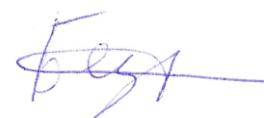


На правах рукописи



Безрукова Оксана Евгеньевна

**КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДАМИ
РЕНТГЕНОФАЗОВОГО И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

05.11.13 Приборы и методы контроля природной среды, веществ,
материалов и изделий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск-2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

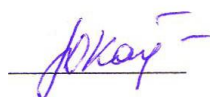
- Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Якимов Игорь Степанович
- Официальные оппоненты: **Финкельштейн Александр Львович**, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория рентгеновских методов анализа, заведующий лабораторией;
- Шепелев Игорь Иннокентьевич**, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет», кафедра экологии и естествознания, профессор
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук"

Защита диссертации состоится 29 июня 2018 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.26, созданного на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 26, ауд. УЛК 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета по адресу www.sfu-kras.ru

Автореферат разослан ____ мая 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Кайзер Юрий Филиппович

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Промышленным способом производства алюминия служит его электролитическое восстановление из глинозема, растворенного в криолитовом электролите - расплаве фторидов натрия и алюминия с добавками кальция и, иногда, магния и калия. Важнейшим элементом технологии производства алюминия является обеспечение оптимального химического состава электролита в электролизных ваннах. Основной характеристикой состава служит криолитовое отношение (КО) - молярное отношение фторидов натрия и алюминия. Поддержание КО и содержания фторидных добавок в оптимальном интервале технологических значений обеспечивается в результате периодического введения в ванны фторидных солей, количество которых рассчитывается по данным оперативного аналитического контроля. Таким образом, эффективность технологического процесса электролиза алюминия существенно зависит от точности, достоверности и оперативности аналитического контроля.

На алюминиевых заводах технологический контроль состава электролита выполняется в его охлажденных пробах автоматическими рентгеновскими методами: определение КО - методами вещественного рентгенодифракционного фазового анализа (РФА), а содержание фторидных добавок - методами элементного рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Фазовый и химический состав проб измеряется одновременно на специализированных приборах, комбинирующих оба вида анализа. Для градуировки методов РСФА и РФА используют стандартные образцы (СО) химического и фазового состава электролита. Использование РФА обусловлено тем, что определение КО из рентгенодифракционных характеристик фазового состава является более точным, чем из данных РСФА в связи с недостаточной точностью анализа легких элементов. Однако, контроль КО из данных РФА также имеет ряд проблем, в частности, обусловленных неравновесной кристаллизацией фазового состава проб электролита в изложницах в процессе пробоотбора, которые снижают точность и могут приводить к существенным ошибкам определения КО градуировочными методами РФА и к скрытым потерям выхода металла на единицу электротока в результате корректировки состава электролита в ваннах по неточным данным его контроля. Таким образом, повышение точности и достоверности аналитического контроля технологического состава электролита электролизных ванн улучшенными и новыми неразрушающими рентгеновскими методами является актуальной задачей, значимой для алюминиевой отрасли народного хозяйства и входящей в область исследований специальности «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий».

Объект исследования: методы рентгеновского аналитического контроля технологического химического состава электролита алюминиевых электролизеров.

Степень разработанности темы исследований. Несмотря на многолетнее развитие рентгеновского контроля состава электролита ни в российских, ни и зарубежных работах подробно не проработаны вопросы повышения точности анализа КО за счет комплексирования методов РФА и РСФА. Основной причиной являлась недостаточная точность анализа легких элементов методом РСФА. Поэтому для повышения точности анализа КО методами РФА используют только данные РСФА на Са и Mg, применяемые в разных вариантах двух подходов. Либо при расчете КО содержания недостаточно точно измеряемых кальциевых и магниевых фаз нормируются, соответственно, по Са и Mg. Либо в расчет КО вносят эмпирические поправки пропорционально содержаниям Са и Mg. В России распространен вариант последнего подхода, основанный на линейном регрессионном

уравнении связи КО с приближенным значением КО, рассчитанным только по двум основным фазам электролита (криолит и хиолит), и содержаниями фторидов Mg и Ca (за вычетом его в флюорите), с вычислением регрессионных коэффициентов по МНК для набора СО. Однако, оба подхода недостаточно точно учитывают фториды натрия и алюминия, связанные в кальциевых и магниевых фазах, при расчете КО.

Цель работы

Разработка методов и алгоритмов комплексного рентгеновского аналитического контроля химического состава промышленных кальций- и магниевых содержащих электролитов алюминиевых электролизеров методами РФА и РСФА в технологических процессах производства алюминия.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи.

1. Выполнить обзор и анализ современных подходов к оперативному контролю электролита.
2. Разработать методы комплексного выполнения измерений содержания фторидов, глинозема и КО в пробах электролита на основе РСФА с точностью, требуемой технологией, и методику выполнения измерений на базе разработанных методов и рентгеновских приборов, используемых в алюминиевой отрасли для аналитического контроля состава электролита.
3. Разработать алгоритмы повышения точности анализа КО за счет использования данных количественного РСФА кальция и магния, усовершенствовать на этой основе существующие градуировочные методы РФА для улучшения их характеристик по сравнению с прототипами и реализовать их в программно-техническом обеспечении рентгеновских приборов, используемых в алюминиевой отрасли для аналитического контроля состава электролита.
4. Разработать нестандартный метод рентгенофазового анализа КО, основанный на расчёте КО по интенсивности аналитических линий и уточненным корундовым числам фторидных фаз (отношение интенсивностей максимальных линий фазы и корунда в смеси 1:1) для независимого параллельного контроля КО одновременно с градуировочным методом РФА.
5. Провести опытные испытания разработанных методов на пробах промышленного электролита и разработать рекомендации по применению в алюминиевой отрасли.

