

УДК 669.2; 54.06

РЕНТГЕНОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

И. С. Якимов, профессор кафедры композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов

О. Е. Безрукова, инженер-исследователь

П. С. Дубинин, инженер-исследователь

А. Ф. Шиманский, заведующий кафедрой композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия.

Реферат. Необходимым элементом производства цветных металлов в горно-металлургическом комплексе цветной металлургии является аналитический контроль баланса металлов и качества технологических продуктов на всех этапах технологической цепочки производства: от минерального сырья до конечной продукции. Свойства руд и промежуточных твердофазных технологических продуктов переработки, определяющие эффективность технологий, как правило, присущи не столько химическим элементам, сколько минеральным фазам и их агрегатам. Поэтому, в большинстве случаев для обеспечения управления технологиями наряду с химическим необходим и контроль минерально-фазового состава. Наиболее эффективным является их оперативный комплексный контроль, который должен быть высокоавтоматизированным, достаточно универсальным и, по возможности, неразрушающим. Наиболее полно этим требованиям может удовлетворять комплексное использование методов элементного рентгеноспектрального (РСА) и вещественного рентгенофазового (РФА) анализов. При этом, лимитирующим звеном в реализации комплексного контроля являются методы РФА в силу сложности разработки их автоматизированных методик для оперативного анализа конкретных руд, промежуточных технологических и конечных продуктов. Данная работа посвящена изложению некоторых новых подходов к автоматизации и комплексному использованию методов РСА и РФА. Изложение выполнено на примерах методических разработок авторов в области контроля минерально-фазового состава золотосодержащих сульфидных руд и продуктов их обогащения, и контроля состава

электролитов алюминиевого производства комплексом методов РСА и РФА. Особое внимание уделяется автоматизации РФА по методу полнопрофильного анализа Ритвельда, как наиболее перспективному для контроля минерально-фазового состава с учетом особенностей реальной кристаллической структуры фаз-компонентов. Приведены оценки точности разработанных методов.

Ключевые слова: аналитический производственный контроль, рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ, полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. золотосодержащие сульфидные руды, электролиты алюминиевого производства.

X-RAY PROCESS CONTROL AT MINING AND METALLURGICAL COMPLEX OF NONFERROUS METALLURGY

I. S. Yakimov, Professor of the Department of Composite Materials and Physical Chemistry of Metallurgical Processes

O. E. Bezrukova, research engineer

P. S. Dubinin, research engineer

A. F. Shimansky, Head of the Department of Composite Materials and Physical Chemistry of Metallurgical Processes

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

Abstract. An essential stage of the production of non-ferrous metals at the mining and smelting company of non-ferrous metallurgy is an analytical control of the balance of metals and product quality at all stages of the technological chain of production: from mineral raw materials to final products. The properties of ores and intermediate solid-phase technological products of processing are determined by mineral phases and their aggregates. Therefore, to ensure the management of technology, it is necessary to use both chemical and mineral-phase composition. Such complex control should be automated, universal and, if possible, non-destructive. X-ray spectral (XRF) and X-ray phase (XRD) analyzes are well suited for this. In this case, the limiting element in the implementation of integrated control are the methods of XRD due to the complexity of developing their automated methods for the operational analysis of ores, intermediate and final products. This paper describes some new approaches to au-

tomation and the integrated use of XRF and XRD methods. Examples of the methodological developments of the authors in the field of control of the phase composition of gold-containing sulfide ores and products of their enrichment and control of the composition of electrolytes of aluminum production are given. Particular attention is paid to the automation of XRD by the Rietveld full-profile analysis method, as the most promising for controlling the phase composition, taking into account the features of the real crystalline structure of the phases. The estimates of the accuracy of the developed methods are given.

Key words. Analytical control, XRF analysis, XRD phase analysis, full-profile Rietveld analysis, gold sulfide ores, aluminum bath electrolytes.

