

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА И КАЛЬЦИЯ  
В ПРОДУКТАХ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА  
РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА УСТАНОВКЕ "СПЛАВ-1"

Для оперативного управления процессами плавки ферросплавного производства необходимо экспрессное определение содержания основных окисных соединений, входящих в состав исходных и конечных продуктов производства. В статье на примере экспрессного определения содержания окислов хрома и кальция в рудно-известковых расплавах и отвальных шлаках одного из электрометаллургических комбинатов показано, что успешное решение указанной задачи возможно на основе применения рентгенорадиометрического флуоресцентного анализа (РРФА) с использованием аппаратуры, выпускающей серийно выпускаемые пропорциональные счетчики рентгеновского излучения.

Для анализа содержания хрома и кальция в качестве источника первичных гамма-квантов из серийно выпускаемых могут быть использованы следующие радиоизотопные источники: Fe-55, Pu-238 и Cd-109, при этом необходимо иметь в виду, что в случае использования изотопа Fe-55, излучение которого представлено  $K_{\alpha, \beta}$ -линиями Mn, атомы хрома будут возбуждаться лишь более жесткой  $K_{\beta}$ -линией Mn, так как  $K_{\alpha}$ -линия по энергии расположена левее края поглощения хрома. Поэтому данный источник лучше использовать лишь в случае применения ПЩ. При использовании пропорционального счетчика, имеющего существенно худшее разрешение в сравнении с ПЩ, наиболее удобным для возбуждения является радиоизотоп Pu-238, имеющий большой период полураспада (86,4 года) и обеспечивающий вследствие наличия  $UL_{\alpha, \beta}$ -линий с энергией 12-17 кэВ высокую чувствительность метода при анализе содержания хрома и кальция. При отсутствии изотопа Pu-238 с успехом может быть применен также источник Cd-109, испускающий K-серию излучения серебра с энергией 22,3 кэВ.

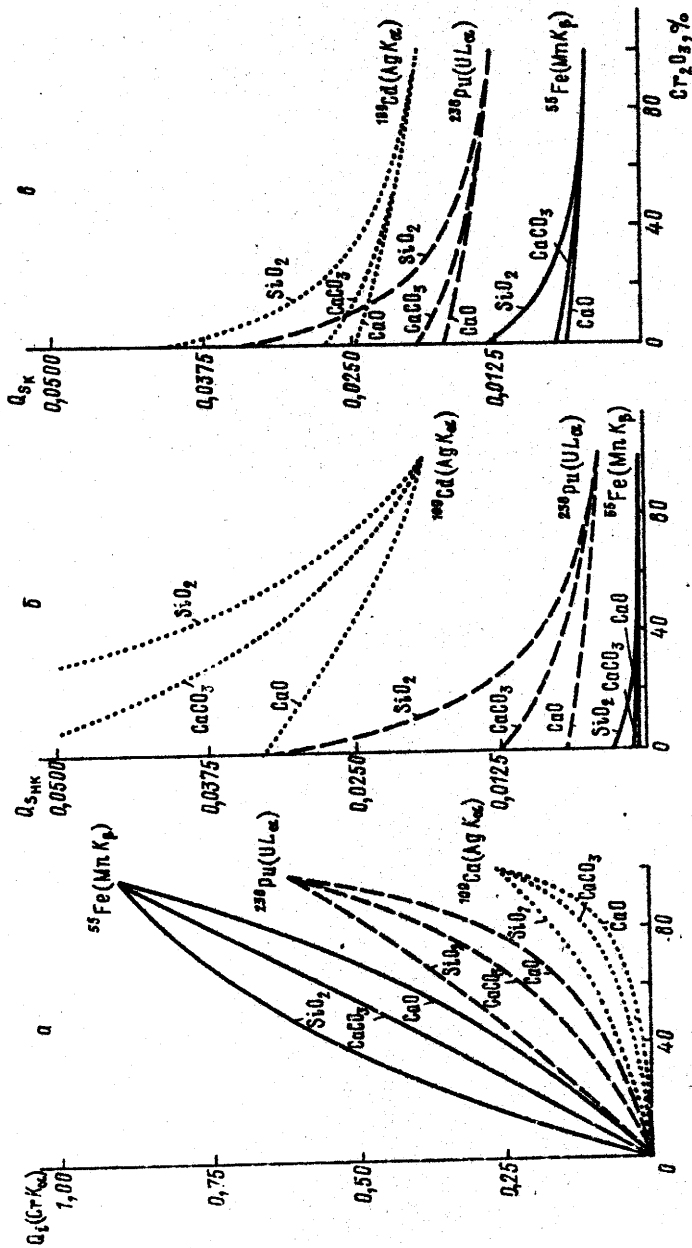


Рис. 1.

