

Thiết bị phân tích nhanh thành phần hóa trong công nghệ sản xuất xi măng

NGUYỄN THANH TÙY, KHUÔNG THANH TUẤN, VŨ TRUNG TÂN, VÕ THỊ ANH

Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân

Sau hơn 2 năm thực hiện, đề tài “Xây dựng các quy trình phân tích và chế tạo thiết bị phân tích nhanh thành phần hoá để điều khiển các quá trình công nghệ trong sản xuất xi măng” đã mang lại những kết quả khả quan, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn lớn đối với các nhà máy sản xuất xi măng (SXXM) của Việt Nam. Đề tài đã chế tạo thành công thiết bị phân tích nhanh nhiều nguyên tố, trong đó có 4 nguyên tố chính là Ca, Fe, Si và Al trong các đối tượng đo như đá vôi, đất sét, nguyên liệu điều chỉnh sắt, nguyên liệu điều chỉnh silic, bột liệu sau nghiền, clanhke, xi măng phục vụ công nghệ SXXM, đồng thời xây dựng được các quy trình phân tích ứng với từng loại đối tượng trên.

Từ khoá: phân tích nhanh, thành phần hoá, quá trình công nghệ, sản xuất xi măng.

FAST ANALYSIS EQUIPMENT OF CHEMICAL COMPOSITION IN CEMENT PRODUCTION TECHNOLOGY

Summary

After more than two years of implementation, the Subject “Building analysis procedures and manufacturing fast analysis equipment of chemical composition to control technological processes in cement production” has brought numerous positive results which are scientifically meaningful and practical for cement factories in Vietnam. Through the Subject, the fast analysis equipment has been successfully manufactured for analyzing a lot of elements, including four main elements of Ca, Fe, Si, and Al in such objects as limestone, clay, additive for iron and silicium adjustment, after-grinding material, clinker, and cement in order to serve the cement production technology, as well as to build the analysis procedures for each kind of the above objects.

Key word: fast analysis, chemical composition, technological processes, cement production.

Mở đầu

Các thiết bị phân tích nguyên tố, trong đó có 4 nguyên tố Al, Si, Ca và Fe được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp như xi măng, hoá dầu, phân bón, công nghiệp thực phẩm, luyện kim và môi trường... Có thể nêu ra một số kỹ thuật hạt nhân tiêu biểu như: phân tích kích hoạt nơtron dụng cụ (INAA), phân tích kích hoạt nơtron hoá bức xạ (RNAA), phân tích gamma tức thời (PGAA), phương pháp huỳnh quang tia X phân tách theo bước sóng (WDXRF), phương pháp huỳnh quang tia X phân tách theo năng lượng (EDXRF)... Trong đó, EDXRF là một trong những phương pháp phổ biến, có những ưu điểm cơ bản đáp ứng được các yêu cầu của các nhà máy SXXM công suất vừa và nhỏ như: phân tích nhanh, chính xác, độ tin cậy khá cao, vận hành thiết bị tương đối đơn giản, giá thành khá rẻ [2, 3, 5, 7].

Các thiết bị này chủ yếu do các nước phát triển chế tạo khá hoàn chỉnh, sử dụng các thuật toán và kỹ thuật cao kết hợp với các linh kiện đắt tiền. Việc phân tích hàm lượng các nguyên tố nhẹ rất khó khăn, do vậy hầu hết các hãng đều có bí quyết riêng và thiết bị có giá rất cao, khoảng vài chục đến vài trăm ngàn đô la Mỹ, do đó các thiết bị này chỉ được sử dụng trong các nhà máy SXXM quy mô lớn. Hiện nay, Trung Quốc cũng đã nghiên cứu chế tạo được thiết bị phân tích nhanh 4 thành phần ôxít CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 và Al_2O_3 trong SXXM với giá thành thấp, khoảng 30 ngàn đô la Mỹ. Thiết bị này đã xuất hiện ở một vài nhà máy SXXM nhưng hoạt động chưa hiệu quả do thủ tục xây dựng đường chuẩn và sử dụng phức tạp.

