

УДК 622.788:669.054.8

## РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АГЛОМЕРАТА В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

© А. В. Масалимов<sup>1</sup>, Е. В. Ушерава<sup>1</sup>, П. Ю. Шаранов<sup>2</sup>,  
А. И. Ушеров<sup>1</sup>, Е. Н. Ишметьев<sup>3</sup>, О. Н. Нечепоренко<sup>4</sup>

*Статья поступила 20 марта 2015 г.*

Исследована возможность определения химического состава агломерата в производственных условиях в режиме реального времени с применением конвейерного рентгеноспектрального флуоресцентного анализатора CON-X 02. Относительная погрешность определения железа при его содержании 56 % составляет 0,30 % отн.; оксида кальция при его содержании 6 % — 2,33 % отн.; основности при ее значении 1,45 ед. — 6,33 % отн. Авторами предложена и экспериментально опробована модель расчета химического состава агломерата исходя из данных о химическом составе компонентов и их расходе на производство агломерата.

**Ключевые слова:** агломерат; рентгенофлуоресцентный анализ; химический состав; определение; железо; кальций; основность.

Одной из основных задач при производстве агломерата является получение продукта заданного и стабильного химического состава. Это необходимо для обеспечения требуемого шлакового и теплового режимов доменных печей с целью получения чугуна заданного качества и оптимальных показателей доменной плавки [1 – 3].

Для получения агломерата заданного и стабильного химического состава необходима своевременная и представительная информация о химическом составе компонентов аглошихты и произведенного агломерата, а также обеспечение аглофабрик автоматической системой дозирования компонентов аглошихты.

Основным инструментом для решения этих задач стал разработанный ЗАО «КонсОМ СКС» производственно-аналитический комплекс (ПАК) на базе конвейерного рентгеноспектрального флуоресцентного анализатора CON-X 02 (Baltic Scientific Instruments, Латвия).

Проведенные ранее испытания ПАК по анализу железорудной смеси, поступающей на аглофабрику № 3 ГОП ОАО «ММК» [4, 5], показали, что система позволяет определять химический состав материала с точностью, соответствующей требованиям ГОСТ 15054–80 «Руды железные, концентраты, окатыши. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги» и нормативным документам ОАО «ММК» (погрешность определения

железа — 0,4 % отн., CaO — 0,14 % отн., основности — 0,07 ед.).

С ноября 2008 г. ПАК работает на 3-й и 4-й агломерационных фабриках ОАО «ММК» в режиме «Советчика дозировщика», при котором на основании данных о химическом составе железорудной смеси, полученных ПАК в реальном времени, дозировщик шихтового отделения вручную рассчитывает количество известняка, которое надо внести в шихту.

Для реализации автоматизированной подачи известняка в агломерационную шихту необходимо наличие обратной связи, базирующейся на данных о химическом составе агломерата (конечной продукции) перед погрузкой в хопперы. В настоящее время агломерат анализируют путем отбора представительной пробы массой до 180 кг каждые 30 мин механическим пробоотборником. Частную пробу с помощью системы желобов сокращают до 15 – 20 кг и в желобе щековой дробилки дробят до крупности 0 – 10 мм, оставшуюся часть пробы направляют в отвал. После дробления пробу сокращают три раза на желобном делителе до массы 2,0 – 2,5 кг, дробят на валковой дробилке до крупности 0 – 3 мм, после чего сокращают до 0,5 кг на делителе и истирают на дисковом истирателе до фракции 0,071 мм. Подготовленную пробу массой до 100 г направляют на химический анализ. Время, проходящее от отбора пробы до получения результатов химического анализа, составляет порядка двух часов. Это делает существующую систему пробоотбора и анализа агломерата непригодной для мониторинга состава агломерата в режиме реального времени.

С целью изучения возможности использования ПАК для контроля химического состава готового агломерата образцы агломерата проанализировали в лабораторных условиях с помощью анализатора

<sup>1</sup> Магнитогорский Государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия;  
e-mail: a.v.masalimov@yandex.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

<sup>3</sup> ЗАО «КонсОМ СКС», г. Магнитогорск, Россия.