По своему вещественному составу феррохромовые шлаки и рудной весковные расплавы представляют собой многокомпонентные смеси окислов хрома, кальция, железа, кремния, алюминия и магния. Так, для феррохромовых шлаков колебания в содержании основных окислов обычно составляют:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 3 + 8,  $\text{CaO}$  - 45 + 55,  $\text{SiO}_2$  - 22 + 30,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3 + 5,  $\text{MgO}$  - 11 + 15 и  $\text{FeO}$  - 3 + 5%. В сумме указанные окислы составляют, как правило, не менее 99 вес.%. Как видно, наибольшие колебания отмечаются в содержании первых трех окислов, т.е.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Учитывая, что атомные номера алюминия и магния близки к атомному номеру кремния, а железа - к атомному номеру хрома и что колебания в содержании окислов алюминия, магния и железа существенно меньше, чем в содержании первых трех основных окислов; матричный эффект при использовании РФА-анализа связан в основном с колебаниями содержания окислов хрома, кальция и кремния.

На рис. 1 показан характер основных зависимостей при РФА-анализе на хром и степень влияния состава наполнителя (матричный эффект) при использовании пригодных по энергии разных источников первичного излучения. Расчет выполнен для  $K_\beta$ -линии Mn источника Fe-55,  $L_\alpha$ -линии UL источника Pu-238 и  $K_\alpha$ -линии Ag источника Cd-109 в предположении равной интенсивности данных линий в приближении однократного взаимодействия [1]. Как видно из рис. 1, а, характер зависимости относительной плотности потока флуоресцентного  $\text{Cr } K_\alpha$ -излучения от содержания окисла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  существенным образом определяется как составом наполнителя, так и энергией излучения источника возбуждения. Наиболее интенсивно возбуждает атомы хрома  $K_\beta$ -линия Mn источника Fe-55 (сплошные кривые). Однако, учитывая, что интенсивность этой линии почти в семь раз меньше интенсивности основной  $K_\alpha$ -линии Mn, падающей в область энергии до K-края хрома, и в случае применения пропорционального счетчика неразрешимой с аналитической  $K_\alpha$ -линией Cr, более предпочтительными являются источники Pu-238 (пунктирные кривые) и Cd-109 (точечные кривые). Колебание состава наполнителя при переходе от окисла кремния к окиси кальция, что характерно для шлаков и рудно-известковых расплавов, влияет на результаты расчета в значительной мере, хотя и по-разному, при всех используемых источниках возбуж-

дония  
тност  
матрицем.  
имное  
С оди  
резул  
каль  
дит н  
стор  
вом  
видле  
подвс  
ет, н  
атом  
чения  
аналианали  
вать  
атом  
ра ш  
рис. 1  
в эт  
расп  
анали  
вов  
рис. 1  
тиче  
энер  
плав  
ный  
эффи

где

дения, т.е. для достижения высокой точности рентгенофлуоресцентного определения хрома в указанных продуктах необходим учет матричного эффекта (рис.1,б).

Этот учет в рассматриваемой методике базируется на следующем. При одновременном возбуждении атомов хрома и кальция взаимное влияние этих элементов на результаты РФА-анализа различно. С одной стороны, при использовании пропорционального счетчика в результате неполного разрешения аналитических линий хрома и кальция увеличение содержания каждого из этих элементов приводит к росту интенсивности излучения другого элемента. С другой стороны, для кальция отмечается эффект подвозбуждения посредством характеристического излучения хрома, энергия которого превышает энергию  $K$ -края поглощения кальция. Для хрома эффект подвозбуждения характеристическим излучением кальция отсутствует, но с ростом содержания кальция увеличивается эффективный атомный номер наполнителя и соответственно под влиянием увеличения вероятности поглощения квантов ослабляется интенсивность аналитической линии хрома.

