

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99812020.0

[43] 公开日 2001 年 12 月 26 日

[11] 公开号 CN 1328639A

[22] 申请日 1999.9.16 [21] 申请号 99812020.0

[30] 优先权

[32] 1998.9.17 [33] US [31] 09/156,078

[86] 国际申请 PCT/US99/20867 1999.9.16

[87] 国际公布 WO00/16078 英 2000.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.12

[71] 申请人 程序控制公司

地址 美国特拉华

[72] 发明人 梅尔文·J·劳里拉

克劳斯·C·巴奇曼

阿伯特·P·克莱恩

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

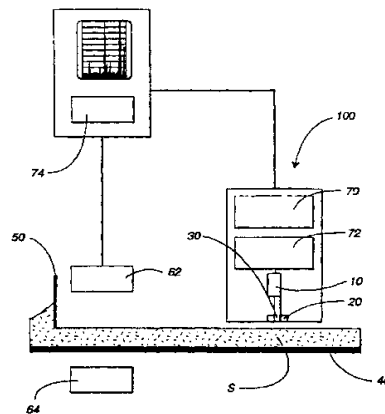
代理人 李德山

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 5 页

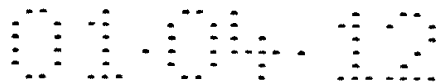
[54] 发明名称 X-射线荧光元素分析器

[57] 摘要

通过应用低能 X-射线辐射试样流并测量所发射的特征 X-射线荧光 来在线测量煤和矿石的组分的装置。该装置包括以特定几何结构安装的一个或多个硅检测器(10)和一个或多个 X-射线发生器(20)。从采样系统中获得有代表性的试样流。应用犁形器具或流槽将试样输送到分析器中以便用于分析器的均匀探测区。从每个峰值的计数率的线性关系中得出校正曲线,从校正曲线中计算试样的元素分析(在周期表中的铝至银)。从函数 f(在入射辐射反向散射的所测量的灰分中的主要元素)中确定煤的灰分。通过测量通过试样的微波束的衰减来测定湿度。

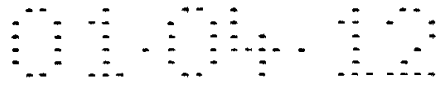


ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种对试样进行在线元素分析的装置，包括：
接收试样的在线采样装置；
至少一个 X-射线源；以及
用于从所说的试样中检测 X-射线荧光并响应于所说的 X-射线荧光产生信号的至少一个 X-射线荧光检测器，其中所说的至少一个 X-射线源和所说的至少一个 X-射线荧光检测器都以这样的几何结构安装：使 X-射线检测和灵敏度最大。
2. 如权利要求 1 所述的装置，其中所说的至少一个 X-射线荧光检测器安装在所说的试样的 2 英寸内。
3. 如权利要求 1 所述的装置，其中所说的至少一个 X-射线源的特征在于发射轴，其中所说的至少一个 X-射线荧光检测器的特征在于检测轴，以及其中所说的发射轴和检测轴都对准在试样表面法线的 30 度范围内。
4. 如权利要求 3 所述的装置，其中所说的 X-射线发射轴和所说的检测轴彼此相互平行并垂直于试样表面。
5. 如权利要求 1 所述的装置，其中所说的至少一个 X-射线源和所说的至少一个 X-射线荧光检测器都呈反向散射几何结构设置。
6. 如权利要求 1 所述的装置，进一步包括在试样和 X-射线检测器之间设置的薄窗（0.002-0.010 英寸）。
7. 如权利要求 6 所述的装置，其中所说的薄窗包括涂覆有树脂或丙烯酸（acrylic）的聚合体芯。
8. 如权利要求 1 所述的装置，其中进一步包括保持均匀的试样表面的整形装置。
9. 如权利要求 8 所述的装置，其中所说的整形装置包括犁形器具（plow）或流槽（flow cell）。
10. 如权利要求 8 所述的装置，进一步包括控制所说的采样装置以提供均匀的试样分布的装置。



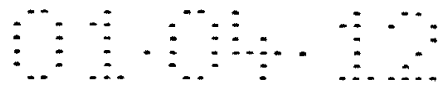
11. 如权利要求 1 所述的装置，进一步包括检测存在足够的试样材料的装置。

12. 如权利要求 11 所述的装置，其中所说的检测存在足够的试样材料的装置包括在透射几何结构中所设置的微波、X-射线或 γ 射线传感器。

13. 如权利要求 1 所述的装置，进一步包括微波湿度读取器。

14. 如权利要求 1 所述的装置，进一步包括带秤或密度计。

15. 如权利要求 1 所述的装置，进一步包括流量计组件。



说明书

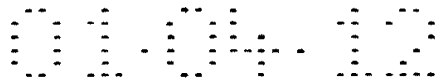
X-射线荧光元素分析器

本发明涉及一种应用能量分散的 X-射线荧光 (XRF) 光谱学分析煤炭、矿石以及其它产品的组分的方法和装置。在生产煤炭以及应用煤炭作为燃料的过程中, 需要定量分析煤炭或矿石的化学和物理特性。煤炭的交易都是基于一种或多种如下的物理或化学特性, 在生产的过程中以及在使用煤炭原料之前测量这些物理或化学特性:

- 含灰量
- 含水量
- 热值量
- 含硫量
- 元素分析

为了测定这些特性, 必需对煤炭进行采样, 制备试样然后通过比如美国试验材料协会 (ASTM) 和/或国际标准化组织 (ISO) 这些组织所制定的标准实验程序进行分析。这种过程是非常昂贵的且费时的, 它无论如何也要求 2 小时到超过一天的时间来完成。

为解决这一问题, 研制了许多分析器。这些分析器中的大多数都是灰分分析器, 它们应用从两个或更多个的放射性同位元素中产生的双能量透射或散射的 X-射线或 γ 射线来测定灰含量。典型的已有的系统应用低能 (<60 千电子伏特) 和高能 (>600 千电子伏特) 的 γ 射线源来测量两个信号, 这两个信号分别与灰分和密度相关。Watt (美国专利 US 4,090,074 和 US 4,566,114) 应用从 Am-241、Gd-153、Cd-109、Ba-133 和 Co-57 所组成的一组放射性同位元素源中选择的任何数量的放射性同位元素源来产生一系列的入射 X-射线和/或 γ 射线能量, 这些 X-射线和/或 γ 射线能量透射或散射过一层煤炭。应用在不含铁的煤炭和矿物质的每单位重量的吸收辐射中存在显著的能量差的透射的或散射的 X-射线和/或 γ 射线 (低能灰分测量) 并结合体积密度测量 (高



能) 来测定在煤炭中的灰分和矿物质含量。这是如今所使用的主要类型的灰分分析器。

Page 在美国专利 US 4,486,894 中描述了这种灰分分析器的一种改型。将铁校正系数并入到该灰分的测定中。应用具有包括至少两个能量谱 (46 千电子伏特和 9-17 千电子伏特) 的基本辐射的低能 (<60 千电子伏特) 辐射轰击试样以在煤炭中产生辐射反应并测量在伴随有 6.4 千电子伏特上的发荧光的铁的峰值的相同能量范围中的反向散射的辐射。发荧光的铁的峰值还可能与在一定的煤中的硫含量有关。Page (美国专利 US 4,015,124) 应用多线性回归估计了在所给定的类型的煤中的硫含量。

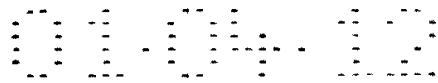
$$S=a+bX+cY$$

这里, S =在煤试样中的硫的浓度; X =在试样中的硫所发射的荧光辐射的强度; Y =在试样中的铁所发射的荧光辐射的强度; 以及 a 、 b 和 c 都为常数。

然而, 当二硫化铁 (FeS_2) 的浓度不足以可应用比例计数器来检测或者不能直接与总的硫含量建立关系时, 硫磺的峰值 (X) 并不能精确地测量, 该关系不成立。

在已有技术中应用 X-射线荧光进行元素分析 (特别是硫元素分析), 然而这种已有技术受到这样的事实限制: 所发射的特征硫 $K\alpha$ X-射线仅具有 2.31 千电子伏特的能量。因此, X-射线在煤 (在 1 毫米内) 中或甚至在空气中迅速耗散。通常在煤中的硫的浓度小于 0.3%, 这使测量更为复杂。Marshall 在美国专利 US 4,171,485 中描述道应用除了气态材料以外的 X-射线荧光物质要求在与测量气体不相混淆的大气环境中蒸发或制备试样。在任一种情况中, 都存在很难采样和试样制备的问题以及与 X-射线荧光物质本身相关的误差。

在当前测量硫磺含量以及在煤炭中所存在其它的几种元素的较好的方法是当通过中子轰击煤炭或矿物质时直接测量通过不同的元素所发射的不同的次级特征 γ 射线能量。如 Marshall (参见上文所引用的文献) 和 Atwell 在美国专利 US4582992 中所描述, 这种测量方法在



已有技术中称为瞬发伽玛射线中子活化分析 (PGNAA)。这种技术基于这样的事实：当通过慢中子轰击时几乎所有的元素都至少临时捕获这些中子并在受激状态中形成复合原子核。通常具有所捕获的原子核的独特特性的能量和强度的一种或多种 γ 射线的瞬发发射耗散了大多数的激励能量。因为通常 γ 射线的能量在 2 至 11 兆电子伏特，这些射线能够穿透大量的材料达到 γ 射线检测器，即 NaI (Ti) 闪烁检测器。

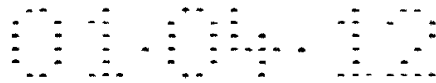
然而，由于需要获得足够穿透具有最大尺寸为 2-4 英寸的颗粒的流动煤炭流的高能量，需要应用中子发射器和所需的屏蔽，所以这种技术非常昂贵。如果能够解决试样扫描和 X-射线检测的问题则 X-射线荧光更安全并且更低廉。

