



2. Барабанов С. Мировая торговля вооружениями и военной техникой // Мировая экономика и международные отношения, 1998, № 4.

3. Голубков Е.П. Современные тенденции развития маркетинга // Маркетинг в России и за рубежом, 2004, № 1, с. 3-18.

4. Дайле А. Практика контроллинга. – М.: Финансы и статистика, 2001. 190 с.

5. Ерохин В.М. Особенности маркетинга вооружения и военной техники // Военная мысль, 1994, № 8, с. 61-70.

6. Соболюкова А.А. «Экономика, управление и учет на предприятии» // Проблемы современной экономики, № 3 (27), 2008.

7. Филатова О.В. «Экономика и организация предприятия. Управление предприятием», Общество: политика, экономика, право. № 2, 2012 г.

8. ГОСТ РВ 20.57.411-97 КСКК. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические военного назначения. Организация работ по сертификации систем качества и производств.

9. ГОСТ РВ 20.57.417-97 КСКК. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические военного назначения. Система взаимоотношений поставщик-потребитель (заказчик). Основные положения.

Проблемы управления качеством металлургического агломерата на основе результатов оперативных рентгенофлуоресцентных анализов



М.Ю. Рябчиков

*к.т.н., доцент
кафедры авто-
матизированных
систем управления,
ФГБОУ ВПО
«Магнитогорский
технический
университет»;
г. Магнитогорск*



В.В. Гребенникова

*ст. преподаватель
кафедры авто-
матизированных
систем управления,
ФГБОУ ВПО
«Магнитогорский
технический
университет»;
г. Магнитогорск*



Е.С. Рябчикова

*к.т.н., ст.
преподаватель
кафедры авто-
матизированных
систем управления
ФГБОУ ВПО
«Магнитогорский
технический
университет»;
г. Магнитогорск*



Н.В. Богданов

*магистрант кафедры
автоматизирован-
ных систем
управления ФГБОУ
ВПО «Магнитогорс-
кий технический
университет»;
г. Магнитогорск*

Введение

В настоящее время достаточно высоким спросом пользуются технологии получения оператив-

ных анализов химического состава материалов. Одним из способов их получения является применение рентгенофлуоресцентных анализаторов (РФА). В металлургической промышленности

распространенными областями их применения являются оценка параметров металлического лома, контроль свойств готовых изделий, жидких смесей [1], например, комплекс АР-31 для оценки состава пульпы, растворов и суспензий в потоке или система на базе СПЕКТРОСКАН МАКС-FC, внедренная на ОАО «ГМК «Норильский никель» для управления гидрометаллургическими процессами.

Принцип действия РФА основан на анализе спектра, полученного после возбуждения характеристического рентгеновского излучения, которое возникает при переходе атома из возбужденного в основное состояние (закон Мозли). Атомы разных элементов испускают фотоны со строго определенными энергиями, измерив которые можно определить качественный элементный состав. Для измерения количества элемента регистрируется интенсивность излучения с определенной энергией.

В работах [2, 3] показано, что использование РФА для контроля свойств сыпучих материалов в потоке затруднено вследствие неровности и неоднородности поверхности насыпного материала, непостоянства расстояния между потоком и анализатором, необходимости защиты РФА от движущегося насыпного материала, предотвращающей поломку при появлении на ленте крупногабаритных техногенных компонентов или аномально больших кусков руды.

Все указанные проблемы полностью или частично удалось решить в агломерационном цехе ОАО «ММК», где производится контроль химического состава железорудной смеси (ЖРС) с помощью РФА CON-X-02 непосредственно на ленте конвейера без отбора проб. Источником первичного рентгеновского излучения в приборе служит рентгеновская трубка RTW прострельного типа с молибденовым анодом и медным коллиматором. После возбуждения спектра флуоресценции вторичное рентгеновское излучение поступает через бериллиевое окно в полупроводниковый кремниевый дрейфовый детектор. Общий принцип действия установки представлен на рис. 1.

В целях усреднения набор спектра происходит в течение шести минут, затем данные передаются на ЭВМ для расчета концентраций элементов. Полученные данные могут использоваться для организации оперативного управления качеством производимого агломерата путем обеспечения требуемой основности и изменения расхода коксика. В этой связи целесообразно изучение пригодности РФА CON-X-02 для решения подобной задачи.