Научная новизна работы:

1. Предложен метод рентгенофлуоресцентного определения криолитового отношения и глинозема в охлажденных пробах электролитов с добавками фторидов кальция, магния и калия, основанный на анализе содержаний Na, F, Ca, Mg, K и O по интенсивности их K α -линий с использованием градуировочных характеристик, построенных на базе отраслевых стандартных образцов электролита, и на экспериментально выбранном оптимальном способе математической коррекции межэлементных влияний на интенсивности линий. На этой основе разработана методика выполнения измерений, впервые позволившая достичь точности определения КО в промышленном электролите методом РСФА, удовлетворяющей технологическим требованиям производства.
2. Усовершенствованы существующий градуировочный метод и программно-техническое обеспечение дифракционного рентгенофазового контроля КО в промышленном электролите алюминиевого производства, повышающие точность определения КО по сравнению с прототипом за счет измерения долей фторидов натрия и алюминия в кальций- и магниевых фазах по разработанному итерационному алгоритму уточнения концентрации кальцийсодержащих и магниевых содержащих фаз в пробах электролита по данным количественного рентгенофлуоресцентного анализа кальция и магния.

3. Предложен метод нестандартного рентгенофазового анализа криолитового отношения, использующий данные рентгенофлуоресцентного анализа, основанный на расчёте КО электролита по интенсивности аналитических линий и корундовым числам фторидных фаз, уточняемым по данным количественного элементного анализа представительной группы проб электролита. Разработан итерационный алгоритм уточнения корундовых чисел фторидных фаз в группе проб, входящий в программно-техническое обеспечение метода.

Практическая значимость результатов работы заключается в разработке методов и алгоритмов рентгеновского анализа, обеспечивающих существенное повышение точности аналитического контроля химического состава электролитов в технологических процессах производства алюминия. Метод РФА с уточнением концентрации кальциевых, калиевых и магниевых фаз электролита по данным РСФА используется в аналитическом контроле КО в ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ Красноярск» и ООО «ИТЦ РУСАЛ». Метод РСФА анализа фторидов, глинозема и КО в электролите используется в опытном производстве алюминия по проекту «Инертный анод». Все разработки используются также при выполнении совместных НИР с предприятиями РУСАЛа в лаборатории Рентгеновских методов исследования ЦКП СФУ и могут быть внедрены на разных алюминиевых заводах. Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг., ГК №П2430 по направлению «Физические методы исследования химических соединений» и ГК № 14.5169.11.0080–2013 «Разработка технических решений, обеспечивающих повышение энергоэффективности и производительности алюминиевых электролизеров», и НИР с ООО «ИТЦ РУСАЛ» и алюминиевыми заводами ОАО «КрАЗ РУСАЛ», ОАО «САЗ РУСАЛ», ОАО «БрАЗ РУСАЛ», ОАО «НкАЗ РУСАЛ».

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод рентгенофлуоресцентного определения и метрологические характеристики методики выполнения измерений элементного состава, глинозема и КО в электролите методом РСФА.

2. Усовершенствованный градуировочный метод определения КО по уточненным данным РФА, основанный на алгоритме уточнения концентрации кальциевых и магниевых фаз проб электролита по данным РСФА, и оценка повышения точности анализа КО при его использовании.

3. Метод нестандартного рентгенофазового анализа КО по корундовым числам фаз с уточнением корундовых чисел по данным количественного элементного анализа и оценка его точности, полученная на основе анализа КО в комплекте ОСО.

4. Результаты опытных испытаний разработанных методов и методик контроля состава промышленного электролита ОАО «РУСАЛ», подтверждающие возможность их применения для производственного аналитического контроля с повышением его точности и достоверности, и рекомендации по их комплексному применению на алюминиевых заводах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается тем, что теоретические основы разработанных методов базируются на известных фундаментальных законах РФА и РСФА, а достоверность анализа состава электролита разработанными методами подтверждается экспериментальными результатами, погрешности которых оценены по аттестованным стандартным образцам и данным сертифицированного химического анализа.

Публикации. По теме диссертации имеется 28 публикаций (4 – в Российских журналах, рекомендованных ВАК; 7 – в иностранных научных изданиях, реферируемых в БД Web of Science и Scopus; 13 – в сборниках научных трудов и тезисов докладов на российских и международных конференциях; 4 патента на изобретения).

Апробация результатов работы. Основные результаты работы доложены на I Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009); на VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Новосибирск, 2011); на I, IV – VII международных конгрессах «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2009, 2012-2015); на IX конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012); на VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 2014); на Европейской конференции по рентгеновской спектрометрии EXRS-2016, секция «Аналитический контроль технологических процессов» (Швеция, Гётеборг, 2016).

Личный вклад автора. Все основные результаты получены лично диссертантом. Постановка задач, обсуждение методов, алгоритмов, результатов и подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка из 120 источников. Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 31 рисунок и 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи диссертационной работы, приводятся положения, выносимые на защиту, обсуждаются новизна и практическая значимость результатов.

В главе 1 описаны задачи и методы технологического контроля состава электролита и приведены данные об его эффективности. Приведен обзор литературных данных о методах количественного РФА и РСФА, применяемых для контроля электролита, возможности современных приборов для комбинированного контроля обоими методами. Для оперативного анализа КО электролита применяются различные варианты дифрактометрических методов РФА, арбитражный метод анализа – химический. Рентгеновский флуоресцентный метод в заводских лабораториях используется только для определения содержания фторидов кальция и магния, т.к. получаемая точность определения КО (~0,1 ед. КО) была недостаточна для технологического контроля. Все действующие рентгеновские методы основаны на градуировках приборных измерений по составу стандартных образцов электролита, поэтому точность зависит также и от качества этих образцов. Рассмотрено влияние точности контроля электролита на эффективность производства. Среднее снижение выхода по току при корректировке состава ванн по ошибочным данным контроля КО оценено величиной 0,1% на каждые 0,01 ед. КО, но в случае грубых ошибок снижение значительно выше из-за разбалансировки состава электролита. Фактическая точность оперативного рентгеновского контроля составляет $\Delta КО(P=0,95) \sim 0,06$ ед.КО, а около 5% измерений выполняется с грубыми ошибками – от 0,1 ед.КО. Это примерно вдвое хуже точности, достигнутой на ряде передовых западных заводов. Делается вывод, что перспективным направлением повышения точности и достоверности контроля КО является глубокое комплексирование данных двух независимых рентгеновских методов РФА и РСФА для уточнения ими различных компонентов электролита.