本发明解决在系统设计中的采样和 X-射线检测问题，应用热电冷却 Si-PIN 发光二极管 X-射线检测器将该系统直接安装在采样系统上。

在已有技术的系统中在 X-射线光谱学中所使用的用于测量煤炭和矿物质的组分的检测器具有气体填充的比例计数器，通常应用低密度填充气体比如混有氙气的氩或氙气。在低 X-射线能量（小于在 6.4 千电子伏特下的 Fe）下比例计数器的 600 电子伏特的分辨率 (FWHM) 并不能精确地测定元素比如硫、硅石或铝。相反，对于在 5.9 千电子伏特下的 ^{55}Fe X-射线 Si-PIN 检测器的分辨率为 196 电子伏特。其它的硅或半导体检测器比如 Si (Li) 能够实现类似的高分辨率，但是要求密封的真空低温箱和液氮冷却。这就严重限制了该系统的应用。该系统必须结构紧密并且坚固以便该检测器能够放置在 2 英寸的试样表面内。

如在此所定义，在线采样装置涉及这样的一种采样装置：在其中试样相对于分析器是非静止的。例如，在本发明的一个实施例中，分析器保持在试样流附近的固定的静止位置。在另一个实施例中，试样保持固定，而分析器扫描该试样。

通过将 XRF 元素分析器安装在运动的粉碎的煤或矿石流附近，可以实现直接测量在周期表中在铝和银之间的许多元素的特性 $K\alpha$ 以



及在某些情况下的 $K\beta$ X-射线。在测量煤炭的组分的过程中，可以获得铝、硅石、硫、氯、钾、钙、钛和铁的 X-射线峰值。还可以获得灰分测量值作为主要元素的灰分和/或反向散射的灰分峰值的函数。应用微波发射器/接收器装置使微波衰减或相移与含水量相关。

计算机控制试样大小和与 X-射线检测系统的频率同步以使要分析的每个试样递增并将其组合以便根据 ASTM 和/或 ISO 试样惯例做法获得在统计上的有效试样。同应用任一采样装置一样，XRF 元素分析器分析这样的试样流的一部分：(1) 为均匀的并且 (2) 为一批的代表。

附图 1 所示为在子流结构中如何将 XRF 元素分析器与机械式采样系统结合的方块图。

附图 2 所示为安装在采样系统上的分析器的视图，该系统具有穿过分析器的探询区的煤炭或矿石层。应用犁形器具 (plow) 来使所采样的材料的表面的形状均匀。示出了包括信号处理元件的主要部件的物理设计。

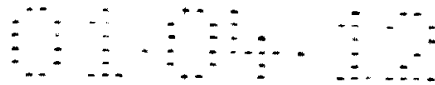
附图 2A 所示为电子器件外壳的放大视图，示出了 X-射线发生器的第一结构，X-射线源发射轴和检测轴彼此平行并与试样表面垂直(在 90 度方向)。

附图 2B 所示为电子器件外壳的放大视图，示出了 X-射线发生器的第二结构，X-射线源发射轴和检测轴都基本垂直于试样表面并且在彼此 30 度内对准。

附图 3 所示为一种变型实施例的视图，在该变型实施例中要分析的试样呈泥浆状并在流槽中穿过探询区。应用恒位槽以确保均匀流动并使吸入空气最少。

附图 4 所示为应用 ^{55}Fe 激励源的煤炭试样的典型 X-射线荧光光谱。 ^{55}Fe 激励源与具有 Cu 靶的 X-射线发生器等效。

在本发明的优选实施例中，XRF 元素分析器 100 是如附图 1 所示的一种子流结构，通过适合的采样系统将要分析的部分过程流输送到在线的分析器 100。如果要分析的煤炭或矿物的最大粒径 (95%通



过) 大于 3/8 英寸或 10 毫米, 则需要尺寸减小阶段以提供一种均匀表面以便分析器 100 进行探询。

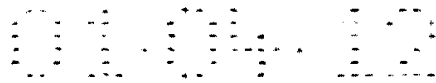
附图 2 所示为当将 XRF 元素分析器系统 100 安装在机械式采样装置上时如何构造它。将煤炭或矿物试样 S (通常为初次储存物 (在碾碎之后) 或第二次不合格品) 传送 40 通过分析器 100。应用犁形器具 50 来整理要探询的材料层的形状。如果要进行含水量的测量, 则将微波发射器 64/接收器 62 组件分别安装在传送带 40 之上和之下以测定含水量作为微波信号衰减的函数。水分测定仪还可以作为测定在传送带 40 中是否存在材料的传感器。如果微波信号在某一阈限之下则在传送带 40 上有材料, 接通多通道分析器 70 以采集在多达 16000 个数据通道中的数据。