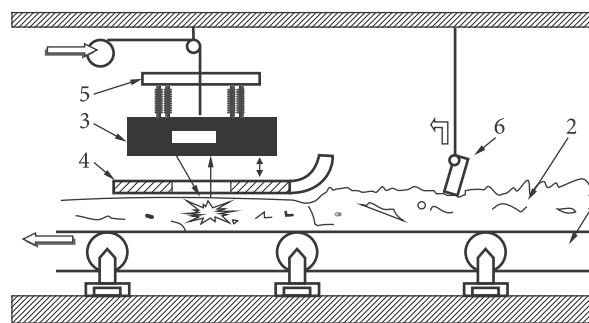


Рис. 1. Схема проведения РФА железорудных смесей на конвейере: 1 – конвейер, 2 – железорудные смеси, 3 – РФА CON-X-02, 4 – защитный кожух спектрометра, 5 – плавающая подвеска, 6 – гребенка для выравнивания слоя материала и предупреждения аварийного поднятия спектрометра [3]

Контроль параметров железорудной смеси, влияющих на качество производимого агломерата

Общепризнанными показателями оценки качества агломерата являются:

- механическая холодная прочность (ISO TI – Tumble Index);
- прочность на истирание (g, ГОСТ 15137-77);
- восстановимость (ISO RI – Reducibility Index, ГОСТ 17212 – 84);
- прочность после восстановления (RDI, ISO 4696-1, ГОСТ 27446 – 87).

Изучению влияния параметров ЖРС и режимов спекания на качество агломерата посвящено значительное число работ. Обобщение факторов и известных моделей выполнено в [4–5]. Согласно этим результатам, факторы можно подразделить на следующие группы:

1. Химический состав ЖРС: Fe , CaO/SiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , MgO , SiO_2 / MgO .
2. Генетическая принадлежность: доли кварцитов (Q), скарнов (S) и техногенных компонентов (W).
3. Температурный интервал размягчения смеси ЖРС, температуры начала и конца плавления (могут быть оценены по химическому составу).
4. Гранулометрический состав: размер частиц рудной части; крупность известняка (для ОАО «ММК»), коксика.
5. Технологические факторы спекания: расход коксика, время пребывания материалов в высокотемпературном состоянии; относительное время зажигания; высота слоя шихты; законченность процесса спекания; интенсивность горения углерода шихты.



6. Химический состав готового агломерата: FeO , S .

Поскольку гранулометрические и технологические параметры не могут быть оценены с применением данных о спектре ЖРС, представляет интерес оценка возможности определения ее химического состава и генетической принадлежности материалов.

По данным [7], воспроизводимость РФА анализа ЖРС на аглофабрике ОАО «ММК» характеризуется стандартным отклонением (СКО), % отн.: Fe – 1,4; MnO – 14,6; CaO – 4,6. В [3] было изучено более 710 образцов ЖРС в диапазоне концентраций Fe 56,4 – 62,4%, CaO 2,66 – 5,84% и MnO 0,24 – 3,66%. СКО результатов РФА на конвейере от химического анализа проб, % абс.: Fe – 0,84; CaO – 0,44; MnO – 0,29. По данным [8], точность определения содержаний в товарной руде составляет, % отн.: Fe – 4,06; Cu – 8,31; Zn – 7,83; As – 25. В то же время, в отмеченных работах не приводится информация о точности и принципиальной возможности определения доли таких легких элементов, как Mg , Al , P , S , Si .

В табл. 1 представлены паспортные характеристики CON-X-02.

Таблица 1.

Характеристики РФА CON-X 02 [6]

Диапазон анализируемых элементов	от Al_{13} до U_{92}
Диапазон измерения массовой доли, %	от 10^{-2} до 98
Пределы допускаемой относительной погрешности	$\pm 12\%$

Исходя из указанного в таблице диапазона, можно заключить, что прибор принципиально

рассчитан на определение всех указанных легких элементов, кроме Mg . Однако при этом возникает противоречие, связанное с выбором рациональных настроек прибора, включая особенности спектрального распределения излучения. Текущими основными задачами оперативного управления являются обеспечение требуемых значений содержания железа и основности CaO/SiO_2 . Настройки CON-X-02 оптимизированы для определения содержания Fe и Ca .

Оценим возможность определения содержания легких элементов по данным спектров. Для экспериментальной проверки расчетов использовали результаты анализа химической лаборатории по шестидесяти пробам различных материалов (табл. 2).