Введение

Большая ресурсная база обеспечивает конкурентные позиции горно-металлургической отрасли РФ. В мире набирает ход третья промышленная революция – происходит новый виток интеграции достижений науки и техники в производство. Эта интеграция может обеспечить стремительное развитие горно-металлургического комплекса цветной металлургии в среднесрочной перспективе. Масштабные преобразования нарастают в области развития ресурсосберегающих технологий глубокой многостадийной переработки минерального сырья. Такие технологии включают автоматизированное управление технологическими процессами, необходимым элементом которого является оперативный аналитический контроль качества входных рудопотоков и промежуточных продуктов в технологической цепочке переработки минерального сырья и производства цветных металлов. Современные руды в большинстве отличаются сложным составом и строением. Технологические свойства руды, определяющие технологию их обогащения и переработки, присущи непосредственно минералам и минеральным агрегатам, а не отдельным химическим элементам или компонентам. Это приводит к тому, что контроль только химического состава не может в полной мере определить технологию и качество переработки. Поэтому, для обеспечения эффективности управления технологиями наряду с химическим необходим и контроль минерально-фазового состава.

В зависимости от сырья, технологий и требований к качеству аналитический контроль может выполняться различными физическими и химическими методами.

Однако, требования к оперативности, достоверности и качеству контроля значительно сужают круг выбора подходящих методов. В частности, аналитические методы, как отмечено выше, должны обеспечивать комплексный контроль химического и минерально-фазового состава, быть высокоавтоматизированными и, по возможности, неразрушающими. Наиболее полно этим требованиям удовлетворяет комплексное использование неразрушающих методов рентгеноспектрального (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов, разумеется, в области их действия. При использовании современных рентгеновских приборов, метод РСА в варианте рентгенофлуоресцентного волнового анализа обеспечивает элементный анализ от бора, а более оперативного энергодисперсионного – от натрия, с хорошей точностью, особенно высокой для тяжелых элементов, предел обнаружения которых достигает ~ 0,001% масс. Метод РФА обеспечивает фазовый анализ любых мелкокристаллических и порошковых образцов, в т.ч. минеральных, предел обнаружения ~ 0,3–0,5 % масс./фазу, а точность ~ 0,3-1% масс./фазу (при наличии нано размерных и аморфных фаз – понижается). Оперативность анализа до ~ 10 мин./ образец, а в ряде приложений и быстрее. Следует отметить, что для достижения указанных характеристик требуется создание методик, ориентированных на конкретные объекты, например, руды конкретного месторождения.

Лимитирующим звеном в использовании комплексного контроля методами РСА и РФА являются методы РФА в силу сложности разработки их автоматизированных методик для оперативного анализа конкретных руд и технологических продуктов. Количественные методы РФА (КРФА) делятся на градуировочные и бесстандартные. Первые измеряют фазовый состав по градуировочным графикам зависимости фазового состава от интенсивности рентгеновских рефлексов фаз, предварительно построенным с помощью стандартных образцов. Проблемой здесь является создание многофазных стандартных образцов с точно известным фазовым составом (СОФС) и реальной кристаллической структурой фаз, адекватной измеряемым объектам. Вторые основаны на вычислении фазового состава по масштабным коэффициентам, получаемым в результате моделирования экспериментальной рентгенограммы образца суммой расчетных рентгенограмм фаз-компонентов. Наиболее точным из них является КРФА по интерактивному методу полнопрофильного анализа Ритвельда [1], использующий для моделирования данные об атомно-кристаллической структуре фаз. Проблемой здесь является сложность создания высокоавтоматизированных методик КРФА конкретных многофазных руд и продуктов на базе чисто интерактивного метода