应用 X-射线管或发生器 20 以在 3-20 千电子伏特范围内的入射辐射来轰击试样 S。可以应用更高的能量, 但是当应用更高的能量时在元素周期表中在铁 (原子序数为 26) 以下的元素的激励效率会降低。射线发生器 20 为能够产生在预定的靶材料比如铜或钼中产生 X-射线的高能电子的热电晶体。也可以应用放射性同位元素或 X-射线管, 但是这些不是最佳的。

硅检测器 10 用于测量所得的荧光辐射。优选的实施例应用热电冷却的 Si-PIN 光电二极管作为 X-射线检测器。如果需要测量多于一个的路径来表示整个的试样则可以应用不止一个检测器 10。还可以应用其它类型的硅检测器和冷却系统。

正如在此所定义, 反向散射几何结构为这样的一种情况: 通常将源 20 和检测器 10 设置在试样 S 的相同的一侧上。相反, 在透射几何结构中源 20 和检测器 10 放在试样的相对的两侧上。在本发明中, 反向散射几何结构优选分析固态试样。对于液体试样, 也可以使用透射几何结构。

检测器 10 和发生器 20 都安装在试样 S 的表面的 2 英寸以内。通过薄窗 30 (0.002-0.01 英寸) 来保护它们, 该薄窗 30 保持电子器件所需的密封的环境。为通过窗 30 使低能 X-射线的衰减最小, 可以应



用低原子密度材料比如聚丙烯或聚乙烯。可以对该膜涂以树脂或丙烯酸 (acrylic) 以增加耐久性。

检测器 10 和发生器 20 安装在彼此 90 度角度内并在它们之间的角度尽可能地小。如在此所定义, X-射线源 20 的发射轴为沿该轴 X-射线达到最大的轴线。X-射线荧光检测器 20 的检测轴定义为检测器 20 的 X-射线荧光感测元件的表面法线。在优选的实施例中, X-射线源发射轴和检测器 20 的检测轴都通常垂直于试样的表面并对齐在彼此的 30 度范围内 (附图 2B)。在尤其优选的实施例中, X-射线源发射轴和检测轴都彼此平行并垂直于 (在 90 度方向取向) 试样表面 (附图 2A)。在最好的实施例中, 一个或多个 X-射线检测器 20 同心地放置在检测器 10 的周围并使所有的检测器都垂直于试样的表面。

一种可能的变型结构是检测器 10 和发生器 20 都安装在流槽的下面。

附图 3 所示为用于硫的 XRF 元素分析器 200 的另一实施例。在这种情况下, 通过插入到管道中的试样切削器来形成试样流。计算机启动的阀 84 控制到分析器 20 的硫试样的流量。以这种方式可以使在处理工厂周围所采集的试样顺序地通过分析器 200。

恒位槽 80 确保通过包含 X-射线检测器 210 和发生器 220 的流槽 82 的恒定的流率。此外它具有消除硫中包含的空气或夹带的空气的脱气器的作用。

如上文所述流槽 82 将检测器 210 和发生器 220 都保持在相同的结构中。应用窗来将电子器件密封在防水室中。这种结构可以包括第二 X-射线源 222 或分离的密度计来通过将硫的密度 (% 固体) 相关到 X-射线或 γ 射线的衰减来测量固体浓度。应用 20 千电子伏特或更高的入射能量来实现这种测量以使矿物成分对测量影响最小。

在所描述的任一实施例中, 前置放大器将该信号输送到连接到多通道分析器 270 (MCA) 的输入中的整形放大器 272 中。通过计算机或可编程的逻辑控制器 274 (PLC) 来处理 MCA 270 的输出以计算在试样中的各种元素的浓度。

附图 4 所示为表示美国西部煤炭的元素分析的 MCA 70, 270 的输出实例。在每个峰值下的面积与每个元素的浓度相关。根据 ASTM 或 ISO 程序通过试样的实验室元素分析并应用线性回归或有时为多线性回归（如果多于一种元素则一同进行一定的矿物化作用）校正这些分析。因为较高的峰值分辨率能够使该峰值与背景相区别并成比例地保持，所以可以应用线性校正方程来降低在该范围中甚至是最轻的元素的浓度（例如，在灰中硫的浓度低至 0.5%（重量）或在煤中低至 0.05%（重量））。

在分析煤的情况下，灰分含量可作为在通过辐射的入射束的 Compton 和 Raleigh 散射所产生的反向散射峰值和/或灰分中的主要元素的函数来计算。通过发荧光的 Fe $K\alpha$ X-射线所测量的铁含量用作该方程的一项以校正铁的波动，这种铁的波动不成比例地影响灰分计算。

上文所描述的装置应用能量散射 X-射线荧光光谱法直接测量煤炭和矿石的元素成分。它通过应用铁补偿改善所建立的方法来精确地测量灰分，并能够分辨在灰中的含量低至 0.5%（重量）的硫的峰值。