Для определения концентрации элементов по результатам РФА-анализа можно использовать классический метод фундаментальных параметров. Однако, учитывая особенности оптимизации текущих настроек прибора, целесообразно использовать более защищенные от помех способы, например способ, предложенный *Software Group of the European Synchrotron Radiation Facility* [9], основанный на аппроксимации непрерывного спектра аналитической функцией Гаусса:

$$\frac{A}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x_i - x_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (1)$$

где A – площадь пика (число отсчетов); σ – ширина распределения в пересчете на каналы; x_0 – расположение максимума пика.

Для описания измеренного спектра необходимо использовать столько же функций (1), сколько и пиков. Это очень неудобно, так как предполагает множество неизвестных параметров. Согласно [9], более

Таблица 2.

Список анализируемых материалов

Месторождение / вид	Руда	Конц.	Тип	Количество образцов
Михайловское	+	+	Q	8
Стойленское	+	–	Q	3
Соколовско-Сарбайское (ССГПО)	–	+	S	4
Богословский ГОК	–	+	S	2
Караадырское	+	–	Q	4
Лебединский ГОК	–	+	Q	4
Бакальское РУ	–	+	Сидериты	4
Сосновский рудник (Теченское)	+	–	S	3
Шлам	Нет классификации		W	3
Колосниковая пыль			W	4
Окалина			W	3
Агломерат			W	7
Прочие образцы (Fe_2O_3 и др.)			Нет	11

целесообразно перейти на аппроксимацию энергий линий рентгеновского спектра, теоретические данные по которым достоверно известны. Это позволяет перейти при аппроксимации к выражению (2):

$$G(i, E_j) = \frac{GAIN}{s\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(E_j - E(i))^2}{2s^2}\right], \quad (2)$$

где E_j – энергия линии рентгеновского спектра; $E(i) = ZERO + GAIN \cdot i$, то есть энергия i -го канала, эВ; s – ширина пика:

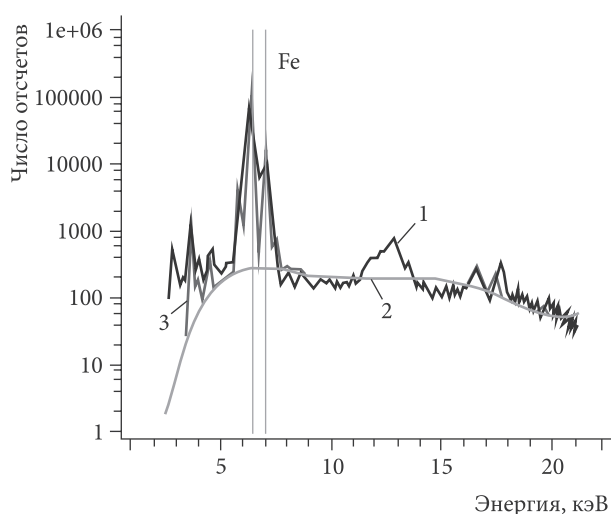
$$s^2 = \left(\frac{NOISE}{2,3548}\right)^2 + 3,85 \cdot FANO \cdot E_j,$$

где $NOISE$ – обычно 80...100 эВ с коэффициентом 2,3548 для преобразования единиц измерения; $FANO$ – фактор Фано ($\approx 0,114$) и 3,85 энергия, необходимая для образования электронно-дырочной пары.

Тогда спектр элемента может быть представлен с учетом (2):

$$y_F(i) = A \sum_{j=1}^{N_P} R_j' G(i, E_j), \quad R_j' = \frac{R_j T_a(E_{n_j})}{\sum_j R_j T_a(E_{n_j})}, \quad (3)$$

где G – распределения для различных линий с энергиями E_j и R_j , зависящими от интенсивностей этих линий; $T_a(E)$ – поправка на поглощение, включая ослабление во всех слоях и окнах между поверхностью образца и активной областью детектора; суммирование ведется по всем линиям в группе (N_P).



а)

Поисковая задача может быть решена определением R_j и A таким образом, чтобы результаты аппроксимации наиболее полно соответствовали экспериментальному спектру. На рис. 2 приведен пример аппроксимации.