<sup>4</sup> ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», г. Магнитогорск, Россия.

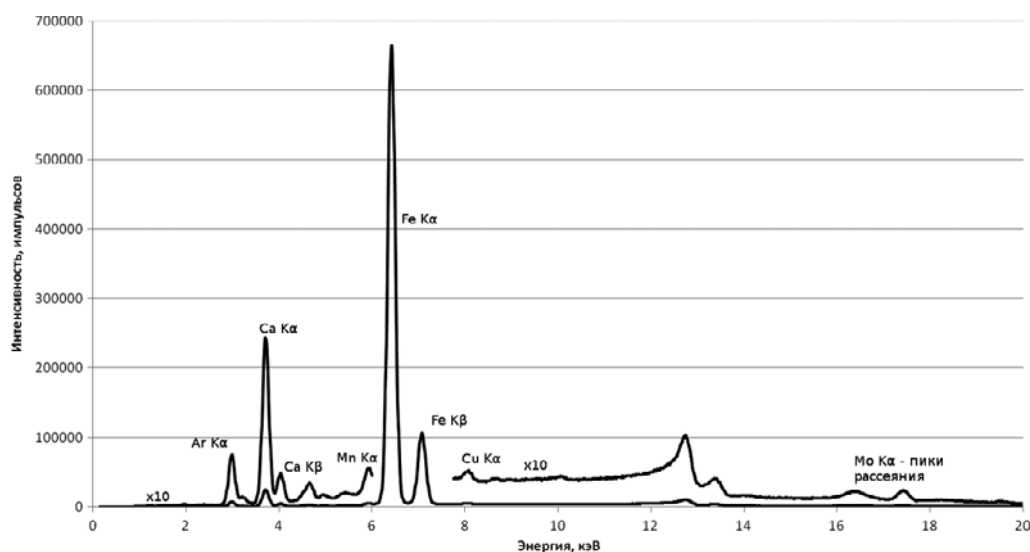


Рис. 1. Рентгеновский спектр агломерата, полученный с помощью спектрометра CON-X 02

CON-X 02. Спектр образца промышленного агломерата представлен на рис. 1.

Как видно, в спектре наблюдаются характеристические линии Ar Kα, Ca Kβ, Ca Kα, Mn Kα, Fe Kα, Fe Kβ, Cu Kα, когерентное и некогерентное рассеяние от пика Mo Kα. Все пики четко разрешены.

Таким образом, с помощью анализатора CON-X 02, входящего в состав ПАК, возможно определение в агломерате кальция, марганца, железа и меди при их совместном присутствии.

Для оценки точности результатов анализа путем спекания были созданы стандартные образцы лабораторного агломерата, химический состав которых (по данным химической лаборатории ГОП ОАО «ММК») представлен в табл. 1.

Для определения возможности проведения количественного анализа построили графики зависимости отношения интенсивностей характеристических линий железа и кальция к интенсивности пика рассеяния характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки (в работе использовали трубку с анодом из молибдена) от массовой доли определяемых компонентов в образце. Это позволило стабилизировать колебания значений аналитического сигнала, а также частично учесть влияние матрицы (рис. 2).

Как видно из рис. 2, во всем диапазоне содержания определяемых элементов в образцах градуировочные зависимости близки к линейным, что позволяет использовать данный метод для определения элементного состава агломерата.

Результаты определения железа и кальция представлены в табл. 2, 3.

Содержания железа и кальция определяли с помощью анализатора CON-X 02 по характеристическим линиям соответствующих элементов, а основность — по эмпирической методике [4, 5].

Погрешность определения (случайная, так как систематическая погрешность была устранена на этапе калибровки) химического состава агломерата с помощью ПАК составляет: для железа — 0,17 % масс., для кальция — 0,14 % масс., для основности — 0,09 ед. Доверительный интервал ( $P = 0,95$ ) составляет 0,08 % для кальция и 0,18 % для железа.

