analyte	--Radiation--			--Separation--			--Detector--			--Gonio--		
	TG	kV	mA	F1	Slit	Att	Crystal	Det	PHA	Mode	Angle	Time
=====[ Bulk ]=====												
Fe	Rh	40	30	--	Std	Off	LiF	SC	16- 94	P	51.730	10
Cu	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 92	P- 1BG	45.000	20
CaO	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	FPC	24- 76	P- 1BG	113.180	10
MgO	Rh	40	70	--	Std	Off	TAP	FPC	22- 80	P- 1BG	45.170	20
SiO2	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	16- 76	P	108.880	10
Al2O3	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	22- 80	P- 1BG	144.580	10
Pb	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 88	P- 1BG	28.220	10
Zn	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	16- 90	P- 1BG	41.770	10
S	Rh	40	70	--	Std	Off	Ge	FPC	20- 78	P- 1BG	110.670	20
P	Rh	40	70	--	Std	Off	Ge	FPC	18- 80	P- 1BG	141.030	20
K2O	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	FPC	26- 72	P- 1BG	136.780	10
Na2O	Rh	40	70	--	Std	Off	TAP	FPC	22- 82	P- 1BG	55.080	20
As	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	16- 86	P- 1BG	30.430	10

表4 铁粉测量条件

Analyte	--Radiation--			--Separation--			--Detector--			--Gonio--		
	TG	kV	mA	F1	Slit	Att	Crystal	Det	PHA	Mode	Angle	Time
=====[ Bulk ]=====												
Fe	Rh	40	30	--	Std	Off	LiF	SC	16- 94	P	51.730	10
Cu	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 92	P- 1BG	45.000	20
CaO	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	FPC	24- 76	P- 1BG	113.180	10
MgO	Rh	40	70	--	Std	Off	TAP	FPC	22- 80	P- 1BG	45.170	20
SiO2	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	16- 76	P	108.880	10
Al2O3	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	22- 80	P- 1BG	144.580	10
Pb	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 88	P- 1BG	28.220	10
Zn	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	16- 90	P- 1BG	41.770	10
S	Rh	40	70	--	Std	Off	Ge	FPC	20- 78	P- 1BG	110.670	20
P	Rh	40	70	--	Std	Off	Ge	FPC	18- 80	P- 1BG	141.030	20
K2O	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	FPC	26- 72	P- 1BG	136.780	10
Na2O	Rh	40	70	--	Std	Off	TAP	FPC	22- 82	P- 1BG	55.080	20
As	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	16- 86	P- 1BG	30.430	10

表5 尾矿测量条件

Analyte	--Radiation--			--Separation--			--Detector--			--Gonio--		
	TG	kV	mA	F1	Slit	Att	Crystal	Det	PHA	Mode	Angle	Time
=====[ Bulk ]=====												
Fe	Rh	40	30	--	Std	Off	LiF	SC	16- 94	P	51.730	10
Cu	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 92	P- 1BG	45.000	20
CaO	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	FPC	24- 76	P- 1BG	113.180	10
MgO	Rh	40	70	--	Std	Off	TAP	FPC	22- 80	P- 1BG	45.170	20
SiO2	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	16- 76	P	108.880	10
Al2O3	Rh	40	70	--	Std	Off	PET	FPC	22- 80	P- 1BG	144.580	10
Pb	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	20- 88	P- 1BG	28.220	10
Zn	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	16- 90	P- 1BG	41.770	10
S	Rh	40	70	--	Std	Off	Ge	FPC	20- 78	P- 1BG	110.670	20
P	Rh	40	70	--	Std	Off	Ge	FPC	18- 80	P- 1BG	141.030	20
K2O	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	FPC	26- 72	P- 1BG	136.780	10
Na2O	Rh	40	70	--	Std	Off	TAP	FPC	22- 82	P- 1BG	55.080	20
As	Rh	40	70	--	Std	Off	LiF	SC	16- 86	P- 1BG	30.430	10

### 1.3 样品制备

将一定量的样品填入塑料环内，用设定好的程序压制成型即可。压样需要的试样量与试样品种有关，通常不需要称量，试样压实填平即可。

### 1.4 测量

按 1.3 节制备样品，用选定的仪器测试条件进行测定。

## ■ 结果讨论

### 2.1 确认测定元素的设定

根据定性分析结果及工艺需要设定测量元素，具体内容见下表：

表6 样品测量元素

样品名称	测定元素
石灰石	CaO、SiO <sub>2</sub> 、MgO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
锌粉	Zn、Pb、Fe、S、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、As
铜渣	Fe、Cu、CaO、MgO、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Pb、Zn、S、P、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、As
铁粉	Fe、Cu、CaO、MgO、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Pb、Zn、S、P、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、As
尾矿	Fe、Cu、CaO、MgO、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Pb、Zn、S、P、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、As