Глава 2 посвящена исследованию и разработке рентгенофлуоресцентного метода и методики анализа состава электролита и оценке их точности. В первом разделе главы описываются отраслевые стандартные образцы (ОСО) химического и фазового состава промышленного электролита алюминиевого производства, используемые здесь при разработке и оценке точности новых методов и методик анализа. Комплект ОСО создан из 26 проб промышленного электролита 4-х алюминиевых заводов и аттестован во ФГУП УНИИМ в качестве отраслевых. Химический состав аттестован по данным межлабораторного

химического анализа, а фазовый определен бесстандартным КРФА с помощью модернизированных нами методов полнопрофильного анализа Ритвельда и приведен в паспорте ОСО в качестве дополнительной характеристики. Критерием достоверности ОСО служит соответствие аттестованного и расчетного КО, вычисленного из фазового состава:

$$KO = M^{NaF} / M^{AlF_3} = 2 \cdot \frac{\sum_i \alpha_i^{NaF} C_i^{фазы}}{\sum_i \beta_i^{AlF_3} C_i^{фазы}} \quad (1)$$

где M^{NaF} и M^{AlF_3} – молярные концентрации фторидов Na и Al в пробе, C_i – массовые концентрации фаз пробы; α_i , β_i – массовые доли, соответственно, NaF и AlF_3 в i -й фазе.

Регрессионный график соответствия значений расчетного КО от аттестованного в комплекте ОСО представлен на рисунке 1. Коэффициент A регрессионного уравнения $y=A+Bx$ незначимо отличен от 0, а B от 1, что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности. Регрессионное стандартное отклонение (sd) составляет всего 0,0145 ед.КО. Высокая точность определения КО в ОСО позволила использовать их для разработки и оценки всех методов.

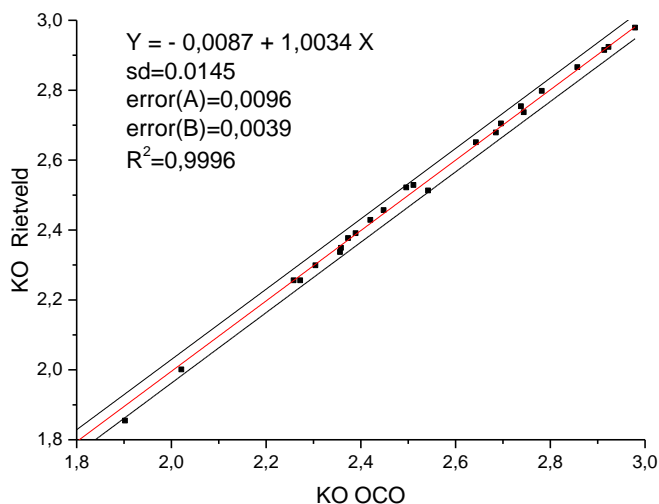


Рисунок 1 – график соответствия вычисленных по методу Ритвельда и аттестованных значений КО ОСО и доверительный интервал при P=0,95; ось X – аттестованные значения, ось Y – расчетные значения КО; сверху рисунка уравнение и статистические характеристики регрессии.

В следующих разделах главы обосновывается и описывается разработка рентгенофлуоресцентного метода определения элементного состава и КО. Метод включает построение градуировочных характеристик для основных элементов электролита, их количественный анализ по полученным градуировочным характеристикам и расчет КО по измеренному элементному составу. Для количественного анализа определены аналитические линии элементов и способ расчета КО, аналитические функции и способы коррекции межэлементных влияний на интенсивности линий, с помощью части набора ОСО построены градуировочные характеристики для двух рентгенофлуоресцентных спектрометров - Shimadzu XRF-1800 и Axios PanAnalytical, с помощью оставшейся части ОСО оценена точность измерений.

В ходе разработки оценена применимость двух возможных способов определения КО из данных РСФА на основе левой части формулы (1). Первый способ (а) основан на связывании натрия в пробах электролита только с фтором, а алюминия - и с фтором в виде AlF_3 , и с кислородом, а КО вычисляется по формуле:

$$KO = \frac{3,6528 \times C_{Na}}{3,1123 \times C_{Al} - 1,1243 \times C_O} \quad (2)$$

Второй способ (б) основан на анализе натрия, фтора, кальция и магния, а КО вычисляется по:

$$KO = \frac{3,6528 \times C_{Na}}{1,4734 \times (C_F - 0,8264 \times C_{Na} - 0,9386 \times C_{Ca} - 1,5628 \times C_{Mg})} \quad (3)$$

Оценку точности и возможности применения каждой из способов провели сравнением аттестованных значений КО с измеренными значениями КО независимых ОСО, не участвующих в построении градуировочных характеристик (таблица 1). В левой части таблицы 1 приведены измеренные методом РСФА по градуировочным графикам концентрации элементов электролита, в правой – рассчитанные обоими способам средние значения КО, их отклонения относительно аттестованных значений КО и среднеквадратические отклонения. Оценка случайной и систематической погрешности полученных результатов с помощью критериев Граббса и Стьюдента показала, что в случае применения способа (б) воспроизводимость результатов не зависит от величины КО, систематическая погрешность незначима на фоне случайной, а последняя не превышает 0,03 ед. КО. На основе проведенной оценки сделан вывод об явном преимуществе способа (б).

Таблица 1 – Сравнение измеренного двумя способами (а) и (б), и аттестованного значения КО в ОСО электролита, не участвующих в построении градуировочных зависимостей