Моделирование использования ПАК в промышленных условиях проводили в условиях действующего производства аглофабрики № 3 ОАО «ММК». Прибор установили в АСО аглофабрики № 3 на специальном стенде, позволявшем пропускать пробу агломерата под анализатором CON-X 02. Пробу промышленного агломерата, отобранную по описанной выше методи-

Таблица 1. Химический состав подготовленных стандартных образцов агломерата

| Номер образца | Массовая доля, % |                  |       |      |                                | Основность, ед. |
|---------------|------------------|------------------|-------|------|--------------------------------|-----------------|
|               | Fe               | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                 |
| 1             | 57,6             | 6,55             | 7,56  | 1,96 | 2,06                           | 1,15            |
| 2             | 57,4             | 6,41             | 7,83  | 1,94 | 2,10                           | 1,22            |
| 3             | 57,0             | 6,61             | 8,57  | 2,06 | 2,01                           | 1,30            |
| 4             | 56,4             | 6,59             | 8,98  | 2,09 | 2,01                           | 1,36            |
| 5             | 56,0             | 6,52             | 9,59  | 2,02 | 1,96                           | 1,47            |
| 6             | 55,6             | 6,53             | 10,30 | 2,11 | 2,06                           | 1,58            |
| 7             | 55,2             | 6,49             | 10,75 | 2,15 | 2,10                           | 1,66            |
| 8             | 54,8             | 6,46             | 11,26 | 2,1  | 2,08                           | 1,74            |

Таблица 2. Результаты определения кальция и железа в стандартных образцах агломерата

| Номер пробы | Массовая доля, % |      |                          |       | Отклонение содержания, определенного методом РФА, от паспортного значения, % |       |
|-------------|------------------|------|--------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------|-------|
|             | по паспорту      |      | определенная методом РФА |       |                                                                              |       |
|             | Ca               | Fe   | Ca                       | Fe    |                                                                              |       |
| 1           | 5,4              | 57,6 | 5,28                     | 57,75 | −0,12                                                                        | 0,15  |
| 2           | 5,59             | 57,4 | 5,77                     | 57,18 | 0,18                                                                         | −0,22 |
| 3           | 6,12             | 57   | 6,1                      | 56,86 | −0,02                                                                        | −0,14 |
| 4           | 6,41             | 56,4 | 6,39                     | 56,58 | −0,02                                                                        | 0,18  |
| 5           | 6,85             | 56   | 6,93                     | 55,94 | 0,08                                                                         | −0,06 |
| 6           | 7,36             | 55,6 | 7,38                     | 55,56 | 0,02                                                                         | −0,04 |
| 7           | 7,68             | 55,2 | 7,49                     | 55,42 | −0,19                                                                        | 0,22  |
| 8           | 8,04             | 54,8 | 8,1                      | 54,72 | 0,06                                                                         | −0,08 |

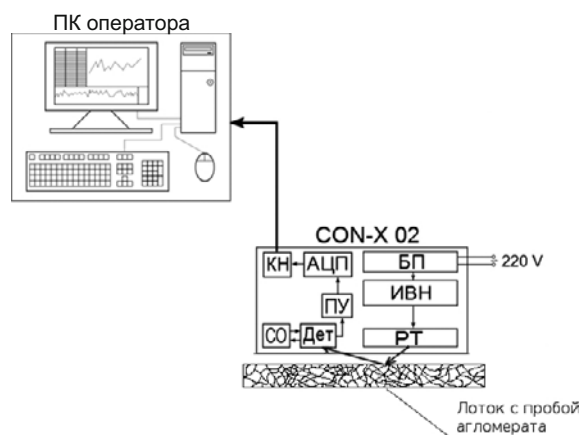


Рис. 3. Схема анализа промышленных образцов агломерата

ке, массой 12 – 18 кг и крупностью 0 – 10 мм насыпали в два деревянных лотка (250 × 450 × 50 мм) и вручную пропускали под анализатором. Для реализации непрерывной подачи пробы после пропускания первого лотка пропускали второй, одновременно сыпая пробу из первого лотка в барабан, где ее перемешивали и заново насыпали в лоток. Далее лоток вновь пропускали под анализатором. Операцию повторяли до тех пор, пока каждый лоток не проходил под анализа-