Để đáp ứng nhu cầu của ngành công nghiệp xi măng và thực hiện chủ trương nội địa hoá các thiết bị trong nước, Đề án Phát triển ứng dụng bức xạ và đồng vị phóng xạ trong công nghiệp đến năm 2020 đã được Chính phủ giao cho Bộ Công thương chủ trì, nghiên cứu triển

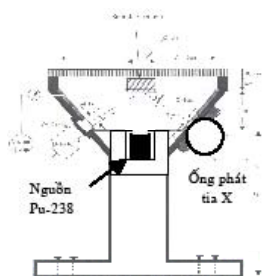
khai các vấn đề liên quan đến kỹ thuật hạt nhân vào các ngành công nghiệp của Việt Nam. Trong khuôn khổ của Đề án, Bộ Công thương đã giao cho Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân (Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam) thực hiện đề tài “Xây dựng các quy trình phân tích và chế tạo thiết bị phân tích nhanh thành phần hoá để điều khiển các quá trình công nghệ trong sản xuất xi măng” theo hợp đồng số: 05/HĐ-ĐT2010/ĐVPX, ngày 13.4.2011 [1].

Bài báo giới thiệu việc chế tạo thiết bị phân tích nhanh thành phần hóa với việc xác định chính xác hàm lượng của 4 ôxit chính là CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 và Al_2O_3 trong các đối tượng tham gia quá trình công nghệ SXSM gồm đá vôi, đất sét, quặng sắt, cát, bột liệu sau nghiền, clanhke và xi măng. Đây là thiết bị rất quan trọng tham gia vào quá trình điều khiển công nghệ trong SXSM.

Chế tạo thiết bị

Nguyên lý hoạt động của thiết bị

Kiểm soát chất lượng trong SXSM là vấn đề quan trọng quyết định đến chất lượng xi măng. Để đáp ứng được yêu cầu của việc kiểm soát chất lượng có hiệu quả, tin cậy, cần phải có thiết bị phân tích nhanh hàm lượng 4 ôxit CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 và Al_2O_3 theo nguyên lý huỳnh quang tia X. Các nghiên cứu vật lý và lựa chọn phương pháp chế tạo hệ phổ kế dựa trên việc sử dụng nguồn phát bức xạ là nguồn đồng vị ^{238}Pu kết hợp sử dụng ống phát tia X và đầu thu bán dẫn Si loại XR100SDD [4, 8, 10, 11]. Cấu hình buồng đo mẫu (hình 1) tương thích với nguồn phát bức xạ, vị trí đặt mẫu đo và đầu thu tín hiệu; các bo mạch điện tử (tiền khuếch đại, khuếch đại, biến đổi ADC, nguồn nuôi cao áp và thấp áp được chế tạo phù hợp với đầu thu và xử lý tín hiệu cho mục đích phân tích phổ; thiết kế và viết phần mềm cho các chức năng: thu phổ, biểu diễn phổ, xử lý phổ, ổn định phổ, xử lý số liệu, xây dựng đường chuẩn khá thân thiện với người sử dụng. Thiết bị chế tạo được thể hiện trên hình 2.



Hình 1: thiết kế cơ khí buồng đo mẫu



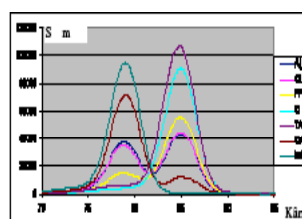
Hình 2: máy phân tích 4 nguyên tố, sản phẩm của đề tài đang hoạt động

Chuẩn thiết bị

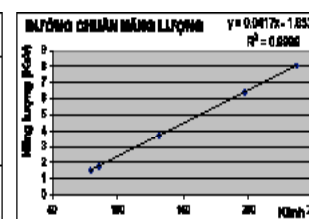
Sử dụng bộ mẫu chuẩn có các thông số trong bảng 1 để xác định độ phân giải của đầu thu với hai đỉnh Al và Si (hình 3), xác định vị trí kênh và để chuẩn năng lượng (hình 4). Phổ thu khi phân tích mẫu xác định hàm lượng ôxit (hình 5). Hình 6 là đồ thị đường chuẩn hàm lượng của 4 ôxit trong một đối tượng đo (mỗi đối tượng đo có một đường chuẩn như vậy).