В случае определения хрома влияние неполного разрешения аналитических линий хрома и кальция можно частично скомпенсировать за счет эффекта избирательного поглощения излучения хрома атомами кальция. Степень компенсации можно изменять путем выбора ширины и положения окна в энергетическом диапазоне хрома. На рис.2,а показана корреляция содержания оксидов кальция и хрома в эталонных пробах шлаков (сплошная кривая) и рудно-известковых расплавов (кривая 5-6-2-4) по данным многократных химических анализов. Как видно, для шлаков и для рудно-известковых расплавов кривые существенно расходятся. В то же время, как видно на рис.2,б, влияние кальция на результаты РФА-анализа хрома практически устранено в результате выбора положения и ширины окна в энергетическом диапазоне хрома. Это позволяет для шлаков и расплавов использовать единый (практически линейный) эталонировочный график с определенным значением масштабного пересечения коэффициента  $K_2$ , т.е.

$$C_{Cr_2O_3} = K_2 N_{CrK\alpha}$$

где  $N$  - скорость счета в энергетическом диапазоне хрома.

В случае определения кальция, учитывая однозначное действие эффекта подвозбуждения и неполного разрешения его линии от линии хрома, уменьшение влияния переменных концентраций хрома может быть достигнуто, если в качестве аналитического параметра использовать интенсивность  $K$ -линии хрома, т.е.

$$C_{CaO} = K_2 (N_{CaK_\alpha} - K_\Delta N_{CrK_\alpha}),$$

где масштабный коэффициент  $K_2$  и разностный коэффициент  $K_\Delta$  определяются на основе экспериментальных измерений на эталонах.

На рис.2,6 показаны результаты измерений эталонных проб шлаков и расплавов и выбор коэффициентов  $K_2$  и  $K_\Delta$  при РФА-анализе кальция. Вследствие выбора разностного коэффициента  $K$ , хотя и не удается получить единую прямую для проб шлаков и расплавов, но при определенном его значении, близком для разработанного макета аппаратуры к 4/32, прямые для шлаков и расплавов становятся практически параллельны между собой. В этих условиях в результате выбора значения  $K_2$  раздельно для проб шлаков и расплавов достигается однозначное определение содержания CaO для этих проб. Как видно из рисунка, это достигнуто при значениях  $K_2$ , равных в случаях проб шлаков и расплавов соответственно 50/128 и 44/128 (кривые I и III). Расхождение кривых I и III существенно лишь в диапазоне малых концентраций CaO, что практически нереально как для проб шлаков, так и расплавов.

Для реализации рассмотренной методики РФА-анализа продуктов ферросплавного производства на содержание в них хрома и кальция был изготовлен и внедрен в производственных условиях макет установки "Сплав-1". Эта установка выполнена на базе серийного анализатора РРЩА-1, дополненного устройством обработки информации, системой АРУ дискретного действия и датчиком на пропорциональном счетчике СИ-11Р или СИ-6Р. Блок-схема установки приведена на рис.3.

Автоматическая корректировка усиления осуществляется в перерывах между рабочими измерениями с помощью схемы АРУ дискретного действия. При этом датчик регистрирует излучение от эталона, а по сигналу от кнопки "Пуск АРУ" окна дискриминаторов 1 и 2 располагаются симметрично относительно канала, в котором должна находиться максимально интенсивная линия характеристического излучения элемента эталона. Схема АРУ выработи-