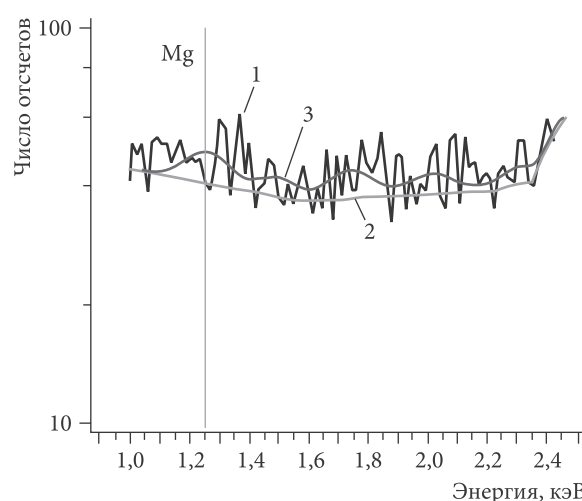
Приведенные формулы раскрывают общий подход определения концентраций. При этом его практическое использование предполагает определение настроечных параметров [9] аппроксимации и устранения влияния фона, значимо влияющих на точность. Подбор этих параметров позволил оценить значения коэффициентов корреляции по содержанию химических элементов с данными химической лаборатории для рассматриваемых образцов (табл. 3).

Таблица 3.

Результаты по корреляции между расчетными и экспериментальными содержаниями элементов

Элемент	R	Элемент	R
Fe	0,76	Cr, Si, Al, P	Среднее по вариантам настройки в диапазоне (-0,1; 0,1)
Ca	0,88		
Mn	0,82		
Zn	0,985		
S	0,52		
Mg	0,33		

Отсутствие корреляции по Si является следствием использования кремневого детектора. Это, наряду с низкой корреляцией по Mg и отсутствием корреляции по Al , затрудняет реализацию в полной мере оперативного управления качеством агломерата. Низкое R по хрому можно объяснить его низкими концентрациями от 0,02 до 0,04 %.



б)

Рис. 2. Пример аппроксимации спектра функциями Гаусса: а) диапазон Fe, Ca, Mn; б) диапазон Al, Mg, S, P, Si (1 – спектр; 2 – уровень фона; 3 – аппроксимация спектра)



При условии достаточно высокой стабильности параметров рудной базы для идентификации концентрации отдельных элементов можно использовать статистические методы обработки спектра. Для решения задачи из логарифмированного спектра устраняется фоновая составляющая и далее выполняется его нормирование с использованием функции $f_H(i)$ (рис. 3).

Зависимость концентрации элемента от спектра приняли в форме:

$$c = A \cdot \sum_{i=100}^{1100} \frac{\log(y(i))}{f_H(i)} \cdot \beta(i), \quad (4)$$

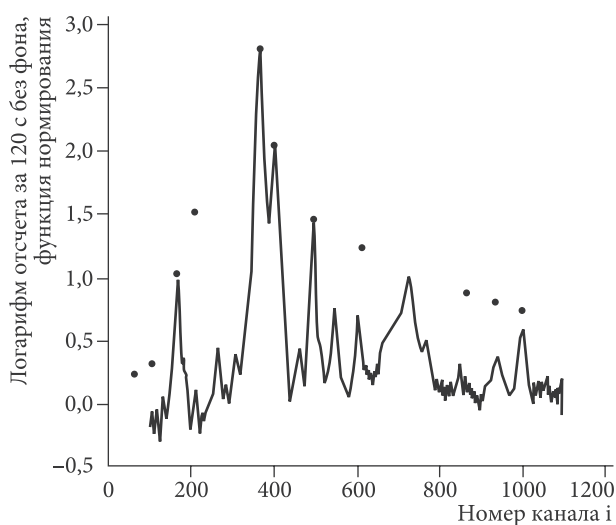
где $\log(y(i))$ – логарифм отсчета за 120 с без фона для канала i ; $\beta(i)$ – искомая весовая функция каналов.

Используя градиентный поиск, определили значения весовых функций $\beta(i)$ (на рис. 4 показаны для Mg и Al). Полученные значения коэффициентов корреляции: $Fe - 0,82$; $Ca - 0,85$; $Mn - 0,92$; $Si - 0,58$; $Mg - 0,65$; $Al - 0,63$.

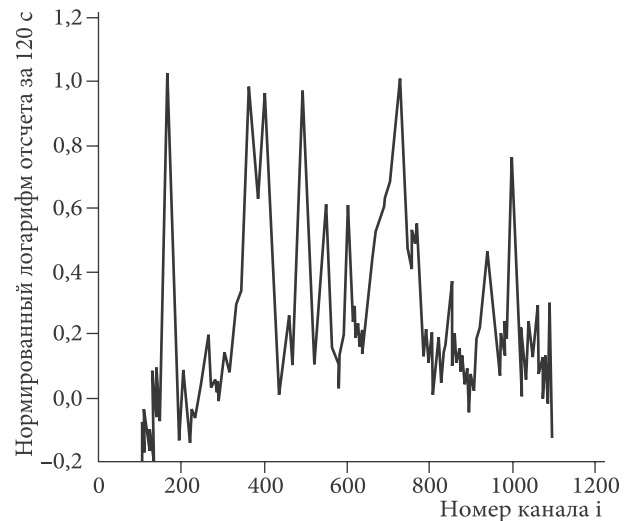
$\beta(i)$ использовали для расчета изменения концентраций элементов по данным 236-ти спектров за 73 часа. Полученные изменения концентраций во времени по (4) согласуются с результатами по способу [9], корреляции составили: $Fe - 0,96$; $Ca - 0,83$; $Mn - 0,91$. В качестве примера на рис. 5. показаны найденные спектральные плотности возмущений по содержанию Fe и Mn в ЖРС.