Bảng 1: thông số các mẫu chuẩn xác định độ nhạy của thiết bị

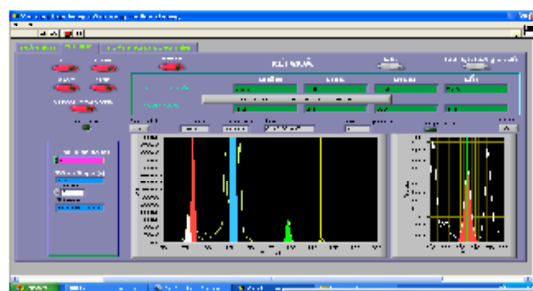
Mẫu	Si	Al	Mẫu	Si	Al
QA1	50%	50%	QA2 (Al > 7Si)	1,0119 g	7,0638 g
CL	45,19%	37,89%	Mẫu Q	99,35%	
FF	72,36%	14,82%	TA	99,35%	
Bột nhôm	0,5902 g	7,2803 g			



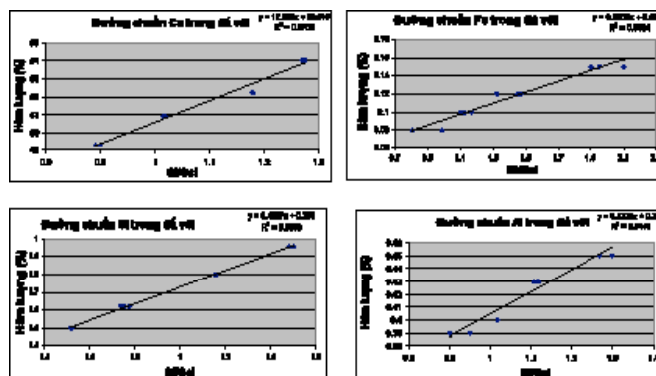
Hình 3: độ phân giải của đầu thu với hai đỉnh nhôm và silic



Hình 4: đồ thị đường chuẩn năng lượng của máy phân tích



Hình 5: phổ thu khi phân tích mẫu bột liệu



Hình 6: đường chuẩn tính hàm lượng 4 ôxit trong đá vôi

Biện pháp loại trừ ảnh hưởng hiệu ứng nhiễu xạ tia X

Trong phân tích huỳnh quang tia X, yếu tố khó nhất để hệ đo đạt chất lượng cao là khắc phục được ảnh hưởng của hiệu ứng nhiễu xạ tia X - hiện tượng xảy ra đồng thời khi sử dụng năng lượng tia X (nguồn kích) để chiếu mẫu. Khi bị chiếu, nguyên tố có năng lượng cao bị kích thích sẽ phát năng lượng tia X đặc trưng, năng lượng này sẽ kích thích nguyên tố có năng lượng thấp hơn. Sau đây là 2 biện pháp để tăng cường chất lượng cho hệ đo:

Sử dụng một đường chuẩn riêng biệt cho một đối tượng đo: mỗi đối tượng đo đều có những dải khá hẹp (bảng 2) về hàm lượng 4 ôxit trong thành phần mẫu đo, nên sự ảnh hưởng bởi nhiễu xạ tia X (còn gọi là sự ảnh hưởng bởi kích thích tăng cường) của từng nguyên tố được coi là giống nhau trong dải hẹp đó. Do đó, mỗi loại đối tượng đo phải có một đường chuẩn hàm lượng của 4 ôxit. Bảng 2 là thông tin về dải hàm lượng của các ôxit trong từng đối tượng đo.

Bảng 2: dải hàm lượng các ôxit làm đường chuẩn tại Công ty Kiện Khê

TT	Đối tượng	Dải hàm lượng làm đường chuẩn (%)			
		CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	Bột liệu	37,5-42,5	2,3-2,9	9,0-13,5	3,2-4,8
2	Đá vôi	49-55	0,08-1,8	0,4-1	3,2-4,8
3	Đất sét	1,5-4	1-8	55-85	8-20
4	Quặng sắt	1,82-1,98	41-45	19-26	12-19
5	XM-CLK	58-65	3,5-7,5	18,5-21	4-6,5

Mỗi đối tượng đo sử dụng chung một mẫu chuẩn cứng: mẫu chuẩn này có thành phần nằm trong dải thành phần của mỗi ôxit trong đối tượng đo. Việc phát xạ gây ra sự kích thích tăng cường đối với mẫu đo cũng có thể coi như giống với việc phát xạ gây ra sự kích thích tăng cường đối với mẫu chuẩn cứng, nên nếu đem so sánh thì có thể loại trừ được ảnh hưởng của hiệu ứng tăng cường. Do đó, khi đo phân tích mẫu phải được so sánh 'tức thời' với việc đo phân tích mẫu chuẩn cứng.