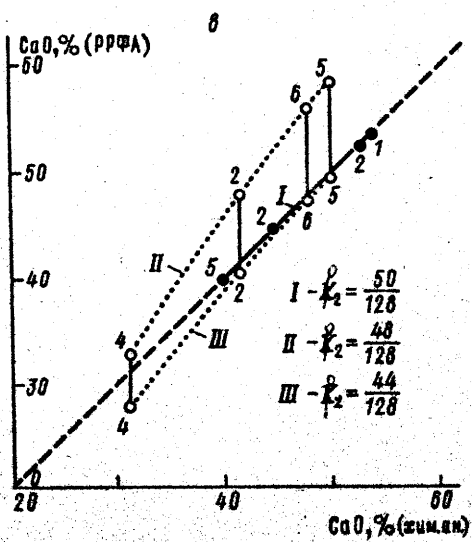
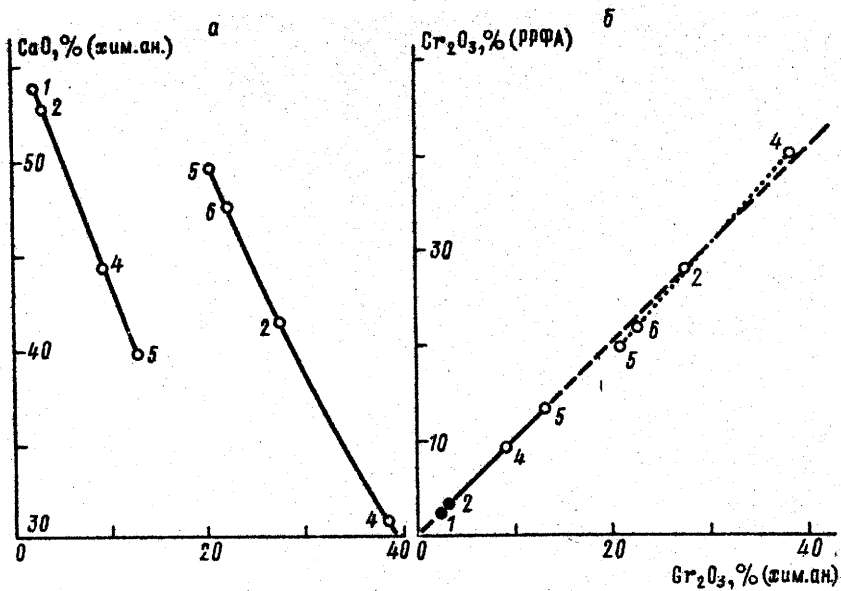


Рис. 2.

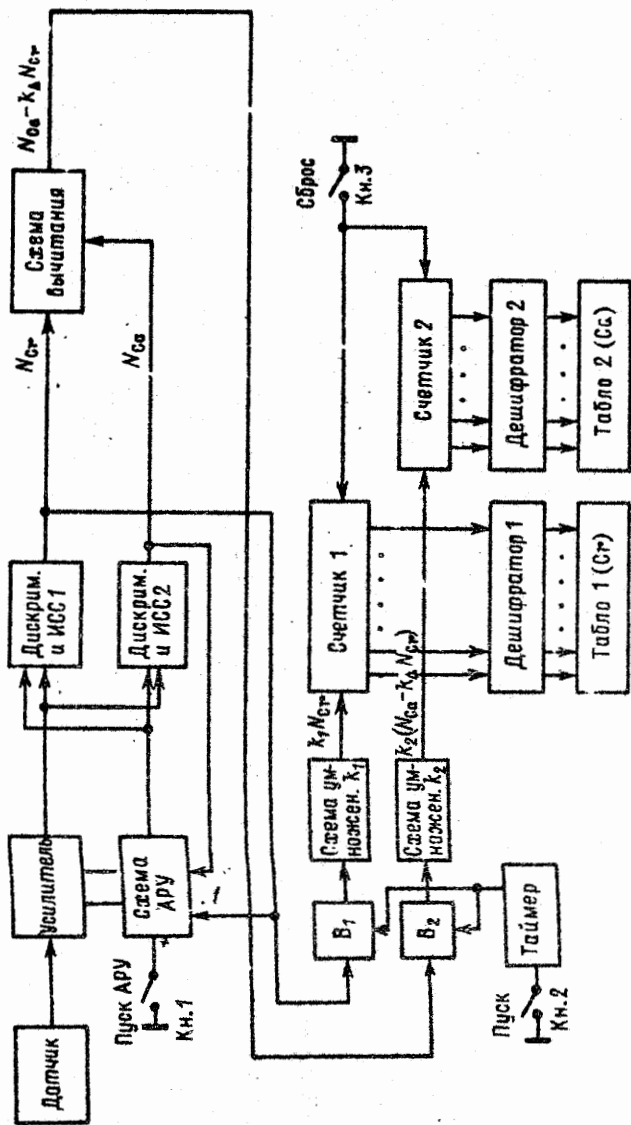


Рис. 3.