Таблица 3. Результаты определения основности стандартных образцов агломерата

| Номер пробы | Основность, ед. |                          | Отклонение содержания, определенного методом РФА, от паспортного значения, ед. |
|-------------|-----------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
|             | по паспорту     | определенная методом РФА |                                                                                |
| 1           | 1,15            | 1,20                     | 0,05                                                                           |
| 2           | 1,22            | 1,18                     | -0,04                                                                          |
| 3           | 1,30            | 1,27                     | -0,03                                                                          |
| 4           | 1,36            | 1,30                     | -0,06                                                                          |
| 5           | 1,47            | 1,50                     | 0,03                                                                           |
| 6           | 1,58            | 1,60                     | 0,02                                                                           |
| 7           | 1,66            | 1,61                     | -0,05                                                                          |
| 8           | 1,74            | 1,78                     | 0,04                                                                           |

тором пять раз. Время набора одного спектра составляло 10 мин. Время от начала отбора пробы до выдачи результата химического анализа агломерата составляло 15 – 20 мин.

Схема анализа представлена на рис. 3. Первичное излучение создается рентгеновской трубкой с молибденовым анодом (напряжение — 25 кВ, сила тока — 600 мкА), которая в непрерывном режиме облучает проходящий под анализатором материал. Флуоресцентное излучение от материала поступает на полу-

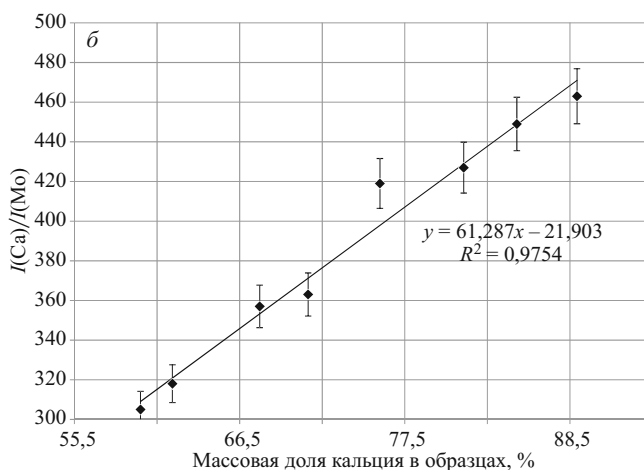
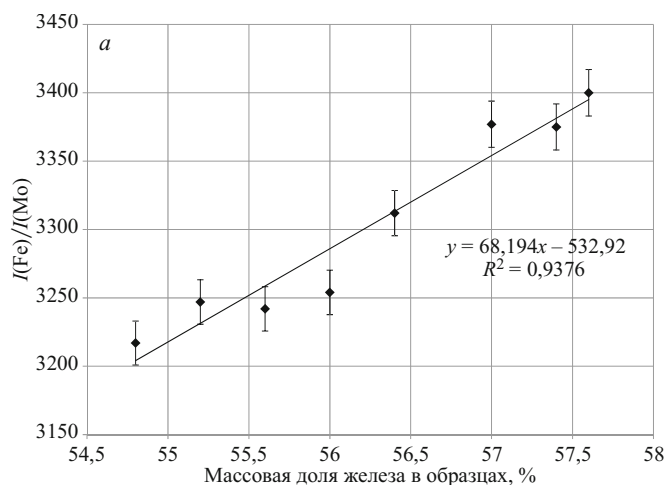


Рис. 2. Зависимости отношения интенсивностей линий Fe Ka (а) и Ca Ka (б) к интенсивности когерентного рассеяния характеристической линии Mo Ka от содержания определяемых элементов в образцах агломерата

проводниковый дрейфовый детектор разрешением 160 эВ. Контроллер собирает и хранит информацию, полученную от детектора в течение заданного промежутка времени (в рамках эксперимента оно составляло 10 мин). Затем эта информация передается по системе связи на компьютер оператора, где с помощью программного комплекса AssayKit [6] методом фундаментальных параметров происходит расчет среднего химического состава руды, прошедшей под анализатором за указанный промежуток времени.