说明书附图

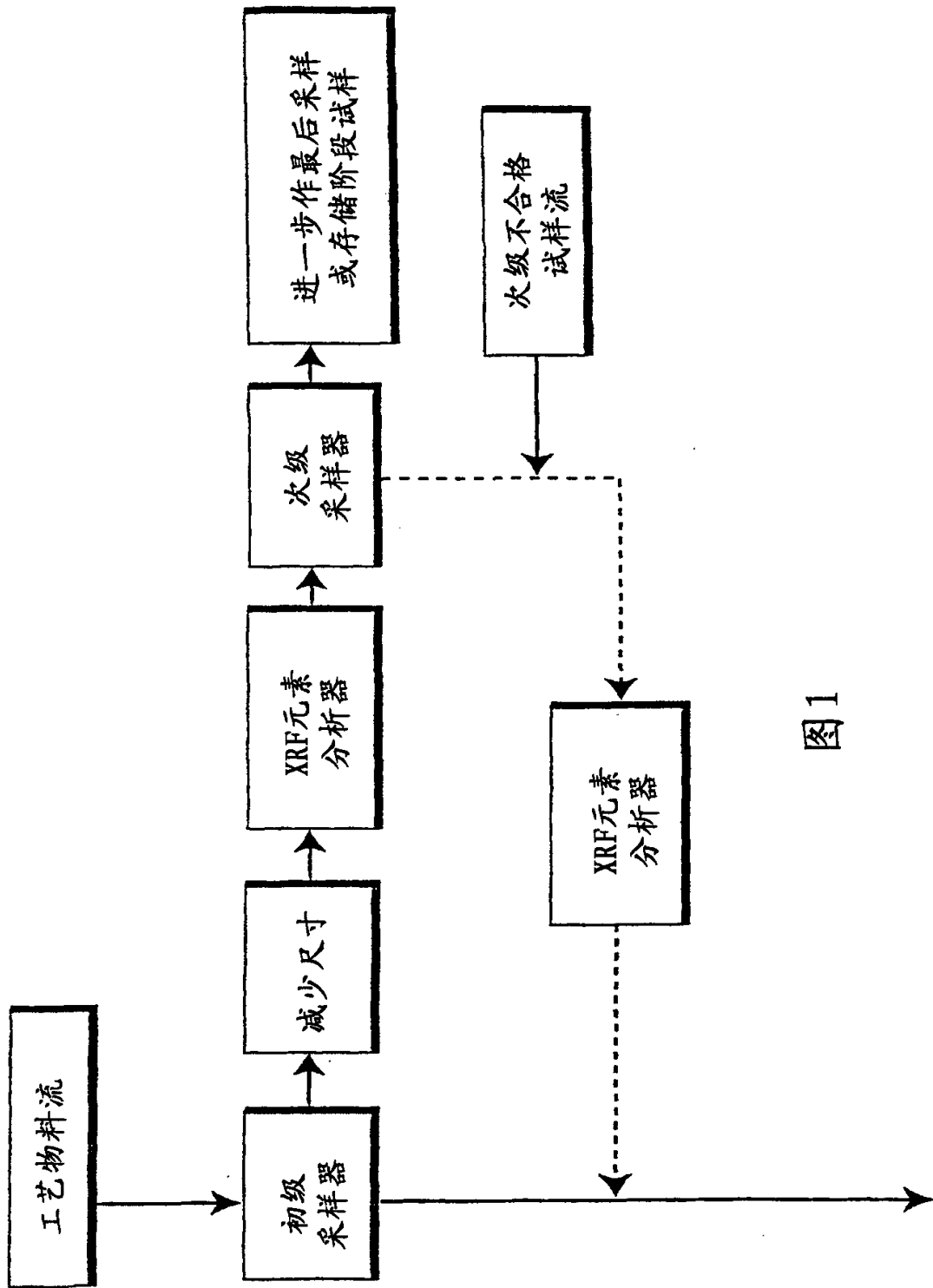


图1