вает сигнал коррекции, величина которого пропорциональна разности скоростей счета на выходах дискриминаторов с учетом знака. Этот сигнал в цифровой форме записывается в регистр, управляющий соотношением в цепи обратной связи усилителя и, следовательно, его коэффициентом усиления. Схема АРУ работает до тех пор, пока скорости счета в каналах не станут равными с точностью до утроенной среднеквадратичной статистической погрешности. После этого на пульт РРША выдается сигнал "Точно", и установка готова к проведению следующего рабочего измерения. Если под влиянием дестабилизирующих факторов фотопик эталона окажется смещенным за пределы динамического диапазона схемы АРУ, то последняя выдаст на пульт РРША сигнал "Больше" или "Меньше", указывающий, в каком направлении должна быть осуществлена ручная подстройка коэффициента усиления тракта.

На установке "Силав-1" предусмотрена возможность РРФ-анализа как специально подготовленных пресоованных проб-таблеток, так и закаленных пластин, отбираемых в процессе плавки без последующей пробоподготовки. Измерение пресоованных проб-таблеток рекомендуется в тех случаях, когда определяющим условием РРФ-анализа является повышенная точность определения  $C_{\gamma}$  и  $C_{\alpha}$ , а не экспрессность анализа. Особенность приготовления таких таблеток заключается в следующем. В расплав контролируемого продукта на несколько секунд опускается пробница, представляющая собой небольшой стальной лист размером 20 x 20 см, толщиной 8-12 мм, приваренный к длинному стальному пруту-рукоятке. За время нахождения пробницы в расплаве на нее "намораживается" слой отбираемого продукта (шлака или расплава) толщиной 2-5 мм, который отбивается от пробницы легким ударом и, остывая на воздухе, в течение 1-3 мин, закаливается, превращаясь в твердую, но довольно хрупкую пластину. Проба (пластина или ее часть) истирается в вибростирателе в течение 2-4 мин до порошка крупностью ~180 меш и пресоуется в стальные кольца-оправы на 10-тонном прессе. Таким образом получается твердая однородная таблетка с рабочей поверхностью диаметром 40 мм. Время, затрачиваемое на подготовку такой пробы и ее рентгенорадиометрический анализ, составляет 10-15 мин; при этом особенно велика РРФ-анализа, как правило, не превышает полутора минут. Указанная



пробоподготовка улучшает точность анализа вследствие получения более однородной массы и, таким образом, его результаты могут быть использованы для маркировки продуктов переработки.

Для оперативного управления технологическим процессом плавки время анализа промежуточных продуктов с учетом их отбора не должно превышать 3-5 мин, что может быть достигнуто лишь путем исключения операций истирания и прессования пробы и переходом к анализу непосредственно закаленных пластин расплава и отвальных шлаков, отбираемых в процессе плавки.

В процессе опытно-производственной отработки методики РФА-анализа закаленных пластин установлено, что измерение пластин можно проводить лишь со стороны, ранее обращенной к расплаву, так как сторона пластины, прилегающая к пробнице, в значительной мере обогащается атомами вещества пробницы, в частности атомами железа, если пробница изготовлена из стали. Степень "загрязнения" зависит как от температуры расплава, так и от времени нахождения в нем пробницы.

Другим мешающим фактором при РФА-анализе закаленных пластин является их пористость и неровности поверхности, которые по амплитуде могут достигать первых миллиметров. Уменьшение влияния этого фактора достигается путем применения так называемых инверсионных или двойных зондов, в основе которых лежит использование инверсионной зависимости плотности потока флуоресцентного излучения от величины воздушного зазора между зондом и поверхностью пластины, а также от величины ее плотности (пористости) [1].