Одновременно с анализом агломерата анализировали состав железорудной смеси, поступающей на аглофабрику, с помощью действующего в режиме советника дозировщика ПАК [4, 5].

По результатам анализа формировали паспорт партии железорудного сырья (массы железорудной смеси, поступившей на аглофабрику № 3 за час). Дан-

ную партию спекали в агломерате, при этом задержка от поступления железорудной смеси на аглофабрику до получения готового агломерата составляет 2,5 ч. Из полученной партии агломерата отбирали накопительную пробу, которую после подготовки пропускали под анализатором.

Параллельно на основании расхода компонентов аглошихты (железорудной смеси, флюса, кокса) устанавливаемого дозировщиком шихтового отделения, и их химического состава с использованием математической модели рассчитывали химический состав агломерата.

Математическая модель создана на основании уравнений материального баланса агломерационного процесса [7 – 9].

$$\omega_{\text{Fe}}^{\text{агл}} = \frac{0,9925G_{\text{руда}}(100 - W_{\text{руда}})\omega_{\text{Fe}}^{\text{руда}}}{G_{\text{руда}}(100 - W_{\text{руда}})(0,68 + 0,005\omega_{\text{Fe}}^{\text{руда}}) + G_{\text{изв}}(100 - W_{\text{изв}})(0,2975 + 0,005\omega_{\text{CaO}}^{\text{изв}}) + G_{\text{кокс}}(100 - W_{\text{кокс}})\frac{A^d}{100}},$$

$$\omega_{\text{CaO}}^{\text{агл}} = \frac{0,9925[G_{\text{руда}}(100 - W_{\text{руда}})\omega_{\text{CaO}}^{\text{руда}} + G_{\text{изв}}(100 - W_{\text{изв}})\omega_{\text{CaO}}^{\text{изв}} + G_{\text{кокс}}(100 - W_{\text{кокс}})\omega_{\text{CaO}}^{\text{кокс}}]}{G_{\text{руда}}(100 - W_{\text{руда}})(0,68 + 0,005\omega_{\text{Fe}}^{\text{руда}}) + G_{\text{изв}}(100 - W_{\text{изв}})(0,2975 + 0,005\omega_{\text{CaO}}^{\text{изв}}) + G_{\text{кокс}}(100 - W_{\text{кокс}})\frac{A^d}{100}},$$

$$\omega_{\text{SiO}_2}^{\text{агл}} = \frac{0,9925[G_{\text{руда}}(100 - W_{\text{руда}})\omega_{\text{SiO}_2}^{\text{руда}} + G_{\text{изв}}(100 - W_{\text{изв}})\omega_{\text{SiO}_2}^{\text{изв}} + G_{\text{кокс}}(100 - W_{\text{кокс}})\omega_{\text{SiO}_2}^{\text{кокс}}]}{G_{\text{руда}}(100 - W_{\text{руда}})(0,68 + 0,005\omega_{\text{Fe}}^{\text{руда}}) + G_{\text{изв}}(100 - W_{\text{изв}})(0,2975 + 0,005\omega_{\text{CaO}}^{\text{изв}}) + G_{\text{кокс}}(100 - W_{\text{кокс}})\frac{A^d}{100}},$$

где  $\omega_i^{\text{агл}}$ ,  $\omega_i^{\text{руда}}$ ,  $\omega_i^{\text{изв}}$ ,  $\omega_i^{\text{кокс}}$  — массовые доли  $i$ -го компонента в агломерате, железорудной смеси (данные ПАК), известняке (данные ОТК) и коксе (данные ОТК) соответственно;  $W_j$  — массовая доля влаги в  $j$ -м компоненте агломерационной шихты, % масс. (данные ОТК);  $G_j$  — расход  $j$ -го компонента, вносимого в агломерационную шихту, кг/с (устанавливается дозировщиком шихтового отделения аглофабрики);  $A^d$  — массовая доля золы в коксе, % масс. (данные ОТК).