Ритвельда. Главной причиной является неустойчивость решения многопараметрической задачи моделирования рентгенограмм совместно с уточнением микрокристаллической и атомно-кристаллической структуры фаз-компонентов, что необходимо для достижения высокой точности анализа. Кроме того, в случае изменчивости качественного фазового состава требуется автоматизированная рентгенофазовая идентификация образцов. Тем не менее, возможность точного КРФА с уточнением микрокристаллической и атомно-кристаллической структуры фаз делает анализ по Ритвельду чрезвычайно перспективным для производственного контроля. В целом, использование КРФА по Ритвельду в промышленности пока недостаточно развито, однако начиная с 2012–2014гг отмечен прогресс в этой области [2]. Пример удачного применения РФА по Ритвельду в качестве рутинной методики, позволяющей анализировать порядка 500 образцов минерального состава медных и молибденовых руд и концентратов в день, описан в [3]. В [4] показано, что совместное использование данных РСА и РФА по методу Ритвельда может быть хорошей альтернативой оптической и сканирующей электронной микроскопии, используемой в лабораторных исследованиях минерального состава для выбора способов переработки руд. Перспективным направлением при геолого-технологической оценке минерального состава рудных месторождений и ряда других приложений является автоматизированный рентгенодифракционный кластерный анализ [5]. Наиболее перспективной формой контроля технологического процесса является автоматический on-line контроль одновременно химического и минерально-фазового состава. Техническими предпосылками развития такого комплексного контроля является создание комбинированных высокотехнологичных анализаторов РСА + РФА со скоростными детекторами. Некоторые из них могут обеспечивать минералогический анализ твердых образцов и пульпы в реальном времени [6–7].

В данной работе обсуждаются подходы к развитию комплексного анализа химического и минерально-фазового состава методами РСА и КРФА и к автоматизации КРФА на базе метода Ритвельда для аналитического контроля на некоторых предприятиях горно-металлургической отрасли. Изложение выполнено на примерах методических разработок авторов для контроля состава золотосодержащих сульфидных руд и продуктов, и электролитов алюминиевого производства.

1. Контроль состава золотосодержащих сульфидных руд и продуктов обогащения

В современной золотодобывающей промышленности особый интерес представляют золотосульфидные руды, с которыми связано более 40% мировых запасов металла [8], присутствующего преимущественно в тонкодисперсной форме в сульфидах (пирите, пирротине, арсенопирите, халькопирите и т.д.). Сульфидные золотосодержащие руды характеризуются большим разнообразием минерального состава и строения. Например, образцы первичной руды Олимпиадинского месторождения (ОМ) имеют сложный состав, в среднем, около 15 фаз рудных и нерудных минералов в регистрируемом методом РФА содержании – от долей до десятков %. Многие из минералов представляют твердые растворы переменного химического состава, что сопровождается и изменениями в их кристаллическом строении, часть минералов агрегирована. Суммарное содержание сульфидов в образцах первичной руды находится в интервалах от 1–2 до 3–5 %. Сложность и вариативность минерального состава препятствует созданию СОФС руд ОМ и разработке основанных на СОФС хорошо автоматизируемых градуировочных методов КРФА. В этих условиях для контроля минерального состава на ОГОК ОМ нами адаптированы нестандартные методы КРФА, в т.ч. методами Ритвельда и мультирефлексного RIR.

Основной минеральный состав образцов представлен в табл. 1. Большинство минералов, в т.ч. пирротин и арсенопирит, представлен твердыми растворами. Для повышения точности КРФА сульфидов кристаллические структуры пирротина и арсенопирита уточнены по методу Ритвельда. Во многих образцах обнаружены также минералы Ankerite, Almandine, Cronstedtite, Margarite, Cervantite (Sb_2O_4), и ряд примесных (доли %) фаз, Rutile, Sphalerite, Hematite и др., также требующих учета при выполнении нестандартного КРФА.

Таблица 1 – Основной минеральный состав образцов по данным РФА

№	Formula	Mineral Name
1.	Fe ₇ S ₈	Pyrrhotite-4
2.	Fe As S (As _{0.89} Fe _{1.01} S _{1.10})	Arsenopyrite
3.	Fe S ₂	Pyrite
4.	Sb ₂ S ₃	Stibnite
5.	Fe Sb ₂ S ₄	Berthierite
6.	(Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Clinochlore-1
7.	Si O ₂	Quartz
8.	(K,Na)(Al, Fe) ₂ (Si ₃ Al) ₁ O ₁₀ (OH) ₂	Muscovite

9.	(Na , Ca) (Si , Al) 4 O 8	Albite
10.	Ca C O 3	Calcite
11.	(Ca, Mg) C O 3	Calcite magnesian
12.	Ca Mg (C O 3) 2	Dolomite

На рис. 1 представлен пример качественного и количественного РФА одного из образцов руды по программе ИПС РФА [9] со встроенными новыми методами кластерной фазовой идентификации [10] и мультирефлексного RIR по корундовым числам фаз [11].