Спектральные плотности возмущений по содержаниям элементов в ЖРС показывают наличие низкочастотных составляющих и свидетельствуют о целесообразности организации оперативного управления качеством агломерата. Несмотря на то, что полученные результаты не позволяют организовать определение концентраций легких элементов с высокой точностью, приближенные оценки в ряде случаев могут использоваться при управлении.

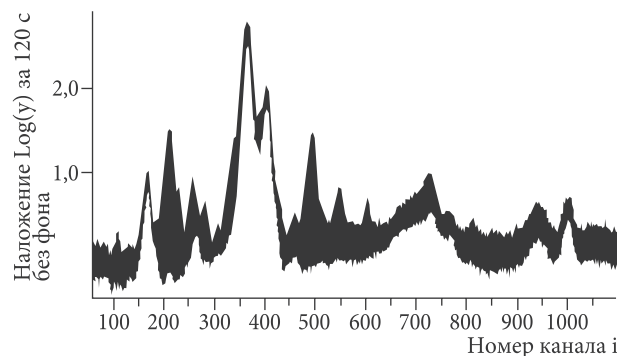
Рассмотренный способ преобразования спектра на основе весовой и нормирующей функций можно использовать также в задаче оперативного определения генетической принадлежности материалов, находящихся на конвейере, например, определения текущих долей кварцитов, скарнов



а



б



в

Рис. 3. а) пример исходного спектра, точками отмечены значения функции нормирования $f_H(i)$; б) пример нормированного спектра; в) наложение спектров анализируемых материалов, определяющее $f_H(i)$ ($E(i) = i \cdot 0,01746$)

и техногенных компонентов, оказывающих, согласно [10], влияние в высокой степени на качество агломерата.

Критерием подбора весов $\beta(i)$ при этом является обеспечение минимальной противоречиво-

сти модифицированных спектров в группах классификации и максимальных различий спектров разных групп. Полученные результаты взаимных корреляций между спектрами различных материалов приведены в табл. 4.

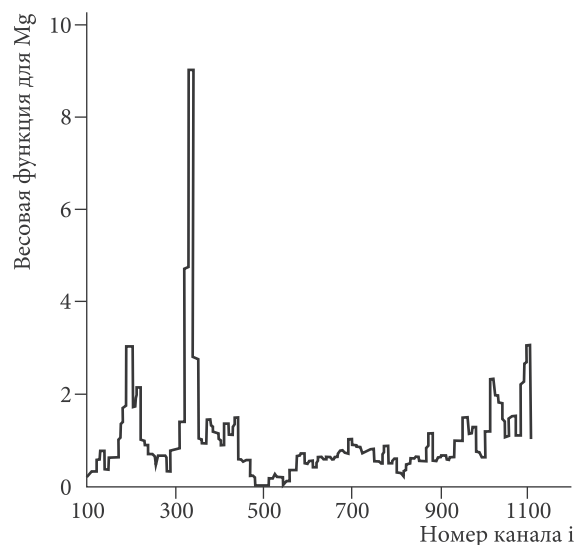
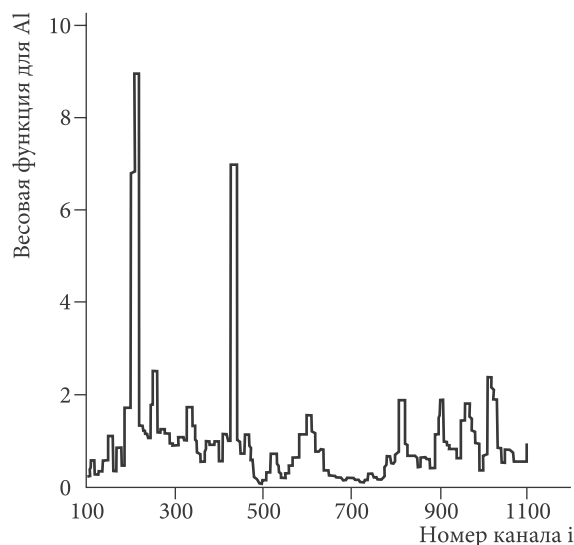