Химический состав агломерата, рассчитанный по предлагаемой математической модели исходя из состава железорудной смеси, сравнили с определенным рентгенофлуоресцентным методом (с учетом временного смещения). Результаты представлены в табл. 4. Содержание СаО определяли исходя из предположения, что весь кальций находится в форме СаО.

Среднеквадратичное отклонение

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2}$$

(где  $x_i$ ,  $y_i$  — рассчитанное и найденное содержания компонента агломерата соответственно) расчетного химического состава агломерата от найденного со-

ставляет: для железа — 0,30 % масс., для оксида кальция — 0,10 % масс., для основности — 0,34 ед. Коэффициенты корреляции составляют 0,92, 0,84 и 0,71 соответственно.

Отклонение расчетных значений содержания оксида кальция не превышает погрешности измерения, установленной нормативными документами ОАО «ММК», и его можно считать достаточно точным и удовлетворяющим требованиям нормативных документов ОАО «ММК» и не требующим поправок. Расчет содержания железа и основности агломерата содержит систематическую ошибку и нуждается в дополнительной корректировке.

По результатам исследований готовится реконструкция узла погрузки агломерата аглофабрики № 3 ОАО «ММК» с установкой лабораторного конвейера для анализа с помощью ПАК пробы, отобранной механизированным пробоотборником.

Таким образом, ПАК позволяет контролировать с достаточной точностью химический состав агломерата по содержанию железа в диапазоне 55 – 57,5 % масс. (погрешность определения — 0,30 % отн.), оксида кальция в диапазоне 5,5 – 8 % масс. (погрешность определения — 2,33 % отн.), основности в диа-

**Таблица 4.** Химический состав и основность агломерата, рассчитанные по предлагаемой математической модели исходя из состава железорудной смеси и определенные рентгенофлуоресцентным методом

| Номер партии | Расчет      |              |                 | Результаты РФА |              |                 |
|--------------|-------------|--------------|-----------------|----------------|--------------|-----------------|
|              | Fe, % масс. | CaO, % масс. | Основность, ед. | Fe, % масс.    | CaO, % масс. | Основность, ед. |
| 1            | 56,09       | 10,72        | 1,80            | 55,68          | 10,66        | 1,48            |
| 2            | 56,00       | 10,71        | 1,84            | 55,71          | 10,61        | 1,48            |
| 3            | 56,01       | 10,70        | 1,81            | 55,77          | 10,59        | 1,42            |
| 4            | 55,97       | 10,44        | 1,83            | 55,68          | 10,55        | 1,50            |
| 5            | 56,08       | 10,25        | 1,78            | 55,79          | 10,46        | 1,44            |
| 6            | 55,73       | 10,72        | 1,88            | 55,68          | 10,65        | 1,48            |
| 7            | 55,28       | 11,21        | 2,04            | 55,24          | 11,17        | 1,62            |
| 8            | 55,38       | 11,22        | 2,04            | 55,29          | 11,14        | 1,64            |
| 9            | 55,49       | 11,23        | 1,99            | 55,32          | 11,19        | 1,61            |
| 10           | 56,68       | 9,66         | 1,64            | 56,22          | 9,77         | 1,51            |
| 11           | 57,06       | 9,72         | 1,56            | 56,57          | 9,80         | 1,48            |
| 12           | 56,57       | 9,90         | 1,68            | 56,35          | 9,89         | 1,52            |