Индекс СО	C(Na), %	C(Mg), %	C(Ca), %	C(F), %	C(Al), %	C(O), %	КО по способу Na-Al-O	КО по способу Na-F-Ca-Mg	КО _{атт.}	ΔКО Na-Al-O	ΔКО Na-F-Ca-Mg
H803	27,6 ±0,1	0,52 ±0,03	4,04 ±0,06	53 ±0,2	13,1 ±0,1	1,24 ±0,09	2,767 ±0,028	2,623 ±0,020	2,643	-0,127	0,017
H1091	25,7 ±0,1	0,43 ±0,02	4,55 ±0,08	52,8 ±0,2	13,9 ±0,1	1,92 ±0,12	2,569 ±0,035	2,357 ±0,021	2,373	-0,196	0,016
H1280	26,2 ±0,1	1,37 ±0,06	3,86 ±0,05	53,4 ±0,2	13,7 ±0,1	1,15 ±0,10	2,478 ±0,041	2,381 ±0,019	2,390	-0,089	0,008
C363	25,4 ±0,1	0,29 ±0,03	2,39 ±0,04	56,2 ±0,2	15,2 ±0,1	0,19 ±0,07	1,990 ±0,033	1,922 ±0,027	1,902	-0,088	-0,020
C460	25,5 ±0,1	0,45 ±0,04	3,05 ±0,05	55,7 ±0,2	15,1 ±0,1	0,45 ±0,08	2,051 ±0,054	2,008 ±0,024	2,021	-0,030	0,013
C2101	30,6 ±0,1	0,22 ±0,02	2,43 ±0,04	53,3 ±0,2	12,7 ±0,1	0,72 ±0,09	3,020 ±0,038	2,964 ±0,018	2,980	-0,041	0,015
Систематическая погрешность										Знач.	Незн.
СКО										0,091	0,027

Апробированы два способа рентгенофлуоресцентного анализа глинозема в электролите. Первый способ¹, косвенный, основан на вычислении глинозема по концентрации остаточного алюминия, не связанного с фтором:

$$C(Al_2O_3) = 1,8894 \cdot \left[C_{изм}(Al) - 0,4734 \cdot (C_{изм}(F) - 0,8264 C_{изм}(Na) - 0,9386 C_{изм}(Ca) - 1,5628 C_{изм}(Mg)) \right] \quad (4)$$

¹ Пат. 2358041 Российская Федерация, МПК С25С 3/06 (2006.01). Способ определения содержания оксида алюминия в электролите / С.Д. Паньков, Л.А., Потапова, А.В. Таскина, А.Н. Смагунова

В основе второго способа лежит прямое измерение концентрации глинозема по $K\alpha$ -линии кислорода, принимая во внимание тот факт, что в пробах электролита практически весь кислород связан с алюминием в фазах, указанных в таблице 2.

Таблица 2 - Фазовый состав охлажденных проб промышленного электролита

Фаза	Химическая формула	Диапазон (% масс)	Диапазон КО (ед.КО)	Массовый коэффициент поглощения (Cu_{Ka})
Криолит	Na_3AlF_6	0-90	1,7-3,6	24,34
Хиолит	$Na_5Al_3F_{14}$	0-85	1,67-3,0	24,50
Кальциевый криолит 1	$NaCaAlF_6$	0-12	1,67-2,9	50,08
Кальциевый криолит 2	$Na_2Ca_3Al_2F_{14}$	0-18	1,67-2,95	56,67
Флюорит	CaF_2	0-10	2,5-3,6	91,14
Веберит	Na_2MgAlF_7	0-15	1,67-2,85	24,61
Нейборит	$NaMgF_3$	0-8	2,65-3,6	24,59
Фторид натрия	NaF	0-3	3,0-3,6	23,90
Корунд	$\alpha-Al_2O_3$	0-3	~2,0-3,0	31,14
β -алюминат	$NaAl_7O_{11}$	1-5	2,9-3,6	30,67
γ -глинозем (аморфный)	$\gamma-Al_2O_3$	1-5	1,67-3,0	31,14
Эльпасолит	K_2NaAlF_6	доли %	1,67-2,9	62,21

В таблице 3 приведены результаты оценки возможности использования косвенного и прямого способов определения свободного Al_2O_3 с помощью синтетических образцов электролита, подготовленных сплавлением в платиновых тиглях гомогенизированного материала из навесок чистых фторидов марки х.ч. и глинозема марки ч.д.а. по методике, обеспечивающей полный синтез фазового состава электролита.

Таблица 3 – Сравнение результатов определения содержания глинозема, полученных косвенным и прямыми способами РФСА.

№ образца	Концентрация Al_2O_3 , измеренная по косвенному способу, % масс.	Концентрация Al_2O_3 , измеренная по прямому способу, % масс.	Взвешенные концентрации Al_2O_3 , % масс.	$\Delta C_{\text{косв}}$ (Al_2O_3)	$\Delta C_{\text{прям}}$ (Al_2O_3)
C1	6,2 $\pm 0,2$	6,5 $\pm 0,1$	6,1	0,1	0,4
C3	5,6 $\pm 0,2$	4,9 $\pm 0,1$	4,9	0,7	0
C5	4,24 $\pm 0,1$	3,7 $\pm 0,1$	3,7	0,5	0
C9	1,6 $\pm 0,1$	1,5 $\pm 0,1$	1,2	0,4	0,3
C12	3,7 $\pm 0,1$	3,0 $\pm 0,1$	3,1	0,7	-0,1
Систематическая погрешность				Знач.	Незнач.
СКО				0,5	0,3

В конце главы 2 описывается разработка и оценка метрологических характеристик методики выполнения измерений КО и содержания фторидов кальция и магния в промышленном электролите рентгенофлуоресцентным методом, разработанным на основе второго способа с расчетом криолитового отношения по формуле (3). Оценка показателей качества методики, характеризующих случайную и систематическую составляющие погрешности, произведена по алгоритму с использованием образцов оценивания (ОО) из числа ОСО, исключенных из построения градуировочных функций для определения Na, F, Ca, Mg. Установлено, что повторяемость определения КО характеризуется пределом повторяемости $r = 0,015$ ед. КО, а внутрилабораторная прецизионность – пределом внутрилабораторной прецизионности $R_{л} = 0,042$ ед. КО. При оценке правильности сравнение результатов определения КО и аттестованных значений КО ОСО показало, что для всех ОО расхождение случайно и незначимо ($t_{max} < 1,8$, табулированное значение коэффициента Стьюдента $t(0,05; 29) = 2,04$). Метрологические характеристики погрешности сведены в таблице 4. Точность определения КО по данной методике равно 0,04 ед. КО во всем диапазоне технологических значений КО, что соответствует показателям точности методики экспрессного дифрактометрического определения КО на заводе «РУСАЛ Красноярск».