Quy trình phân tích mẫu

Phép phân tích phổ được tiến hành theo các bước chính sau [6, 9]: thu số liệu từ ADC và vẽ phổ; xác định các điểm neo (Anchor points) là các điểm cực tiểu của phổ; nội suy Spline theo đa thức bậc cao (hiện đang sử dụng đa thức bậc 3) và xác định

đường phổ; trừ phổ (lấy đường phổ thu được trừ đi đường phổ); loại các đỉnh thuộc các nguyên tố không có trong thực tế và không nằm trong mục đích phân tích ở bài toán này. Sau khi thu được các đỉnh tia X đặc trưng cho 4 nguyên tố, tô màu, tính ra tốc độ đếm và hàm lượng của chúng dựa vào đường chuẩn. Thuật toán làm khớp được tiến hành bằng cách làm khớp số đếm ở đỉnh tia X đặc trưng của Al, Si, Ca và Fe theo phân bố Gauss:

$$SD(k) = A.e^{\frac{-(k-b)(k-b)}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

Trong đó: SD(k) là số đếm tại kênh k; A là độ cao của phân bố; k là số kênh; b là kênh trung tâm của phân bố; σ là độ rộng của phân bố. Sau khi làm khớp theo phân bố Gauss ta sẽ thu được diện tích S (tức là tổng số đếm) của đỉnh tia X đặc trưng như sau:

$$S = A.\sigma.\sqrt{2\pi} \quad (2)$$

Diện tích S này sẽ được đưa vào công thức (4) để tính ra hàm lượng của 4 ôxit Al₂O₃, SiO₂, CaO và Fe₂O₃. Quá trình làm khớp sẽ cho các chỉ số A_i, b_i và σ_i (i = 1, 2, 3, 4), từ đó tính được diện tích đỉnh tia X đặc trưng của S₁(Al), S₂(Si), S₃(Ca) và S₄(Fe) như sau:

$$S_i = A_i.\sigma_i.\sqrt{2\pi} \quad (3)$$

Chương trình sẽ lưu lại phổ dưới dạng một file số liệu, sau đó sẽ phân tích file số liệu vừa thu để đưa ra tốc độ đếm tại các đỉnh tia X đặc trưng của Al, Si, Ca và Fe tương ứng (ký hiệu các tốc độ đếm này là S_i, i = 1 đến 4). Tiếp theo, đọc file các số liệu tương ứng các nguyên tố về tốc độ đếm của mẫu cứng (Sc_i) và các hệ số C_i và d_i của đường chuẩn, tính toán ra hàm lượng % của các ôxit theo công thức (4) và đưa giá trị các hàm lượng này ra màn hình.

$$\text{Hàm lượng} = \frac{S_i}{S_{ci}} C_i - d_i \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (4)$$

Đánh giá thiết bị

Đánh giá giới hạn phát hiện của máy [12]

Công thức lý thuyết tổng quát tính giới hạn phát hiện (độ nhạy):

$$LOD = b + 3S_{r,x} \quad (5)$$

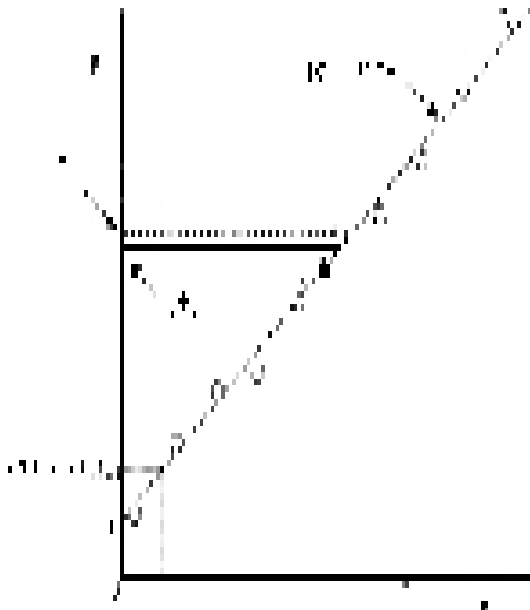
Trong đó:

- b là hệ số của đường hồi quy tuyến tính $Y = a.X + b$ (6)

- $S_{y/x}$ là độ lệch chuẩn của đường hồi quy trên, được tính theo công thức:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - Y_i^{HQ})^2}{n-2}} \quad (7)$$

Với Y_i và Y_i^{HQ} là giá trị thực nghiệm và hồi quy tương ứng; n là số điểm hồi quy. Hình 7 là đồ thị độ nhạy của đường hồi quy tính theo công thức (6).