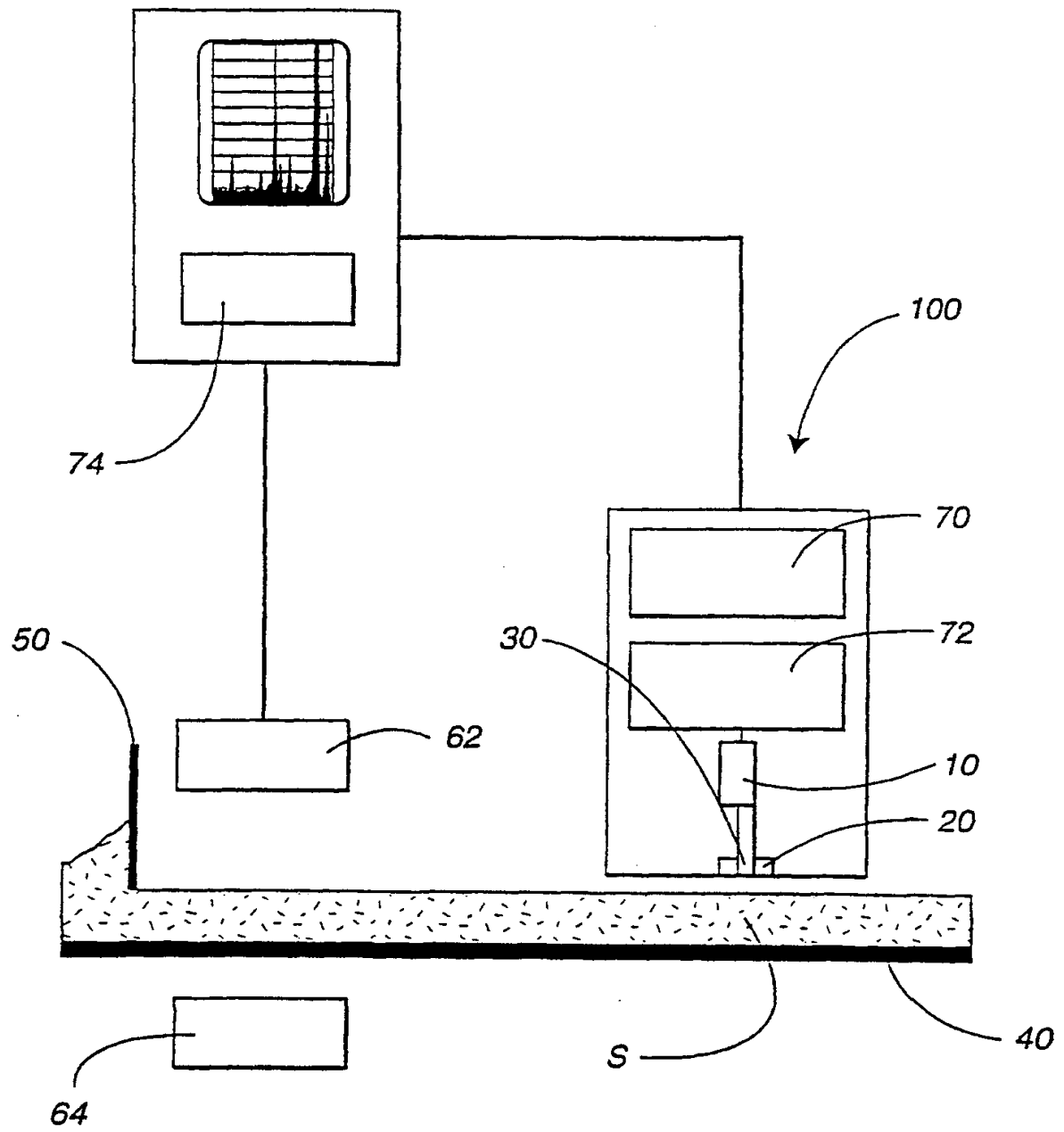


图 2

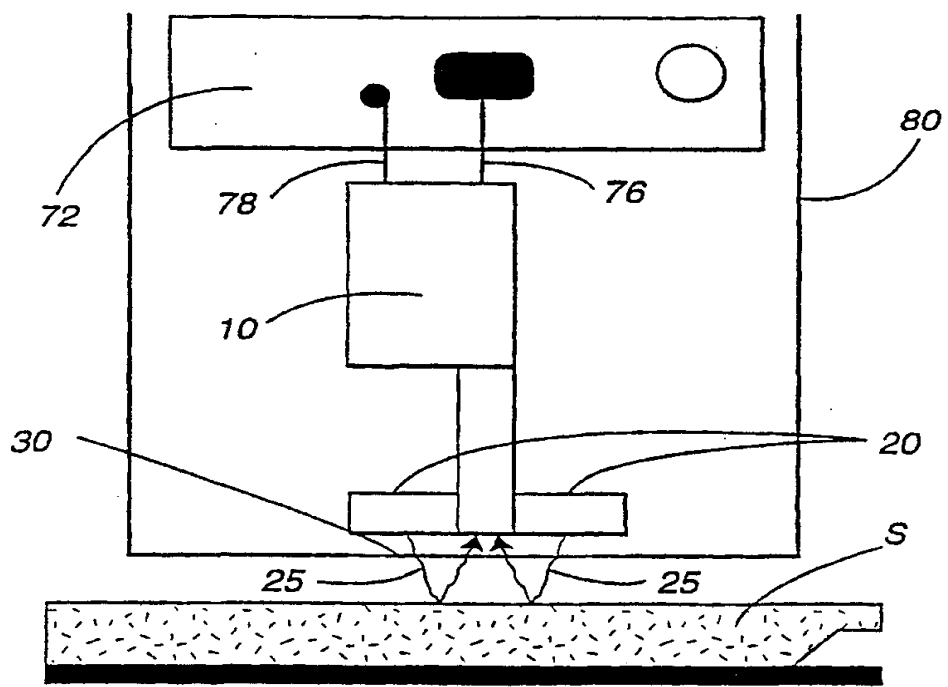