Таблица 4 - Приписанные характеристики погрешности

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), r	Показатель внутрилабораторной прецизионности (в виде предела внутрилабораторной прецизионности), R_л	Показатель правильности (границы систематической погрешности), ±Δ_с	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность), ±Δ
Криолитовое отношение, ед. КО				
От 1,90 до 2,98 вкл.	0,01	0,042	0,030	0,040
Массовая доля фторида кальция, %				
От 4,5 до 6,3 вкл.	0,01	0,040	0,16	0,17
св. 6,3 до 9,6 вкл.	0,01	0,078	0,26	0,27
Массовая доля фторида магния, %				
От 0,34 до 0,61	0,01	0,002	0,05	0,08
От 0,61 до 1,14	0,01	0,004	0,09	0,12
От 1,14 до 2,20	0,01	0,009	0,18	0,21
От 2,20 до 4,04	0,02	0,016	0,32	0,37

Таким образом, предложен и разработан оригинальный прецизионный рентгенофлуоресцентный метод и методика его применения, открывающие ранее отсутствующую возможность использования РСФА для технологического контроля КО в промышленном электролите.

Глава 3 посвящена исследованию и разработке методов рентгенофазового анализа состава электролита, предназначенных для повышения точности автоматического анализа КО на основе правой части формулы (1) за счет уточнения концентрации фаз по данным РСФА.

В 1-м разделе главы изложен усовершенствованный градуировочный метод рентгенофазового анализа электролита с уточнением КО по данным рентгенофлуоресцентного

анализа кальция и магния. Фазовый состав охлажденных проб промышленного электролита представлен в таблице 2.

Все фторидные фазы имеют стехиометрический состав, поэтому из их содержания можно выполнять точный расчет КО по формуле (1). Концентрации фаз рассчитываются по (5):

$$C_{ij} = \mu_i^* \cdot L_j \cdot I_{ij}. \quad (5)$$

где C_{ij} – концентрация фазы j в образце i , L_j – константа (калибровочный коэффициент) фазы j , μ_j^* , μ_i^* – массовые абсорбционные коэффициенты i -го образца и j -й фазы:

$$\mu_i^* = \sum_j \mu_j^* \cdot C_{ij}$$

Массовые коэффициенты поглощения сильно зависят от содержания в пробах кальция.

В начале раздела определяются факторы, влияющие на дифракционные характеристики фаз. Основные из них связаны с неравновесной кристаллизацией фаз в процессе быстрого охлаждения проб при пробоотборе. Например, образование одновременно двух фаз кальциевых криолитов: $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ и полуморфного NaCaAlF_6 с плохо регистрируемыми рефлексами, приводит к тому, что типичная ошибка анализа NaCaAlF_6 на 1-2% масс. приводит к снижению точности расчета КО по (1) на 0,01-0,03 ед.КО, в зависимости от КО. Химические реакции, объясняющие данные фазовые превращения, подтверждены путем расчета материального баланса из данных КРФА по нижеописанному методу RIR с уточнением корундовых чисел фаз электролита, при этом концентрации фаз, рассчитанные по уравнениям реакций, совпали с данными КРФА с точностью $\sim 2\%$ отн. Неравновесная кристаллизация в процессе пробоотбора существенно влияет также на измерение криолита. В результате быстрой кристаллизации низкотемпературной моноклинной формы криолита она не успевает полностью сформироваться, что искажает интенсивность его дифракционных линий. Это усиливается заметным эффектом ликвации в конусных пробоотборниках, приводящем к преимущественной кристаллизации хиолита в нижней конусной части изложницы, появлению микронапряжений в решетке криолита и к уширению его дифракционных линий. В совокупности, это может приводить к ошибкам анализа КО до 0,03 ед.КО. Кроме того, для прецизионного определения КО необходимо анализировать магнийсодержащие фазы, дифракционные линии которых имеют перекрытия с линиями других фаз и при небольших содержаниях плохо анализируются. Расчеты показывают, что ошибка в их анализе, эквивалентная перераспределению 0,5% MgF_2 между веберитом и нейборитом, может приводить к ошибке 0,025 ед.КО.

Затем предлагаются способы количественного определения магниевых и кальциевых фаз по данным РСФА для уточнения расчета КО по (1).

На основе изучения фазового и химического состава в наборе ОСО установлено, что веберит кристаллизуется в пробах электролита при КО ниже 2,85 ед.КО, а нейборит – выше 2,65 ед.КО, и что существует четкая закономерность распределения фторида магния между ними в зависимости от КО. Для интервала 2,65÷2,85 ед.КО, где кристаллизуются обе фазы, построены регрессионные зависимости долевого распределения веберита и нейборита от КО при концентрации MgF_2 в ОСО до 3% масс., представленная на рисунке 2.

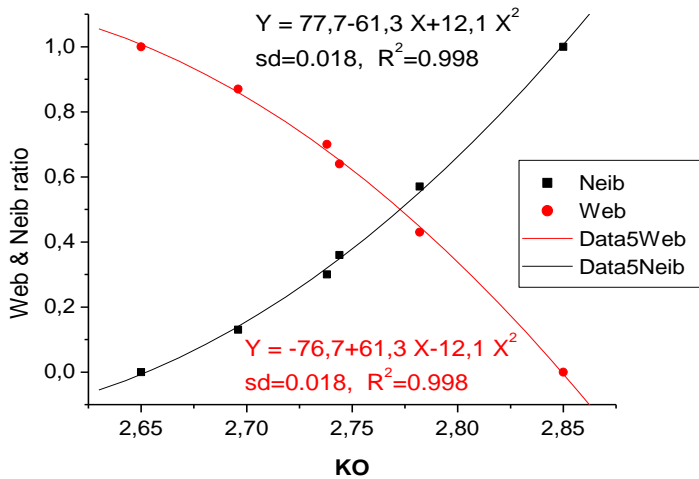


Рисунок 2 -
Регрессионная
зависимость долевого
распределения вебберита
и нейборита в
зависимости от КО в
образцах ОСО; СКО =
1,8 % отн.