Hình 7: đồ thị độ nhạy của đường hồi quy tính theo công thức (6)

Để đánh giá được khả năng của thiết bị trong việc nhận dạng nguyên tố và xác định hàm lượng ôxít của nguyên tố đó trong các đối tượng đo, cần xác định giới hạn phát hiện của đường chuẩn nào mà có dải hàm lượng thấp nhất trong các dải hàm lượng cùng loại của các đường chuẩn. Áp dụng các công thức (7), (6) và (5) để tính được giới hạn phát hiện của các đường chuẩn: CaO trong đất sét; Fe_2O_3 , Al_2O_3 và SiO_2 trong đá vôi. Các thông số về đường chuẩn và độ nhạy được thể hiện trong bảng 3.

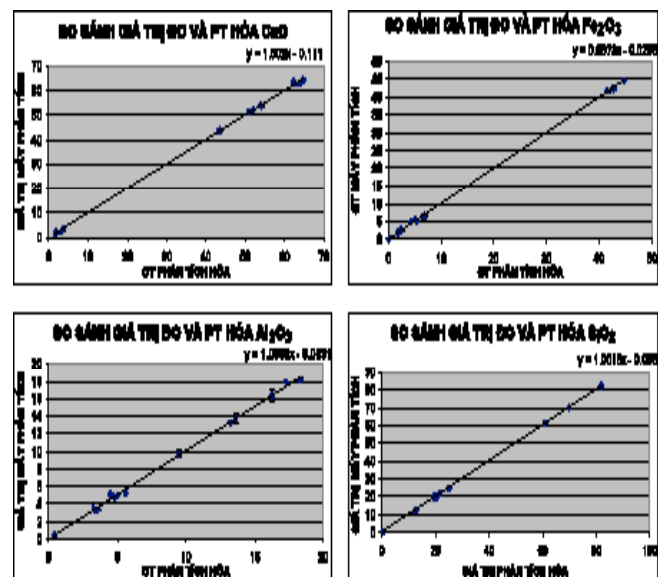
Bảng 3: các thông số về đường chuẩn xác định hàm lượng ôxít và độ nhạy

	Phương trình đường chuẩn	R bình phương	Độ nhạy (%)
CaO đất sét	$0,013.X - 0,346$	0,8900	0,09
Al_2O_3 đá vôi	$0,1725.X + 0,233$	0,9449	0,25
SiO_2 đá vôi	$0,4687.X + 0,261$	0,9986	0,28
Fe_2O_3 đá vôi	$0,06.X + 0,03$	0,9991	0,05

Từ số liệu của bảng 2 và bảng 3 cho thấy, hàm lượng CaO có trong các đối tượng đo, thấp nhất là trong thành phần đất sét; hàm lượng của Al_2O_3 , SiO_2 và Fe_2O_3 thấp nhất là có trong đá vôi. Với đường chuẩn xác định hàm lượng CaO trong đất sét, khả năng phát hiện nguyên tố Ca và cho kết quả tính hàm lượng tin cậy khi có trên 0,09% CaO trong đất sét. Tương tự, khả năng phát hiện các nguyên tố Al, Si và Fe có trong đá vôi và cho kết quả tin cậy khi tính hàm lượng ôxít của chúng theo đường chuẩn đã xây dựng thì độ nhạy tối thiểu của 3 ôxít Al_2O_3 , SiO_2 và Fe_2O_3 lần lượt là 0,25%, 0,28% và 0,05%.

Đánh giá kết quả phân tích

Kết quả đo thực nghiệm tại Nhà máy xi măng Kien Khê [1] chứng tỏ thiết bị đã đạt được các mục tiêu đề ra, với 69 giá trị đo máy phân tích mẫu của 6 đối tượng đo (bột liệu, đá vôi, đất sét, quặng sắt, clanhke và xi măng) được so sánh với giá trị phân tích hóa. Kết quả so sánh được thể hiện trên hình 8.



Hình 8: đồ thị so sánh giá trị máy phân tích với giá trị phân tích hóa

Đánh giá an toàn bức xạ

Khi máy làm việc, tại các điểm xung quanh máy, phòng làm việc đều cho kết quả đo liều thấp như phòng môi trường. Có thể khẳng định, thiết bị đã đảm bảo an toàn bức xạ.