пазоне 1,15 – 1,7 ед. (погрешность определения — 6,33 % отн.). Внедрение ПАК для контроля химического состава агломерационной шихты и агломерата позволит реализовать дозировку CaO в агломерационную шихту в автоматизированном режиме и уменьшить колебания основности в готовом агломерате, а также сократить время анализа и получения информации о химическом составе отгружаемого агломерата с 90 до 10 – 15 мин.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гончаров Б. Ф. Подготовка шихтовых материалов к доменной плавке. — М.: Металлургия, 1967. — 187 с.
2. Гончаров Б. Ф., Соломахин М. С. Производство чугуна. — М.: Металлургия, 1965. — 368 с.
3. Щербаков В. П. Доменное производство. — М.: Металлургия, 1964. — 456 с.
4. Алов Н. В., Волков А. И., Ишметьев Е. Н. и др. Непрерывный рентгенофлуоресцентный анализ железорудных смесей в производстве агломерата / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 133 – 137.
5. Alov N., Ishmet'ev E., Usherov A., et al. Determination of chemical composition of iron-ore mixtures directly on a conveyor belt by energy-dispersive X-ray fluorescence analysis / 7<sup>th</sup> International Conference on Instrumental Methods of Analysis. 18 – 22 September 2011. Chania, Crete, Greece. Abstracts. P. P278.
6. Sokolov A. D., Docenko D., Bliakher E., et al. On-line analysis of chrome-iron ores on a conveyor belt using x-ray fluorescence analysis / X-Ray Spectrom. 2005. Vol. 34. N 5. P. 456.
7. Жилкин В. П., Доронин Д. Н. Производство агломерата. Технология, оборудование, автоматизация. — Екатеринбург: Уральский центр ПР и рекламы, 2004. — 292 с.
8. Нейасов А. Г. Расчеты шихты, материального и теплового балансов агломерационного процесса. — Свердловск: Изд. УПИ им. С. М. Кирова, 1983. — 68 с.

9. Подготовка руд и доменный процесс: справочник. Т. 1. / Под ред. Е. Ф. Вегмана. — М.: Металлургия, 1989. — 496 с.

## REFERENCES

1. Goncharov B. F. Podgotovka shikhtovykh materialov k domennoi pлавке [Preparation of the raw materials to the blast furnace]. — Moscow: Metallurgiya, 1967. — 187 p. [in Russian].
2. Goncharov B. F., Solomakhin M. S. Proizvodstvo chuguna [Pig iron production]. — Moscow: Metallurgiya, 1965. — 368 p. [in Russian].
3. Shcherbakov V. P. Domennoe proizvodstvo [Blast furnaces]. — Moscow: Metallurgiya, 1964. — 456 p. [in Russian].
4. Alov N. V., Volkov A. I., Ishmet'ev E. N., et al. Nepreryvnyi rentgeno-florestsentnyi analiz zhelezorudnykh smesei v proizvodstve aglomerata [A continuous x-ray fluorescence analysis of the iron compounds in the production of sinter] / Zh. Analit. Khim. 2010. Vol. 65. N 2. P. 133 – 137 [in Russian].
5. Alov N., Ishmet'ev E., Usherov A., et al. Determination of chemical composition of iron-ore mixtures directly on a conveyor belt by energy-dispersive x-ray fluorescence analysis / 7<sup>th</sup> International Conference on Instrumental Methods of Analysis. 18 – 22 September 2011. Chania, Crete, Greece. Abstracts. P. P278.
6. Sokolov A. D., Docenko D., Bliakher E., et al. On-line analysis of chrome-iron ores on a conveyor belt using x-ray fluorescence analysis / X-Ray Spectrom. 2005. Vol. 34. N 5. P. 456.
7. Zhilkin V. P., Doronin D. N. Proizvodstvo aglomerata. Tekhnologiya, oborudovanie, avtomatizatsiya [Production of agglomerate. Technology, equipment and automation]. — Yekaterinburg: Ural'skii tsentr PR i reklamy, 2004. — 292 p. [in Russian].
8. Neyasov A. G. Raschety shikhty, material'nogo i teplovogo balansov aglomeratsionnogo protsessa [Charge calculations, material and heat balances of the sintering process]. — Sverdlovsk: Izd. UPI im. S. M. Kirova, 1983. — 68 p. [in Russian].
9. Vegman E. F. (ed.). Podgotovka rud i domennyi protsess: spravochnik [Preparation of ores and blast furnace process]. Vol. 1. — Moscow: Metallurgiya, 1989. — 496 p. [in Russian].