На этой основе предложен способ определения магнийсодержащих фаз по данным РСФА магния с помощью приведенных на рисунке регрессионных уравнений и расчета по формулам:

$$C_{web} = Y_{web}(КО) \cdot C(MgF_2) / 0.2705 \quad (6)$$

$$C_{neib} = Y_{neib}(КО) \cdot C(MgF_2) / 0.5973 \quad (7)$$

- в интервале КО 2,65 – 2,85 ед.КО;

$$C_{web} = C(MgF_2) / 0.2705, \quad C_{neib} = 0 \quad \text{при } КО < 2,65; \quad (8)$$

$$C_{neib} = C(MgF_2) / 0.5973, \quad C_{web} = 0 \quad \text{при } КО > 2,85; \quad (9)$$

где $C(MgF_2)$ – содержание MgF_2 по данным рентгенофлуоресцентного анализа.

Для их использования сначала определим КО без учета магниевых фаз. Если КО находится вне интервала 2,65 – 2,85 ед.КО, то вычисляем концентрацию одной магниевой фазы по (8) или (9) и расчет КО с ее учетом. Иначе, выполняем итерационное вычисление концентраций вебберита и нейборита и КО с учетом обеих фаз, до сходимости КО к фиксированному значению.

Для определения кальцийсодержащих фаз подобный способ не подходит из-за того, что аналогичные четкие зависимости распределения кальциевых электролитов от КО отсутствуют. Здесь главной проблемой является точный анализ полуаморфного кальциевого криолита. Для этого предлагается вычислять концентрацию фазы $NaCaAlF_6$ по «остаточному» кальцию. Концентрации фаз флюорита (CaF_2) и кальциевого криолита №2 ($Na_2Ca_3Al_2F_{14}$), имеющих стабильные неперекрываемые аналитические дифракционные линии, определяются по градуировочным зависимостям, построенным с помощью ОСО. Тогда концентрацию $NaCaAlF_6$ можно рассчитать по разности валовой концентрации кальция, определенной методом РСФА, и кальция, связанного в фазах флюорита и $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$:

$$Ca(ост.) = Ca(РСФА) - Ca(CaF_2) - Ca(Na_2Ca_3Al_2F_{14})$$

$$C(NaCaAlF_6) = Ca(ост.) / 0,1964 \quad (10)$$

где $Ca(РСФА)$ – данные рентгенофлуоресцентного анализа Ca, а $Ca(CaF_2)$ и $Ca(Na_2Ca_3Al_2F_{14})$ содержания кальция во флюорите и кальциевом криолите 2.

Далее предлагается способ расчета массовых коэффициентов поглощения проб, необходимых для повышения точности КРФА, по данным количественного РСФА кальция. Массовый коэффициент поглощения фторида кальция в ~3,5 раза выше почти одинаковых

коэффициентов поглощения остальных его компонентов. При добавках в электролит от ~ 5% до 9% фторида кальция массовые коэффициенты поглощения проб изменяются более, чем на 10%. Неучет массовых коэффициентов поглощения заметно ухудшает качество градуировочных графиков фаз, увеличивает регрессионные стандартные отклонения и приводит к появлению систематических ошибок градуировки, особенно, для фаз $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ и флюорита, т.к. их содержание коррелирует с содержанием фторида кальция в пробах. Последние будут вносить ошибки в результат вычисления концентрации NaCaAlF_6 по формуле (10) и, следовательно, в анализ КО. При использовании градуировочных графиков фаз с поправкой на массовые коэффициенты поглощения необходимо вносить аналогичные поправки и при измерении интенсивности фаз в анализируемых пробах. Для этой цели предложен следующий способ. Средний массовый коэффициент поглощения типичной пробы электролита без учета CaF_2 при использовании рентгеновской трубки с медным анодом равен $\mu^* \sim 24,6$, а вариации данного значения в технологической области составов не более 1 % отн. Тогда приближенные массовые коэффициенты поглощения проб, нормированные на μ^* без кальциевого электролита, можно рассчитать по следующей формуле:

$$\mu^* = [91,14 * \text{CaF}_2^{\text{PCFA}} + 24,6 * (100 - \text{CaF}_2^{\text{PCFA}})] / (100 * 24,6), \quad (11)$$

где $\text{CaF}_2^{\text{PCFA}}$ – концентрация фторида кальция в пробе, определенная рентгенофлуоресцентным методом путем анализа кальция, $\mu^*_{\text{CaF}_2} = 91,14$.

Для компенсации эффекта от неравновесной кристаллизации и микронапряжений криолита предложено использовать хорошо измеряемую интегральную интенсивность его наиболее стабильной одиночной линии на $2\Theta \sim 22,86^\circ$. Для компенсации слабого эффекта от текстурирования фаз криолита и хиолита хорошо подходит известный способ пробоподготовки с тыльной набивкой порошковых проб в кюветы. Для исключения эффектов микропоглощения или уширения линий порошок должен иметь размеры частиц в интервале ~ 0,5-5 мкм.

Тем не менее, при выполнении автоматического анализа большого количества проб (до 800 проб в день на больших алюминиевых заводах) любым аналитическим методом всегда возможно небольшое, но вредное для технологии, число грубых ошибок анализа, вызванных аномальной комбинацией вышерассмотренных факторов, а также инструментальными и человеческими факторами. Поэтому, одновременно с градуировочным КРФА целесообразно применение альтернативных автоматических методов контроля КО для выявления грубых ошибок по межметодической погрешности.

В разделе 2 главы 3 описывается разработка нестандартного метода группового КРФА для альтернативного контроля КО в пробах электролита. Метод основан на интеграции известного метода корундовых чисел фаз (RIR) и разработанных способах уточнения корундовых чисел по данным количественного анализа основного элементного состава и концентрации плохо регистрируемых магниевых и кальциевых фаз по данным анализа магния и кальция с помощью метода РСФА. Групповой метод КРФА включает 2 этапа. Первый заключается в итерационном уточнении корундовых чисел фаз по аналитическим дифракционным линиям фаз в группе проб с различным количественным фазовым составом и КРФА этих проб по нормализованному варианту метода RIR. Уточнение основано на базовой системе уравнений, первые из которых представляют уравнения связи элементного состава с расчетным фазовым, а вторые - связи массовых коэффициентов поглощения фаз и проб с интенсивностями дифракционных линий и уточняемыми корундовыми числами фаз:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{n-n_0} (P_{kj} - E_{ik}) \cdot I_{ij} \bar{A}_j^S = -BE_{ik} \\ \sum_{j=1}^{n-n_0} \mu_j^* \cdot I_{ij} \bar{A}_j^S = B^{S-1} - BM_i \end{cases} \quad (12)$$