Kết luận

Việc nghiên cứu chế tạo thành công thiết bị phân tích nhanh thành phần hóa và xây dựng được các quy trình phân tích phục vụ các quá trình công nghệ trong SXXM không chỉ có ý nghĩa khoa học mà còn có ý nghĩa thực tế lớn. Thiết bị chế tạo có một số đặc trưng kỹ thuật chính sau:

- Phân tích nhanh và chính xác hàm lượng của 4 ôxit chính CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 và SiO_2 trong các loại đối tượng tham gia công nghệ SXXM như đá vôi, đất sét, quặng sắt, hỗn hợp nguyên liệu (bột liệu sau nghiền), clanhke và xi măng - một trong những yêu cầu quan trọng nhất để điều khiển quy trình SXXM. Ngoài ra, tốc độ phân tích nhanh, thời gian đo mẫu 200-400 s cũng góp phần tăng cường kiểm soát chất lượng trong quá trình công nghệ.

- Máy được lắp ống phát tia X truyền qua anode Rh kết hợp với nguồn đồng vị phóng xạ Pu-238; đầu thu là loại bán dẫn được chế tạo theo công nghệ khuếch tán silic (Silicon Drift Detector - SDD) và tự làm lạnh theo hiệu ứng Peltier.

- Khi thu phổ phân tích mẫu, áp suất chân không là 10^{-2} mmHg.

- Thời gian đo thông thường 200 s.

- Lựa chọn chế độ đo mẫu hoặc đọc file số liệu theo loại đối tượng đo.

- Mỗi đối tượng đo đã được xây dựng một đường chuẩn. Đường chuẩn này có thể được cập nhật cho phù hợp với công nghệ SXXM tại cơ sở sử dụng.

Thiết bị phân tích nhanh đã thành công trong việc phân tích 4 thành phần ôxit CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 và Al_2O_3 phục vụ quá trình điều khiển công nghệ SXXM. Nếu tiếp tục được nghiên cứu hoàn thiện, thiết bị này còn có thể nhận dạng và phân tích được thêm các ôxit của các nguyên tố khác như Mg, S, P, K... Thiết bị cũng có thể được phát triển để phân tích hàm lượng nguyên tố hoặc ôxit của nó trong

các lĩnh vực khác như khai khoáng, luyện kim, hóa dầu và môi trường... ■

Tài liệu tham khảo

Tiếng Việt

[1] Báo cáo tổng hợp kết quả đề tài cấp nhà nước - Bộ Công thương năm 2013, mã số 05/HĐ-ĐT 2010/ĐVPX “Xây dựng các quy trình phân tích và chế tạo thiết bị phân tích nhanh thành phần hoá để điều khiển các quá trình công nghệ trong SXXM”.

[2] “Nghiên cứu chế tạo thiết bị phân tích nhanh 4 thành phần chính CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 và Al_2O_3 trong bột liệu xi măng”, Tuyển tập báo cáo khoa học Hội nghị toàn quốc lần thứ VI KH&CN hạt nhân 2007.

[3] Báo cáo kết quả đề tài cấp bộ - Bộ Xây dựng năm 2004, mã số RDN 03-04 “Nghiên cứu chế tạo thiết bị phân tích nhanh 4 ôxit chính CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 và Al_2O_3 trong bột liệu xi măng”, Bộ Xây dựng 2006.

[4] “Nghiên cứu chế tạo phổ kế huỳnh quang tia X sử dụng đèn phát tia X làm nguồn kích thích mẫu và ứng dụng”, Lê Quang Huy, luận án tiến sỹ khoa học vật liệu, Hà Nội 2004.

Tiếng Anh

[5] UCHIDA K., TOMINAGA H. and IMAMURA H. (1996). Light elements simultaneous analyser by the X-ray emission method using alpha- and X-ray sources, for cement raw mix control. Radioisotope Instruments in industry and geophysics, IAEA, Vienna, 1, 113-126.

[6] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery, Numerical recipes in Fortran, The Art of Scientific Computing, Second Edition, Cambridge University press in 2000, page 678-683.

[7] Paul Horowitz, Winfield Hill (1989), The ART of electronics, Cambridge University, United States of America.

[8] Glenn F. Knoll. Radiation detection and measurement.

[9] The Jordan valley, EDGE an XRF technical bulletin from Jordan Valley, www.jordanvalley-apd.com.

[10] www.amptek.com/drift.html/Operating manual XR-100SDD XRAY detector system.

[11] www.oxford.instrument.us.

[12] www.chem.utoronto.ca/coursenotes/analsci/StatsTutorial/LimDetect.html.