Рис. 4. Весовые функции для Al и Mg

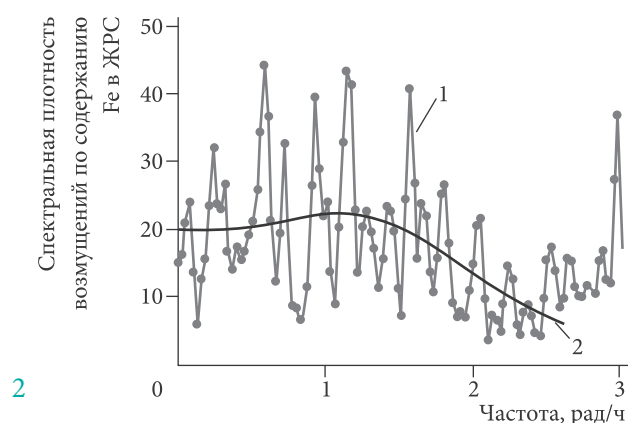
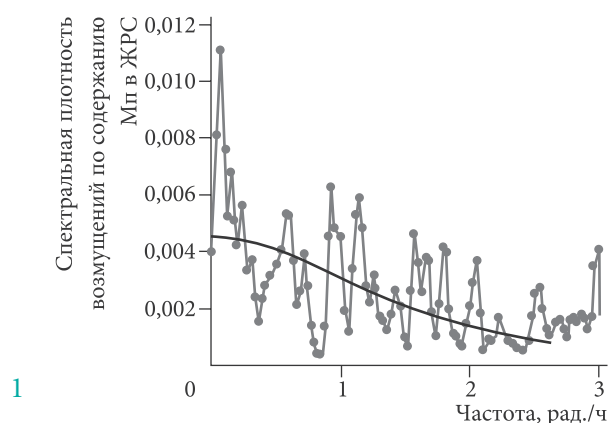


Рис. 5. Спектральные плотности возмущений по содержанию Fe и Mn в ЖРС (1 – спектральная плотность; 2 – аппроксимация)

Таблица 4.

Корреляции между спектрами материалов, модифицированными для классификации долей групп W / S / Q

Тип	Название	№	W					S			Q		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
W	Шлам	1	0,99	0,93	0,50	0,81	0,17	0,81	0,80	0,22	-0,17	-0,33	-0,11
	Колосниковая пыль	2	0,93	0,95	0,50	0,85	0,23	0,87	0,87	0,33	-0,07	-0,28	-0,01
	Окалина	3	0,50	0,50	0,66	0,61	0,65	0,53	0,54	0,61	0,38	0,32	0,43
	Агломерат	4	0,81	0,85	0,61	0,98	0,42	0,96	0,96	0,45	-0,01	-0,16	0,06
S	ССГПО	5	0,17	0,23	0,65	0,42	0,91	0,31	0,34	0,84	0,73	0,71	0,77
	Богословский ГОК	6	0,81	0,87	0,53	0,96	0,31	0,99	0,98	0,37	-0,10	-0,27	-0,03
	Сосновский рудник	7	0,80	0,87	0,54	0,96	0,34	0,98	0,99	0,41	-0,06	-0,23	0,01
Q	Стойленское	8	0,22	0,33	0,61	0,45	0,84	0,37	0,41	0,90	0,74	0,65	0,77
	Караадырское	9	-0,17	-0,07	0,38	-0,01	0,73	-0,10	-0,06	0,74	0,89	0,83	0,84
	Лебединский ГОК	10	-0,33	-0,28	0,32	-0,16	0,71	-0,27	-0,23	0,65	0,83	0,93	0,82
	Михайловское	11	-0,11	-0,01	0,43	0,06	0,77	-0,03	0,01	0,77	0,84	0,82	0,87

Из нее видно, что единство классификации на кварциты, скарны и техногенные компоненты в полной мере не достигнуто вследствие высокой степени сродства химического состава продукции ССГПО с кварцитами; низкой степени сродства окарины с прочими техногенными компонентами; близости химического состава агломератов

скарнам; наличия двух принципиально различных типов окарины.