图 2a

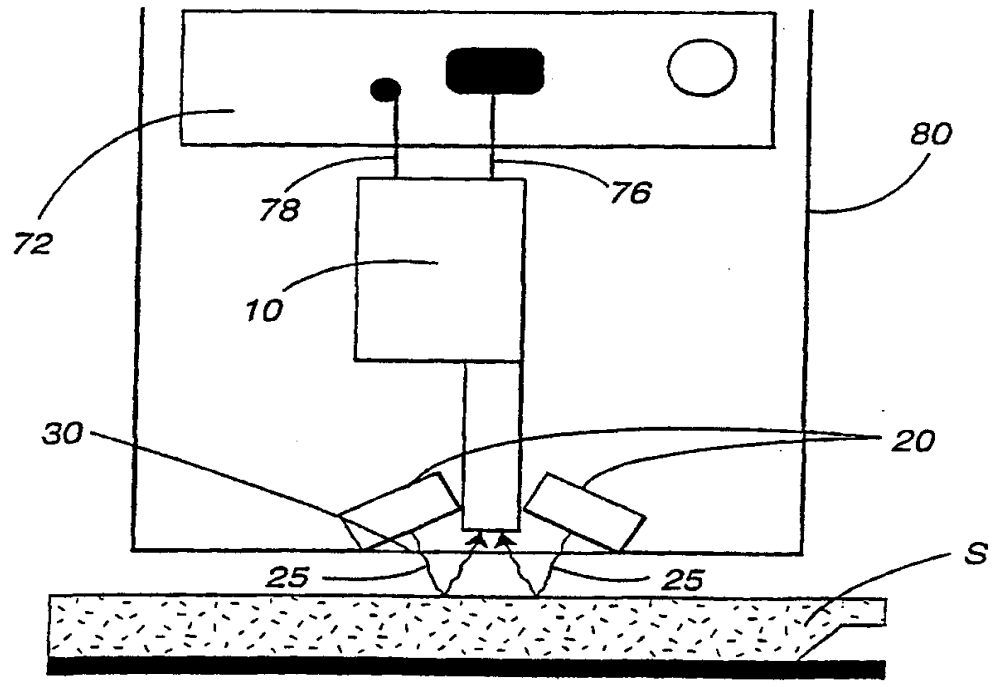


图 2b