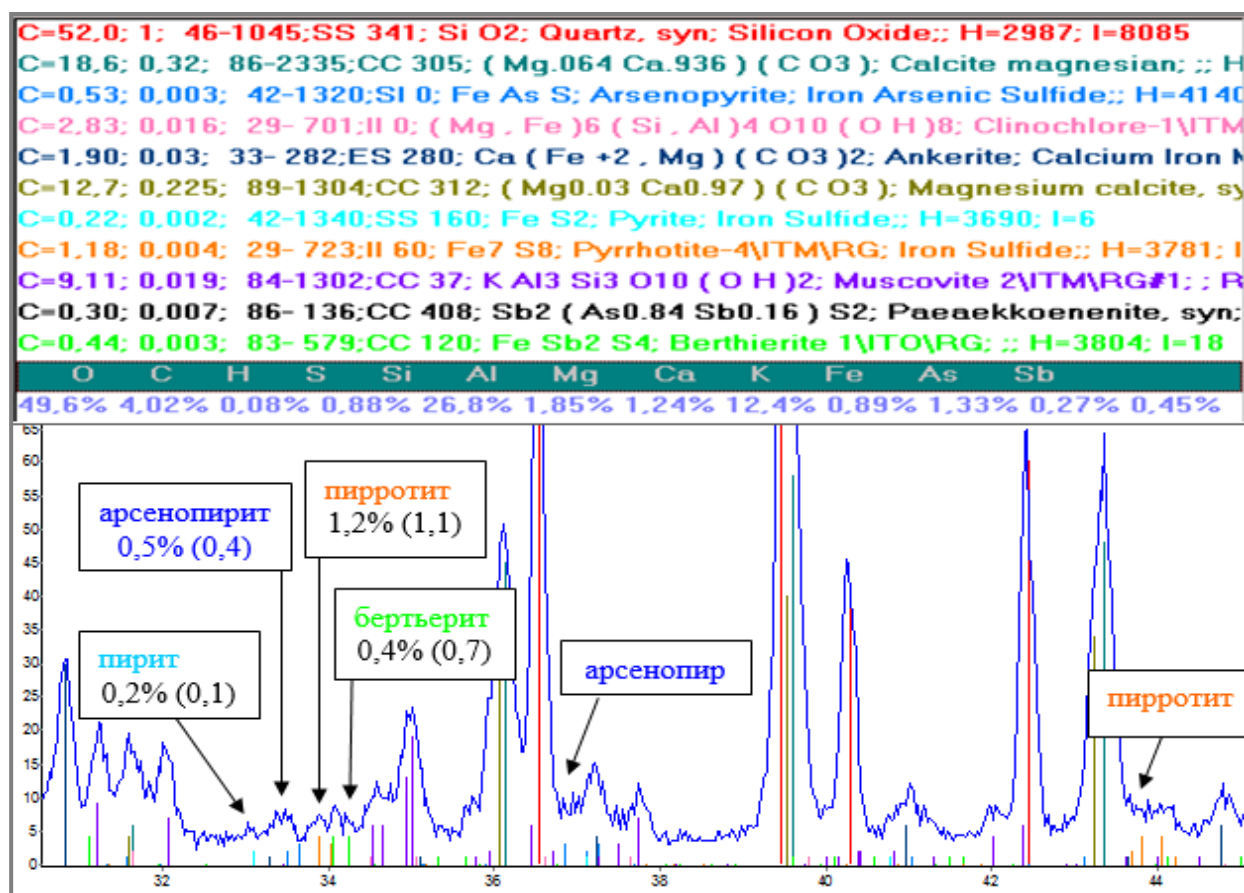


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы образца руды, увеличенный в 14 раз, с указанием главных линий сульфидов и данных их КРФА и КМА (в скобках)