Результаты сопоставления данных РФА- и химического анализов проб и пластин шлаков и расплавов на содержание окислов хрома и кальция приведены на рис. 4. Как видно, при использовании источника  $Pu-238$  кривые для окиси хрома и окиси кальция практически линейны во всем диапазоне изменения содержания этих компонентов в шлаках и расплавах. Погрешность определения составляет для прессованных порошков проб  $\pm 3$  и  $\pm 5$  отн. % соответственно для  $Cr_2O_3$  и  $CaO$ . Погрешность определения данных окислов в закаленных пластинах несколько выше и составляет  $\pm 5$  и  $\pm 10$  отн. % соответственно. Однако и в этом случае погрешность определения не превышает установленных допусков для химического

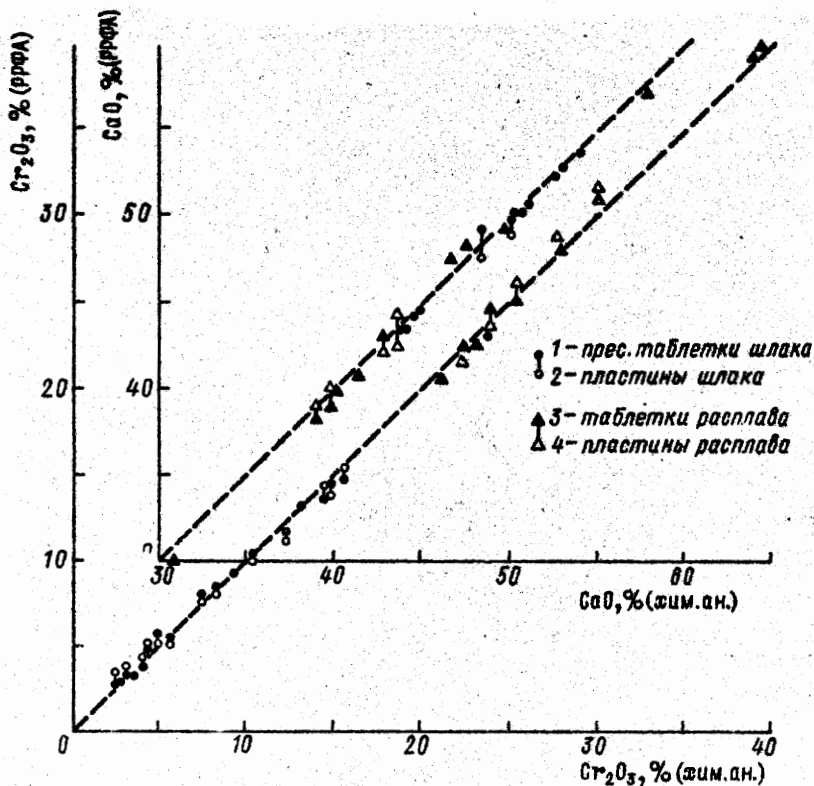


Рис. 4.

анализе рядовых проб. Воспроизводимость РФА-анализа при определении содержаний  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  для прессованных порошковых проб, как и следовало ожидать, оказалась лучше, чем для пластин. Это связано в первую очередь с некоторой неравномерностью в распределении определяемых компонентов по площади пластины, а в ряде случаев — с нарушением методики пробоотбора. Учитывая возможность неоднородного распределения определяемых окислов в пластине, анализу подвергали 2-3 куска одной пластины с осреднением этих измерений.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность экспрессного анализа рентгенорадиометрическим методом на хром и кальций различных продуктов ферросплавного производства. Использование долгоживущего изотопа  $Ru-238$  и серийно выпускаемых пропорциональных счетчиков повышает надежность и облегчает внедрение разработанной методики и аппаратуры РФР на ряде других предприятий ферросплавного производства. При стоимости установки 10 тыс.руб. ожидаемый экономический эффект от внедрения может составить десятки и сотни тысяч рублей в год на установку.

#### У к а з а т е л ь л и т е р а т у р ы

1. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М., 1973. 263 с.

УДК 550.835

Г.А.Пшеничный, А.Н.Кадочников, А.Н.Жуковский,  
А.В.Мейер, В.Д.Куликов

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭФФЕКТА АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ  
В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ  
НА БАЗЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СПЕКТРОМЕТРА

В последнее время развитие рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) сред сложного состава идет по пути повышения его чувствительности и помехоустойчивости. Одно из перспективных направлений этого развития основывается на использовании полупроводниковых детекторов, высокое разрешение которых открывает новые широкие методические возможности. В настоящей работе впервые показано, что на базе применения полупроводниковых детекторов становится возможным, в частности, использование при РФА эффекта аномального когерентного рассеяния  $\gamma$ -квантов (эффекта аномальной дисперсии), выделение и использование которого с другими, ранее широко применявшимися детекторами излучения, осуществить не удавалось.