где A_j^0 - обратные корундовые числа фаз (на нулевой итерации S берутся из базы PDF ICDD), BE и BM – константы, вычисляемые для фиксированной части n_0 корундовых чисел, или 0;

$$B^{S-1} = \sum_i^m \{ \sum_{j=1}^{n-n_0} \mu_j^* \cdot I_{ij} \bar{A}_j^{S-1} + BM_i \} / m, \quad \text{равно 1 на нулевой итерации } S.$$

На каждой итерации S система (12) решается путем минимизации по МНК функционала:

$$\begin{aligned} \Phi(\bar{A}^S) &= \sum_i^m [\sum_j^{n-n_0} \mu_j^* I_{ij} \cdot A_j^S - B^{S-1} + BM_i]^2 + \beta \sum_i^m \sum_k^t [\sum_j^{n-n_0} (P_{kj} - E_{ik}) I_{ij} \cdot A_j^S + BE_{ik}]^2; \\ \frac{\partial \Phi(\bar{A}^S)}{\partial A_l^S} &= 0, \quad l = 1..n - n_0; \end{aligned} \quad (13)$$

где m, n, t – число проб, фаз и элементов, β - весовой параметр вклада элементного состава.

В результате итерационного решения системы уравнений МНК (13) концентрации фаз определяются в соответствии с нормализованным вариантом метода RIR:

$$C_{ij} = (I_{ij} A_j) / (\sum_{l=1}^m I_{il} A_l) \quad (14)$$

Для апробации уточнения корундовых чисел фторидных фаз по (13) использован комплект ОСО. Используемые для уточнения значения фторидов кальция, магния, натрия и алюминия взяты из паспортных данных. Позиции аналитических линий фаз и уточненные корундовые числа приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Уточненные корундовые числа фаз электролита

Фторидная фаза	Химическая формула	Позиции аналитических линий фаз, $\text{CuK}\alpha$, град. 2Θ	Уточненное корундовое число фазы
Хиолит (Chi)	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$30,71 \pm 0,05$	1,14
Криолит (Cry)	Na_3AlF_6	$22,86 \pm 0,05$, $32,55 \pm 0,08$	0,49
Кальциевый криолит 1 (CaCry1)	NaCaAlF_6	$26,50 \pm 0,1$	0,65
Кальциевый криолит 2 (CaCry2)	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	$21,20 \pm 0,05$	0,84
Флюорит (Flu)	CaF_2	$28,27 \pm 0,05$	3,83
Веберит (Web)	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	$30,91 \pm 0,12$	0,80
Нейборит (Neib)	NaMgF_3	$23,15 \pm 0,06$	0,60
Фторид натрия	NaF	$56,10 \pm 0,05$	3,33
Эльпасолит	K_2NaAlF_6	$31,24 \pm 0,1$	2,13

Среднеквадратическая погрешность расчетного фазового состава относительно значений концентрации фаз в паспорте ОСО составила 0,98%масс./фазу. Среднеквадратические

погрешности химического состава, вычисленного из фазового состава, определенного групповым методом КРФА, составляют относительно паспортных значений: $\sigma(\text{NaF}) = 0,52$, $\sigma(\text{AlF}_3) = 0,33$, $\sigma(\text{CaF}_2) = 0,66$, $\sigma(\text{MgF}_2) = 0,08$ %масс. Так как комплект ОСО был создан из образцов промышленного электролита четырех алюминиевых заводов, то уточненные корундовые числа фаз являются достаточно универсальными.

Второй этап предназначен для анализа КО в рабочих пробах электролита и включает расчет по формуле (14) концентраций фторидных фаз по уточненным корундовым числам и затем итерационное уточнение концентраций кальциевого криолита NaCaAlF_6 и магниесодержащих фаз и по данным РСФА кальция и магния по следующему алгоритму.

- 1) Расчет концентраций 4-х основных фаз: криолита, хиолита, флюорита и кальциевого криолита №2 по (14), и расчет из них начального значения КО по (1).
- 2) Определение концентрации магниевых фаз по зависимостям долевого распределения веберита и нейборита от КО (6).
- 3) Расчет суммы S концентраций магниевых фаз и глинозема.
- 4) Нормировка расчетных концентраций основных фаз с учетом S (к 100%).
- 5) Расчет концентрации кальциевого криолита №1 по балансу:

$$C_{CaCry1} = (CaF_2 - C_{Flu} - P_2 \cdot C_{CaCry2}) / P_1,$$

где P_2 и P_1 - массовые доли фторида кальция в кальциевых криолитах 2 и 1, CaF_2 – валовое содержание фторида кальция (по данным РСФА).

- 6) Если $C_{CaCry1} > 0$, то перенормировка концентраций основных фаз с его учетом (к 100%).
- 7) Расчет значения КО по правой части (1) из концентраций фторидных фаз.
- 8) Если еще не достигнут баланс 3-х кальциевых фаз по фториду кальция (с точностью δ):

$$\sum_{j=1}^3 P_j \cdot C_j < (1 - \delta) \cdot CaF_2,$$

то переход к п. 2.

Регрессионный график зависимости расчетных КО, определенных по методу бесстандартного КРФА, от аттестованных значений КО в ОСО представлен на рисунке 3.

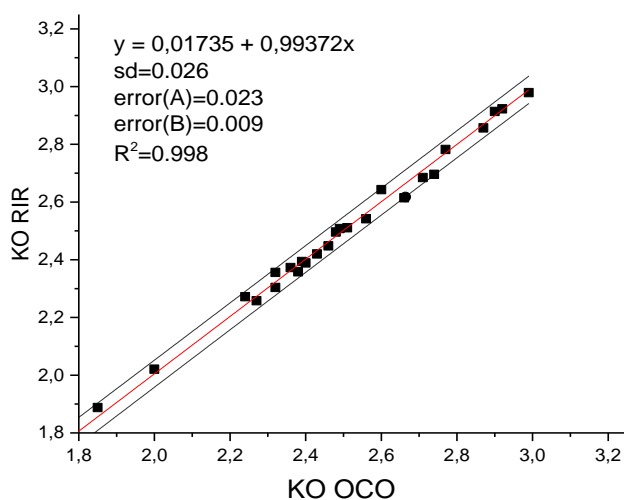


Рисунок 3 - Регрессионный график зависимости КО по данным КРФА от аттестованных значений ОСО и доверительный интервал при $P=0,95$; sd - стандартное отклонение, $error$ – стандартные ошибки коэффициентов регрессии

График линеен, проходит через нуль, а регрессионный коэффициент B равен 1 (в пределах стандартных ошибок МНК), что показывает отсутствие систематической ошибки. Регрессионное стандартное отклонение, характеризующее случайную погрешность анализа

КО относительно аттестованных значений КО в СОП, равно 0,026 ед.КО, что удовлетворяет технологическим требованиям к точности контроля. Таким образом, разработанный метод бесстандартного КРФА подходит для альтернативного контроля КО на алюминиевых заводах и может выполняться автоматически вместе с градуировочными методами контроля КО.