Концентрации фаз (% масс.) приведены в левом столбце цветной таблицы идентифицированного фазового состава, в нижней строке таблицы – расчетный элементный состав. Большинство минералов, в т.ч. пирротин и арсенопирит, представлены твердыми растворами переменного элементного состава. Внизу рисунка фрагмент модельного спектра рентгенограммы образца, цветные штрихи –

дифракционные линии эталонных спектров фаз, отдельно в рамках указаны концентрации сульфидов, в скобках рядом - независимые данные их анализа методом КМА. Пример показывает возможность оперативного анализа методом КРФА сульфидных фаз, присутствующих в руде в малых содержаниях (от 0,2 % масс.) и хорошее соответствие между данными КРФА и КМА. Расчет элементного состава из фазового служит для независимой оценки точности оперативного КРФА при его сравнении с данными элементного анализа методом РСА.

При поточном анализе столь сложных образцов важнейшей задачей является контроль точности КРФА. Для этой цели нами разработаны методики КРФА одновременно по двум независимым программам: ИПС РФА (метод M-RIR) и Toras Bruker (метод Ритвельда), а также методика контроля результатов КРФА по данным РСА [12]. Последняя основана на оценке качества регрессионных графиков вида $Y=A+BX$, построенных для каждого из основных элементов в результате анализа группы образцов. Очевидно, в случае полного соответствия составов графики должны быть линейны и проходить через нуль ($A = 0$) под углом 45° ($B = 1$). При этом, регрессионные стандартные отклонения будут характеризовать случайную межметодическую погрешность, а отклонения графиков от угла 45° – систематическую межметодическую погрешность. В качестве примера на рисунке 2 представлены регрессионные графики соответствия расчетного элементного состава из данных КРФА с экспериментально измеренным для группы образцов руды и флотоконцентрата (последние с высоким содержанием As, Sb, S, Fe). Все графики – линейные, регрессионные коэффициенты A незначимо отличаются от нуля. Регрессионные коэффициенты B для всех элементов, кроме Fe, Al и Ca, близки к 1. Занижения B для Fe, Al и Ca (на 0,1–0,18) указывают на наличие систематической межметодической погрешности. Ее наиболее вероятная причина в том, что существенная часть этих элементов находится в нестехиометрических фазах (слюдах, полевых шпатах, магнезиальном кальците и т.д.), химические формулы которых в идентифицированных рентгенофазовых эталонах неполно учитывают реальные содержания элементов и, соответственно, занижают их при расчете из данных КРФА. Из этого следует, что необходимо более детальное исследование химического состава этих фаз. Регрессионные стандартные отклонения, характеризующие случайную межметодическую погрешность, для всех элементов, кроме Si и Fe, достаточно малы – порядка 0,5% масс. и менее. СКО для Si и Fe – около 1,5 % масс. Тем не менее, относительное СКО для Si мало - менее 8% отн. Для Fe же относительно высокое СКО

связано с накоплением ошибок расчета его суммарного содержания из большого числа железосодержащих нестехиометрических фаз, но этот недостаток нивелируется показателями S, As и Sb. Следует отметить, что данные PCA также имеют погрешности, так, что собственная точность КРФА заметно ниже межметодической.