### 2.2 标样的选择

采用少量国家标样结合企业自制控样，主量元素以控样为主导，这样更能体现基体的一致性。

### 2.3 压样方法

除锌粉外都可以直接压样。锌粉需要预处理一下，处理方法是先用少量水将样品润湿，然后再烘干，这样可以增加锌粉密度，有利于压样成型。

### 2.4 曲线及数学校正 (只列举一部分)

锌对铅有严重吸收效应，必须采用共存元素校正，采用 L-T 校正方法，校正方程为：

$W_i = X_i(1 + d_{ij}W_j + \dots) - (l_jW_j + \dots)$ ，其中  $j \neq i$ 。

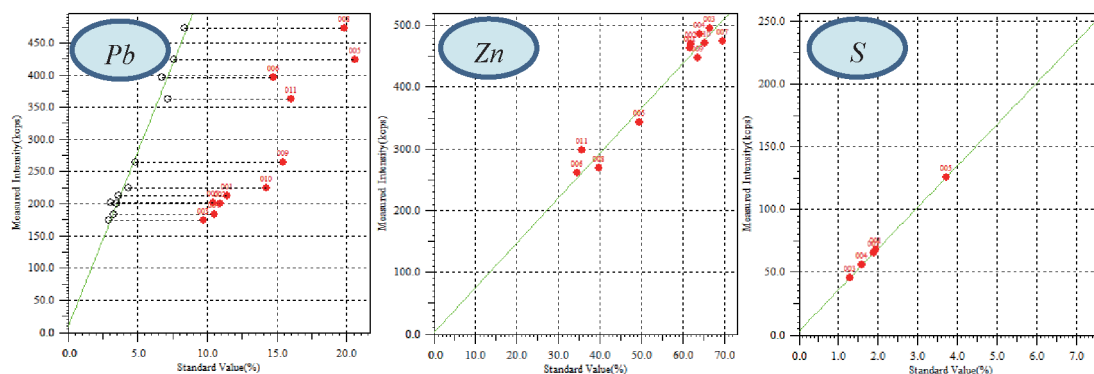


图1 锌粉中主元素工作曲线

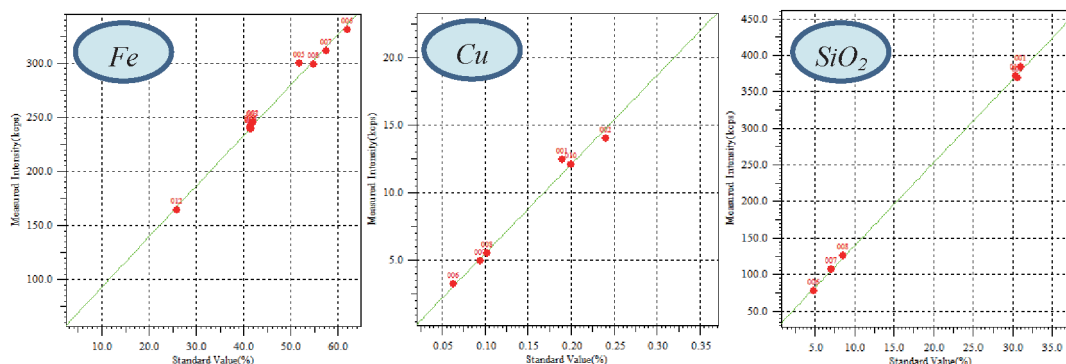


图2 铜渣工作曲线

### 2.5 线性评价

采用粉末压片法测定样品时，受到试样矿物结构和粒度的影响，曲线线性会受到严重影响，这是正常现象。锌粉中铅受到锌的吸收影响，需要用锌做共存校正，除此之外，均不做共存元素校正。此方法仅用于生产过程控制，准确度可以满足用户需求。