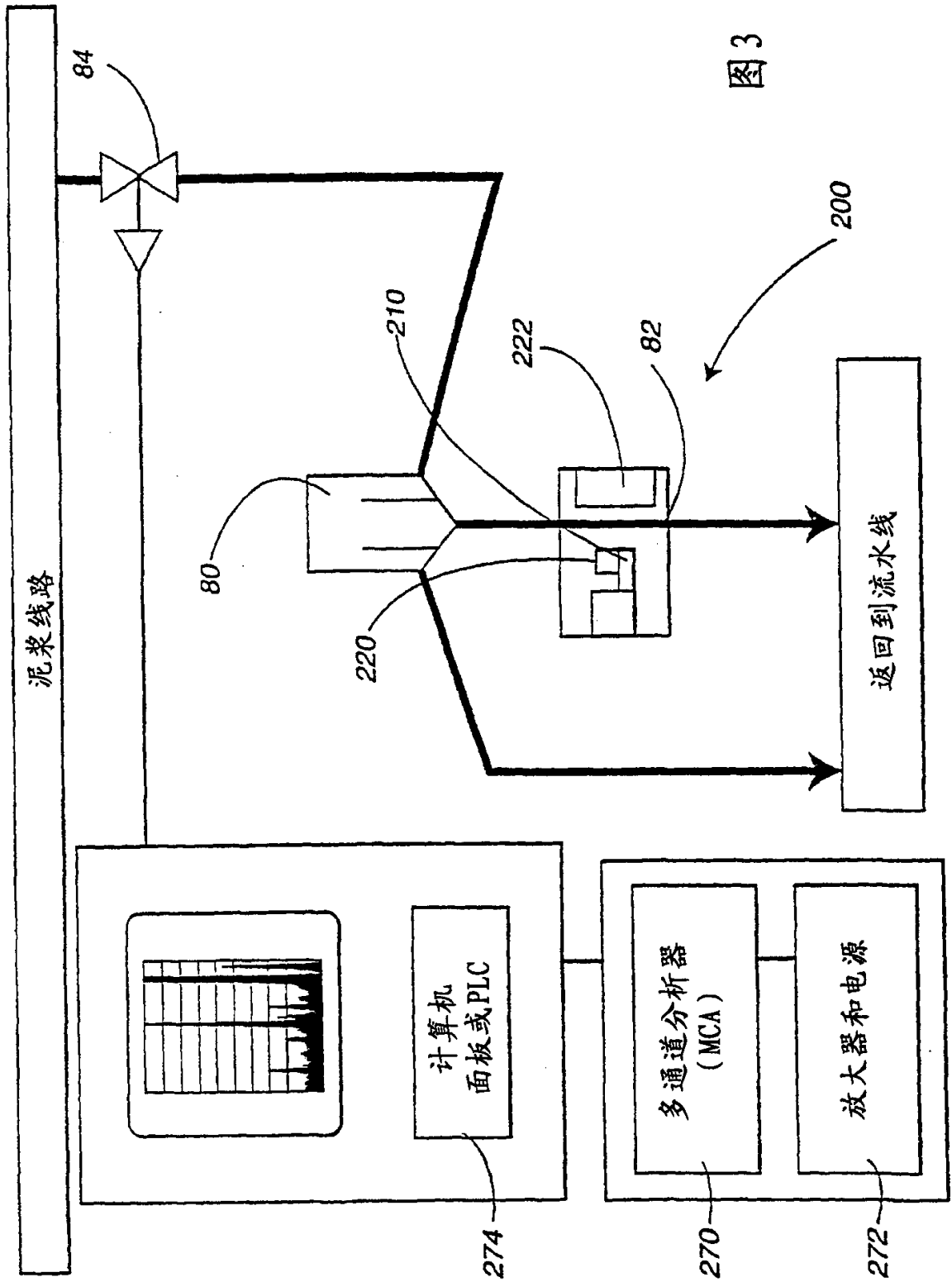


图3

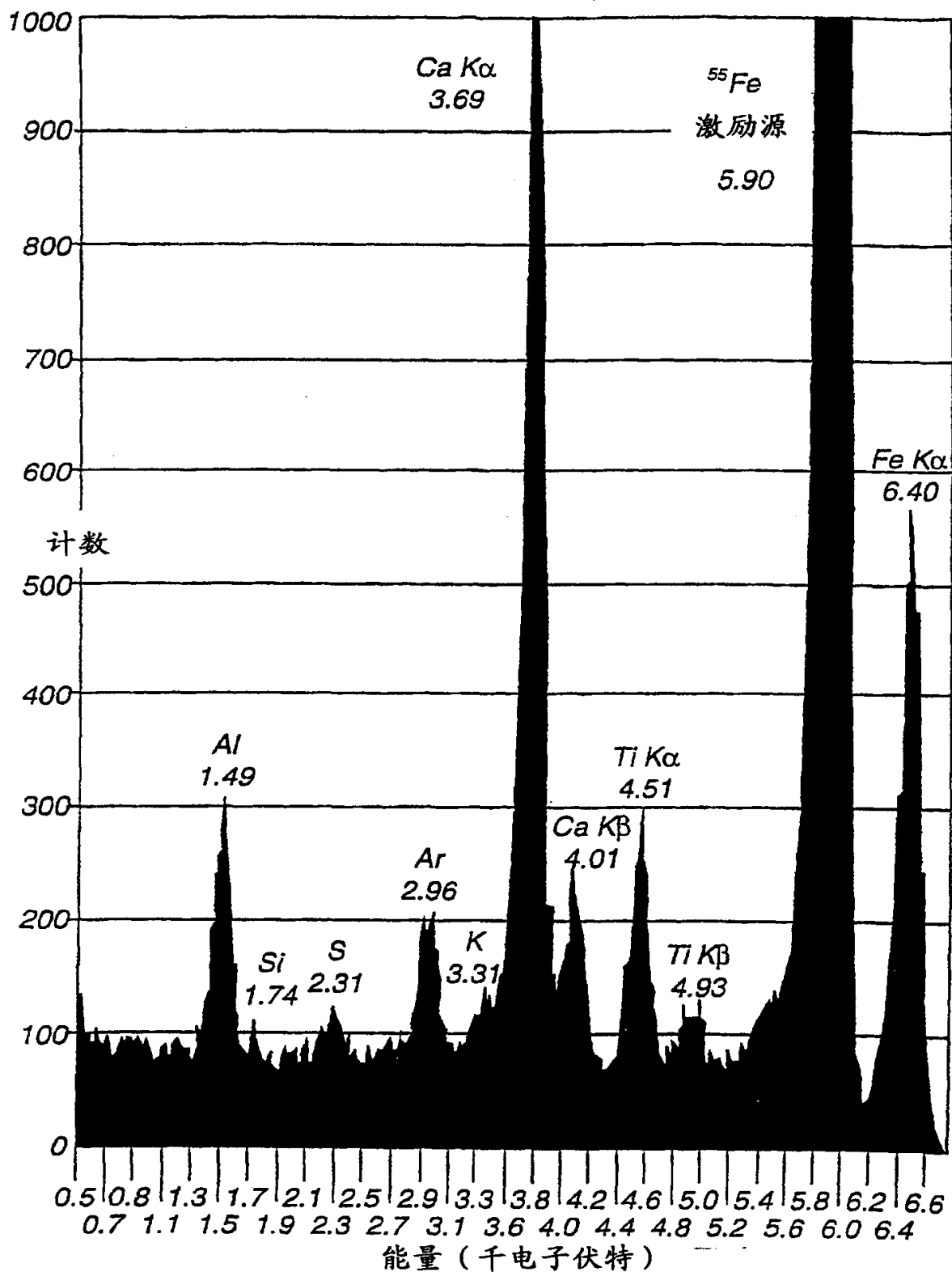


图 4