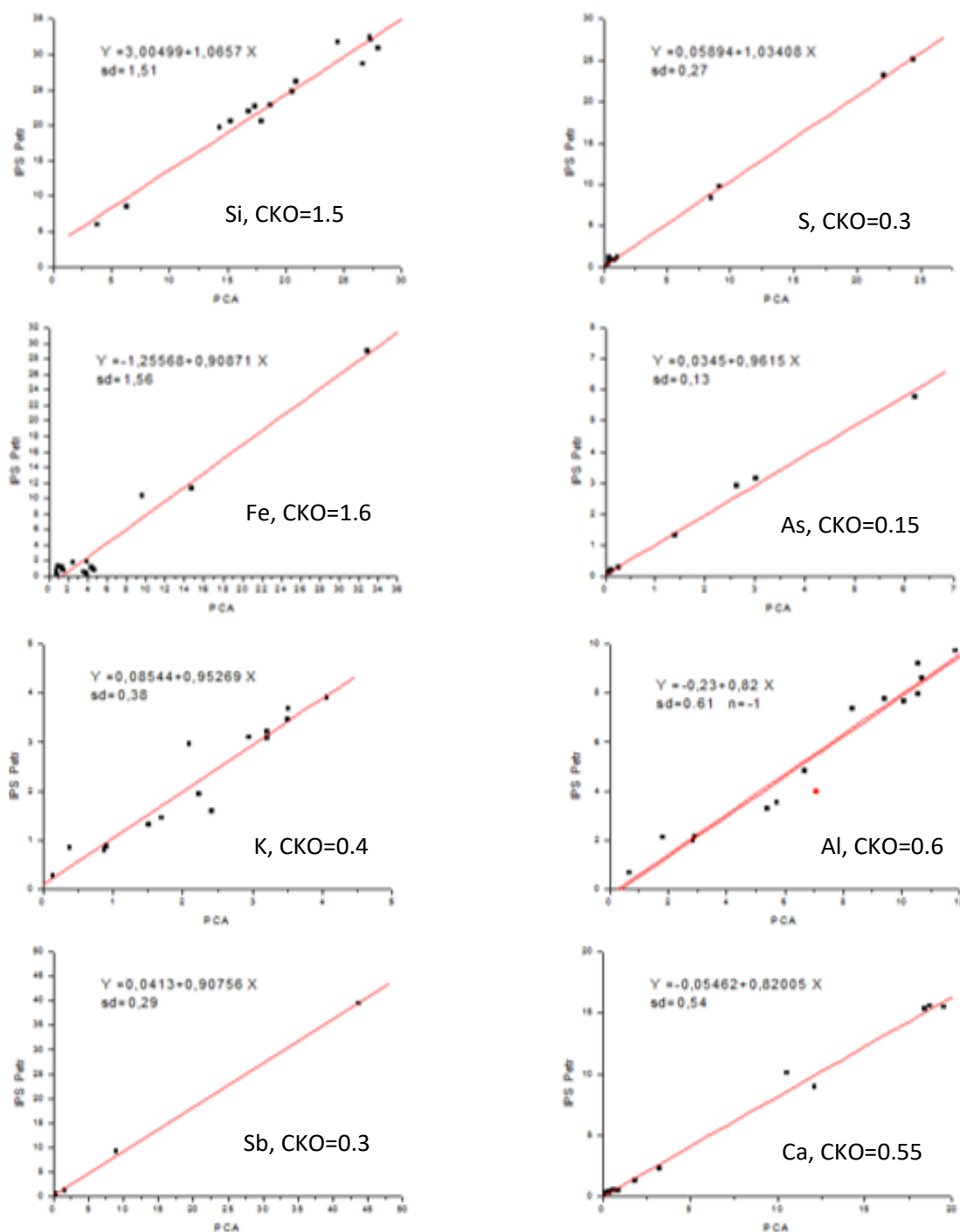


Рис. 2. Регрессионные графики зависимости элементного состава по данным КРФА и PCA для группы образцов; на графиках приведены регрессионные уравнения и СКО (% масс.)

Разработанные методики могут быть адаптированы и для контроля минерального состава других сульфидных руд и продуктов, в частности, полиметаллических Норникеля.

1. Технологический контроль состава электролитов алюминиевого производства

Неотъемлемым элементом технологии электролиза алюминия является контроль и поддержание оптимального химического состава электролита в электролизных ваннах. Интегральной характеристикой состава служит криолитовое отношение (КО) – отношение мольных концентраций фторидов натрия и алюминия, дополнительными характеристиками – содержания добавок фторидов кальция, иногда вместе с фторидами магния или лития, а в последнее время – калия. В случае добавок щелочных металлов для контроля процесса электролиза полезно введение дополнительного КО (КО2) – отношения мольных концентраций суммы фторидов натрия и калия (лития) к фториду алюминия. Отклонение состава от оптимума за счет испарения фторидов из ванн приводит к дестабилизации процесса электролиза, увеличению расхода электроэнергии, перерасходу фторсолей и т.п. Поддержание состава в оптимальном интервале технологических значений обеспечивается в результате введения в электролизные ванны добавок фторсолей, количество которых рассчитывается по данным оперативного аналитического контроля проб электролита. Оптимальными характеристиками являются: частота контроля ванны – один раз в 2 дня, точность контроля КО не хуже $\Delta КО(p=0.95) \sim 0,02-0,03$ ед.КО, контроля фторидов $\sim 0,2$ % масс., время на анализ пробы – несколько минут. Основными способами определения КО во всем мире, является его прямой расчет из данных рентгенодифракционного градуировочного фазового анализа, заключающийся в вычленение из каждой фазы пробы электролита содержащихся в ней долей фторида натрия и фторида алюминия:

$$КО = \frac{\sum_i \alpha_i C_i}{\sum_i \beta_i C_i} \quad (1)$$

где C_i – концентрации фаз; α_i , β_i – массовые доли, соответственно, NaF и AlF₃ в i -й фазе,

либо косвенный расчет из эмпирических регрессионных уравнений связи КО с интенсивностью аналитических дифракционных линий фаз и данных РСА анализа добавок фторидов Са и Mg (для электролитов с добавками фторидов К или Li последний не применим). Охлажденные пробы кальциевого электролита содержат до 6, кальций- магниевый или литиевый – до 8, а кальций- калиевый до 10 фторидных фаз. Для градуировок используются СОФС химического и фазового состава электролита [13–14].

Основной проблемой, часто существенно снижающей точность анализа КО, являются искажения кристаллической структуры ряда фаз, особенно, криолита и ряда калий-содержащих, возникающие в процессе пробоотбора из-за неравновесной кристаллизации проб и приводящие к изменению интенсивности их аналитических линий. Для компенсации этого фактора нами предложено два новых методических подхода, изложенных в [15]. Первый заключается в уточнении данных градуировочного КРФА по более точным данным количественного РСА на кальций, магний и калий. Второй - в автоматизации КРФА электролита по методу Ритвельда с помощью разработанного нами генетического алгоритма, автоматически управляющего уточнением кристаллической структуры этих фаз. Точность обоих методов была оценена в результате анализа вышеупомянутых отраслевых СОФС электролита. Для этого была использована вышеупомянутая методика оценки точности по регрессионным графикам, примененная здесь для сравнения КО, определенного соответствующим методом КРФА с (1), с аттестованными значениями КО в наборе СОФС. На рисунке 3 слева представлен график соответствия результатов анализа набора СОФС по градуировочному методу КРФА с уточнением по данным РСА, справа – по автоматизированному методу Ритвельда.

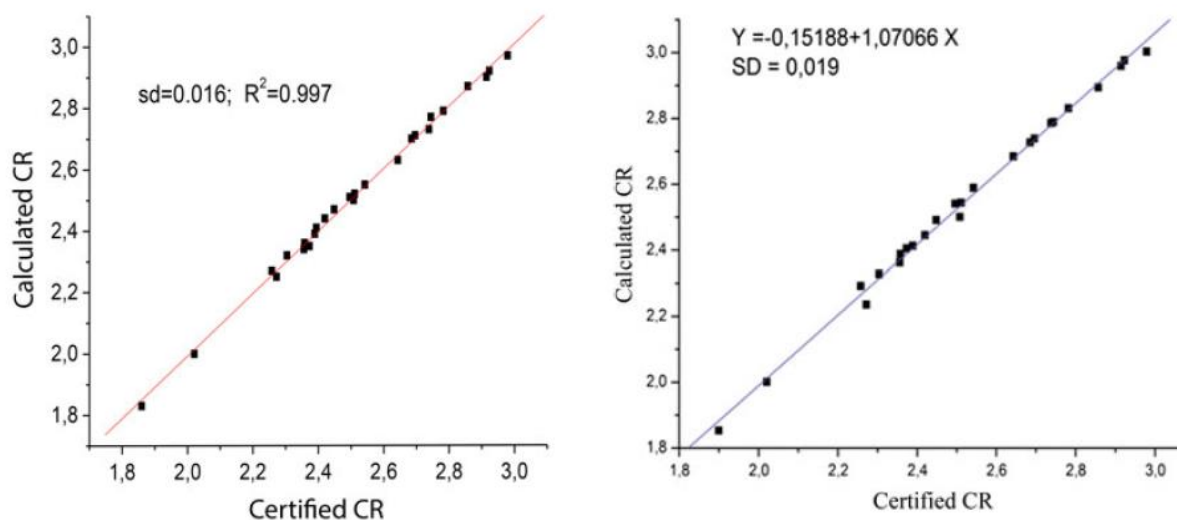


Рис. 3. Регрессионные графики соответствия:

слева – для данных комбинированного градуировочного КРФА; справа – для данных автоматизированного метода Ритвельда; по оси абсцисс – аттестованные значения КО, по оси ординат – измеренные значения КО; SD – стандартное отклонение (ед. КО)

В обоих случаях межметодическое стандартное отклонение в два с лишним раза менее технологически требуемого (0,04 ед. КО), что свидетельствует о высокой точности разработанных методов и о целесообразности их внедрения для технологического контроля на алюминиевых заводах.

Заключение

Благодаря применению высоких технологий появилась возможность оперативно управлять процессами обогащения, стабилизировать технологические режимные параметры, в разы сокращать потери производства, снижать энергопотребление и затраты на производство единицы готовой продукции. В значительной степени эта возможность обеспечивается современным развитием средств и методов неразрушающего аналитического контроля химического и минерально-фазового состава рентгеновскими методами РСА и РФА. Однако, для конкретных приложений необходима разработка и автоматизация соответствующих объектно-ориентированных методик. В работе на некоторых примерах показана возможность и эффективность создания таких методик, основанных на комплексном использовании методов РСА и РФА.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bish D.L., Howard S.A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method // *J. Appl., Cryst.* 1988. P. 86–91.
2. Brian O'Connor et al // AXAA-2011, Conference and Exhibition. Abstract book. 2011. P. 78.
3. Doug Allen, Martin Lyders, et. al. Quantitative // Accuracy in Powder Diffraction. APD-IV, NIST – Gaithersburg, 2013. Abstracts. P. 30
4. Mehdi Parian & Pertti Lamberg // Mineral deposit research for a high-tech world / 12th SGA Biennial Meeting 2013. Proceedings, Vol. 1. P. 356-359.
5. Viviane Kotani Shimizu et. Al. // *Revista Escola de Minas.* 2012. Vol. 65, Núm. 4. P. 561–566.
6. Storer P., Whittington B. // AXAA-2011 Conference. Abstract book. 2011. P. 52.
7. Joel O'Dwyer // AXAA-2014 Workshops, Conference and Exhibition.
8. Беневольский Б.И. Золото России. Проблемы использования и воспроизводства минерально-сырьевой базы. М. Геоинформмарк, 2002. С. 464.
9. Якимов. И.С. Информационно-поисковая система рентгенофазового анализа // Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2009616184 от 10.11.2009.
10. Якимов И.С. Метод кластерной рентгенофазовой идентификации многофазных материалов // *Контроль. Диагностика.* 2010. № 7. С. 12–17.
11. Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina I.S. Method of Regularized Multiphase Reference Intensity Ratio for Quantitative X-ray Phase Analysis of Polycrystalline Materials // *Inorg. Materials.* 2011. V. 47. No. 15. P. 63–68.
12. Якимов И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., Пиксина О.Е., Кирик С.Д. Разработка отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевых электролизеров. // *Стандартные образцы.* 2008. № 4. С. 34–42.
13. Alcan non-metallic standards, Electrolytic Bath, Technical Information, ALCAN International Ltd. (Quebec, Canada) 1999.
14. Якимов И.С., Кирик С.Д., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Бабкина Т.А., Савушкина С.И. Методический подход к разработке стандартных образцов фазового состава технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик // *Стандартные образцы.* 2015. № 1. С. 3–15.
15. Piksina O., Andruschenko E., Dubinin P., Kirik S., Ruzhnikov S., Samoilo A., Yakimov I., Zaloga A. Combined control of aluminum bath composition by X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis // *X-Ray Spectrom.* 2017. V. 46, № 5. P. 63–68.