### 2.6 精密度实验

对锌粉和铜渣进行了精密度实验，分别选取一个样品连续测定 10 次，各元素精度列于下表，数据表明仪器精密度良好。

表7 锌粉精密度结果

样品编号	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb	Zn	S	As
1026-1	0.18	0.47	0.076	11.43	61.56	1.93	1.06
1026-2	0.19	0.45	0.072	11.35	61.5	1.91	1.02
1026-3	0.17	0.46	0.068	11.4	61.57	1.9	1.04
1026-4	0.18	0.44	0.079	11.42	61.65	1.94	1.09
1026-5	0.17	0.48	0.067	11.41	61.61	1.92	1.05
1026-6	0.19	0.47	0.066	11.39	61.59	1.89	1.07
1026-7	0.18	0.45	0.074	11.37	61.63	1.92	1.03
1026-8	0.17	0.46	0.075	11.44	61.55	1.93	1.04
1026-9	0.18	0.45	0.068	11.38	61.57	1.91	1.01
1026-10	0.17	0.43	0.065	11.41	61.6	1.93	1.06
Average	0.18	0.46	0.07	11.40	61.58	1.92	1.05
Std.Dev.	0.0079	0.0151	0.0048	0.0279	0.0430	0.0155	0.0241
C.V.(%)	4.43	3.30	6.80	0.24	0.07	0.81	2.30

表8 铜渣精密度结果

样品编号	Fe	Cu	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb	Zn	S
170215-1	41.43	0.20	2.25	1.17	30.44	0.70	2.42	0.22	0.28
170215-2	41.45	0.18	2.23	1.16	30.38	0.69	2.42	0.21	0.27
170215-3	41.38	0.20	2.26	1.15	30.43	0.68	2.41	0.22	0.26
170215-4	41.36	0.19	2.24	1.18	30.46	0.71	2.43	0.23	0.28
170215-6	41.49	0.20	2.24	1.15	30.35	0.70	2.40	0.21	0.27
170215-7	41.33	0.20	2.22	1.17	30.37	0.69	2.44	0.23	0.28
170215-8	41.40	0.19	2.26	1.18	30.41	0.67	2.45	0.22	0.27
170215-9	41.39	0.18	2.24	1.20	30.42	0.66	2.43	0.22	0.26
170215-10	41.35	0.19	2.25	1.18	30.39	0.68	2.42	0.21	0.28
Average	41.40	0.19	2.24	1.17	27.71	0.69	2.42	0.22	0.27
Std.Dev.	0.0484	0.0079	0.0126	0.0164	8.5242	0.0183	0.0143	0.0074	0.0079
C.V.(%)	0.12	4.11	0.56	1.40	30.76	2.65	0.59	3.37	2.90

## 2.7 数据比对

选取试样与化学分析方法进行比对,个别元素分析结果存在较大偏差,主要是因为试样矿物结构不同造成的影响,用于生产工艺控制,用户对测定结果满意。

表9 荧光与化学数据对照

试样	方法	Fe	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb	Zn	S	As
铜渣 1	荧光	41.21	2.14	1.18	30.19	2.73	0.68	2.20	0.21	0.29
	化学	41.62	2.27	1.26	30.63	2.58	0.70	2.12	0.22	0.28
铜渣 2	荧光	41.53	2.11	1.21	31.45	2.99	0.55	1.85	0.21	0.28
	化学	41.34	1.89	1.22	31.30	2.92	0.51	1.96	0.24	0.27
铜渣 3	荧光	41.26	2.25	1.18	30.40	2.67	0.68	2.21	0.20	0.28
	化学	41.43	2.16	1.17	30.44	2.55	0.7	2.10	0.22	0.28
锌粉 1	荧光	0.25	--	--	0.43	0.044	10.32	66.43	1.60	0.85
	化学	0.26	--	--	0.51	0.045	10.48	64.13	1.59	0.83
锌粉 2	荧光	0.29	--	--	0.56	0.11	11.03	62.47	1.88	1.57
	化学	0.19	--	--	0.51	0.070	10.93	61.97	1.89	1.57
锌粉 3	荧光	0.23	--	--	0.46	0.042	10.03	65.84	1.28	0.70
	化学	0.22	--	--	0.49	0.070	9.70	66.32	1.30	0.72

## ■ 结论

固体废弃物的范围很宽，铜渣只是固废矿渣中的一种，目前固废处理方法正在逐步完善中。X 荧光光谱法作为一种快速检测手段，可以在处理工艺中对有效及有害成分进行检测，合理指导生产工艺。X 荧光在固废行业的分析应用也在逐步完善过程中，玻璃熔片法可以获得更好的分析结果准确度，但应用成本会升高很多，目前，用户尚未采用。