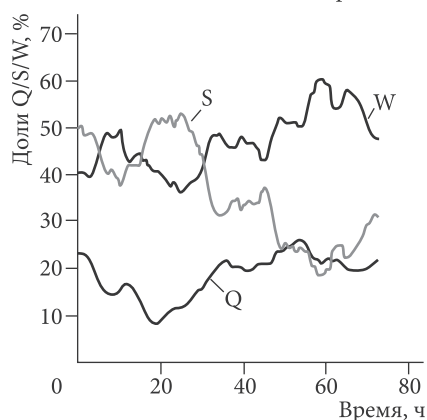
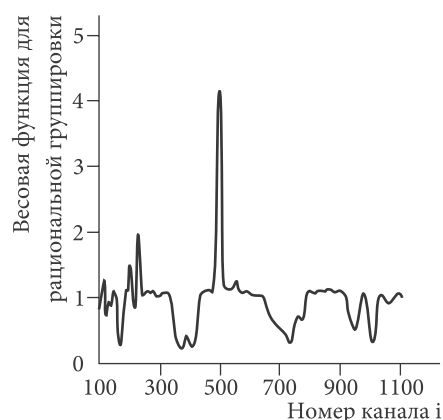
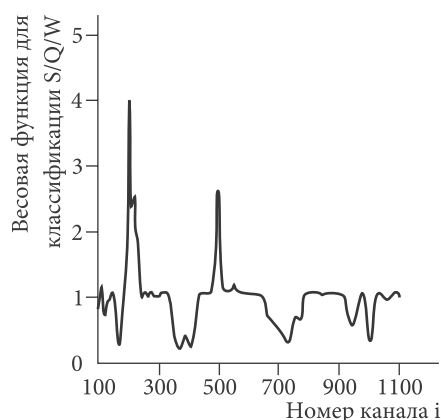
Исходя из указанных особенностей, можно изменить принцип классификации, подразделив материалы на три группы: техногенные без окарины; агломераты и скарны без продукции ССГПО; кварциты, продукция ССГПО и окари-

Таблица 5.

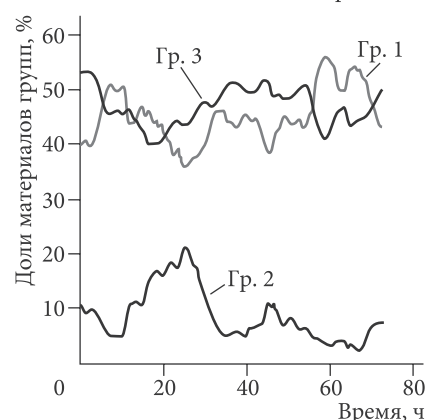
Корреляции между спектрами материалов, модифицированными для рационального распределения по группам

Тип	Название	№	Гр. 1		Гр. 2			Гр. 3					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гр. 1	Шлам	1	0,99	0,92	0,48	0,43	0,53	0,02	-0,07	-0,18	-0,06	0,10	-0,02
	Колосниковая пыль	2	0,92	0,95	0,58	0,56	0,58	0,15	0,05	-0,10	0,06	0,11	0,04
Гр. 2	Богословский ГОК	3	0,48	0,58	0,96	0,92	0,85	0,25	0,05	0,00	0,10	0,25	0,21
	Сосновский рудник	4	0,43	0,56	0,92	0,94	0,84	0,33	0,14	0,08	0,18	0,29	0,28
	Агломерат	5	0,53	0,58	0,85	0,84	0,93	0,39	0,20	0,20	0,25	0,48	0,41
Гр. 3	Стойленское	6	0,02	0,15	0,25	0,33	0,39	0,91	0,84	0,82	0,85	0,78	0,84
	Караадырское	7	-0,07	0,05	0,05	0,14	0,20	0,84	0,91	0,85	0,86	0,74	0,81
	Лебединский ГОК	8	-0,18	-0,10	0,00	0,08	0,20	0,82	0,85	0,93	0,85	0,79	0,84
	Михайловское	9	-0,06	0,06	0,10	0,18	0,25	0,85	0,86	0,85	0,88	0,76	0,82
	Окарина*	10	0,10	0,11	0,25	0,29	0,48	0,78	0,74	0,79	0,76	0,94	0,85
	ССГПО	11	-0,02	0,04	0,21	0,28	0,41	0,84	0,81	0,84	0,82	0,85	0,91

*из рассмотрения исключен один из трех образцов окарины, близкий Гр. 1



а



б

Рис. 6. Найденные весовые функции для группировки спектров и пример изменения долей соответствующих групп материалов в ЖРС (а – группировка Q/S/Q; б – рациональная группировка)

на. Подбор весов $\beta(i)$ для указанной классификации привел к получению результатов, представленных в табл. 5.

Отсюда видно, что удалось добиться группировки спектров материалов на три обособленные группы, что позволяет с высокой степенью достоверности оперативно определять долю материалов каждой группы в смеси ЖРС. На рис. 6 показаны найденные весовые функции для реализации двух рассмотренных классификаций, а также приведен пример изменения долей материалов групп во времени.

Заключение

Найденные в работе весовые функции для модификации спектров рентгенофлуоресцентных анализов смеси железорудных материалов позволяют реализовать в перспективе оперативное управление качеством металлургического агломерата с использованием набора пофакторных математических моделей, предложенных в [4, 5].

Проблемы организации такого управления заключаются в настоящий момент в недостаточно высокой точности идентификации содержания легких элементов, для повышения которой требуется перенастройка РФА-анализатора на новый диапазон, снижающая точность идентификации содержания более тяжелых *Fe, Ca, Mn*.

Показана принципиальная возможность определения по спектру генетической принадлежности материалов, то есть долей кварцитов, скарнов и техногенных компонентов. При этом высокая степень сродства химического состава продукции ССГПО с кварцитами и готовых агломератов со скарнами делает целесообразной, с позиции оперативного контроля, иную группировку материалов (табл. 4). В таком случае, при возможности обеспечения высокой степени постоянства или наличия данных о содержании продукции ССГПО в смеси, доли кварцитов, скарнов и техногенных компонентов могут быть рассчитаны.

Размещение скарнов и готовых агломератов в одной группе классификации ограничивает область применения РФА-анализа контролем состава ЖРС до ее смешения с возвратом, расход которого обычно известен. В противном случае необходимо проведение дополнительных исследований, направленных на получение данных о совместном влиянии долей скарнов и возврата на качество, которые неизбежно будут носить индивидуальный характер для условий различных предприятий. Это объясняется различием функций возврата, который для кон-

центраторов ряда месторождений является ком-
кующей фракцией.

Литература

1. Столяров В.Ф., Коновалов Н.М., Морозов В.В. Система оперативного контроля содержания металлов и плотности пульпы в потоке // 3-й конгресс обогатителей стран СНГ, 2001 г., МИСиС. – С. 201-202.
2. Пат. 2392608 РФ, МПК G01N23/00. Способ непрерывного бесконтактного рентгенофлуоресцентного анализа непосредственно в потоке сыпучих и твердых материалов / Волков А.И., Алов Н.В.; заявл. 08.07.20093; опубл. 20.06.2010.
3. Волков А.И., Алов Н.В., Ишметьев Е.Н. и др. Автоматизированная система непрерывного рентгенофлуоресцентного анализа сыпучих материалов / Сб. тезисов выставки инновационных проектов, посвященной 50-летию химического факультета. – М. МГУ. 2009.
4. Рябчиков М.Ю., Гребенникова В.В. Моделирование комплексного влияния производственных факторов на механическую прочность металлургического агломерата // Металлург. 2013. № 4. С. 40-47.
5. Рябчиков М.Ю., Гребенникова В.В., Рябчикова Е.С. Контроль качества металлургического агломерата с использованием модели восстановления // Сталь. 2014. № 2. С. 4-8.
6. Государственный реестр средств измерений – онлайн-просмотр реестров СИ, Госреестр средств измерений. Режим доступа свободный: <http://reestr.si.ru/>.
7. Волков А.И. Рентгенофлуоресцентный анализ железорудных смесей непосредственно в технологическом потоке. Дис. ... канд. техн. наук: 02.00.02. Москва, 2011. 177 с.
8. Ишметьев Е.Н., Романенко А.В., Ушеров А.И. и др. Производственно-аналитический комплекс для непрерывного измерения химического состава материалов в потоке в условиях металлургической и горнодобывающей промышленности [Электронный ресурс] // Информатизация и системы управления в промышленности. 2012. № 1(37). – Режим доступа: <http://isup.ru/articles/5/1467/>, свободный. – Загл. с экрана.
9. Электронный ресурс с документацией от Software Group of the European Synchrotron Radiation Facility. Режим доступа свободный: <http://pymca.sourceforge.net/documentation.html>.
10. Мансурова Н.Р. Влияние генезиса и основности шихты на минералогический состав и металлургические свойства агломерата. Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Москва, 2007. 132 с.