В главе 4 приведены результаты опытных испытаний разработанных методов анализа. Методы испытаны в физической лаборатории ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ Красноярск» (КрАЗ) на рабочих пробах промышленного электролита. На рисунке 4 приведены результаты определения КО в ЦЗЛ КрАЗ по методу рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре MagiX Panalitical и их сравнение с результатами градуировочного дифракционного рентгенофазового (дифрактометр CubiX PAnalitical) и химического анализа КО по действующим в ЦЗЛ методикам. Для каждой пробы было произведено по два параллельных определения, среднее квадратическое отклонение повторяемости составило 0,004.

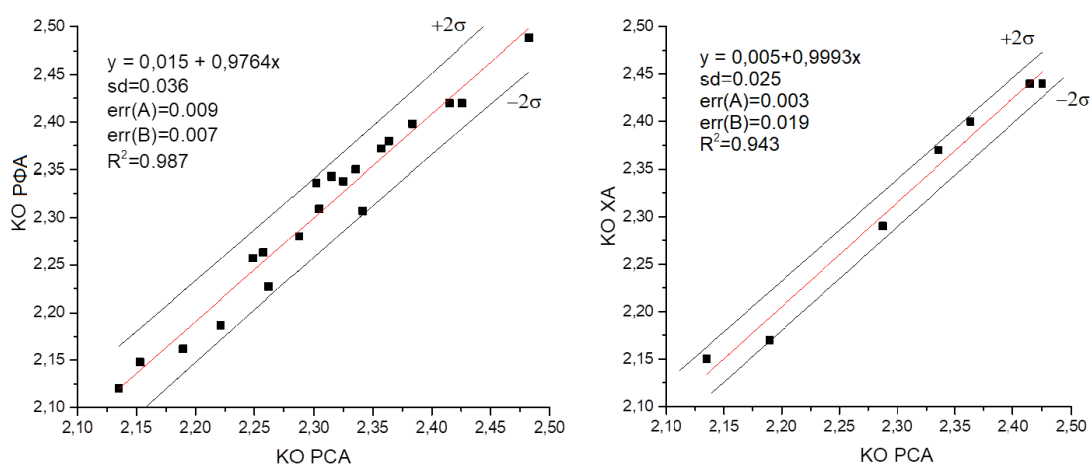


Рисунок 4 – Оценка межметодической погрешности анализа КО между методом РСФА и методами рентгенодифракционного и химического анализа на ОАО «РУСАЛ Красноярск»

Результаты анализа КО проб промышленного электролита по предложенному методу РСФА хорошо соответствуют данным химического анализа. Межметодическая погрешность определения КО относительно действующего в ЦЗЛ рентгенодифракционного анализа КО характеризуется СКО 0,032 ед.КО. Это соответствует точности, предъявляемой к контролю КО рентгеновскими методами на алюминиевых заводах. Там же был опробован предложенный способ определения глинозема методом РСФА. В связи с недостаточной точностью гравиметрического метода анализа глинозема для этой цели использовался синтетический электролит, допированный глиноземом марки ч.д.а. В таблице 6 приведено сравнение определенного содержания глинозема с рассчитанным по процедуре приготовления образцов. Ошибка определения, оцененная на независимых синтетических образцах электролита, характеризуется среднее квадратической погрешностью менее 0,3% масс.

Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанный рентгенофлуоресцентный метод для комплексного анализа КО, добавок фторидов кальция и магния, и глинозема на алюминиевых заводах в качестве альтернативного оперативного метода.

Таблица 6 – Результаты РСФА глинозема в синтетических образцах электролита

№ образца	Измеренная C(O), % масс.	Измеренная C(Al ₂ O ₃), % масс.	Расчетная C(Al ₂ O ₃), % масс.	Δ, % масс.
C1(1)	3,0	6,4	6,4	0,0
C2(1)	2,7	5,7	5,7	0,0
C2	2,8	5,5	5,6	0,1
C3	2,4	5,0	4,9	-0,1
C7	1,4	3,0	2,4	-0,6
C8	1,0	2,0	1,8	-0,2
C9	0,5	1,1	1,2	0,1
Среднее значение				-0,1
СКО				0,3

Опытные испытания бесстандартного рентгенофазового анализа КО по разработанному групповому методу КРФА были проведены на рабочих пробах электролита ОАО «РУСАЛ Красноярск». Дифрактограммы проб регистрировались на дифрактометре Cubix Pro Panalytical в физической лаборатории ЦЗЛ «РУСАЛ Красноярск». Полученные результаты и их сравнение с результатами химического анализа КО приведены на рисунке 5. Из регрессионного уравнения, приведенного на рисунке, видно, что результаты бесстандартного анализа КО по методу RIR не имеют значимых систематических ошибок. При этом случайная ошибка относительно данных химического анализа КО характеризуется СКО (sd) 0,02 ед.КО.

В заключение главы 4 предложены рекомендации по комплексному применению разработанных методов для повышения точности и достоверности контроля состава электролита на алюминиевых заводах. Схема предлагаемой модернизированной системы технологического контроля представлена на рисунке 6. Основным отличием является использование on line контроля периодически возникающих по вышеотмеченным причинам критических для технологии грубых ошибок анализа базового градуировочного метода по межметодической погрешности данных анализа методами бесстандартного КРФА по RIR и/или РСФА.

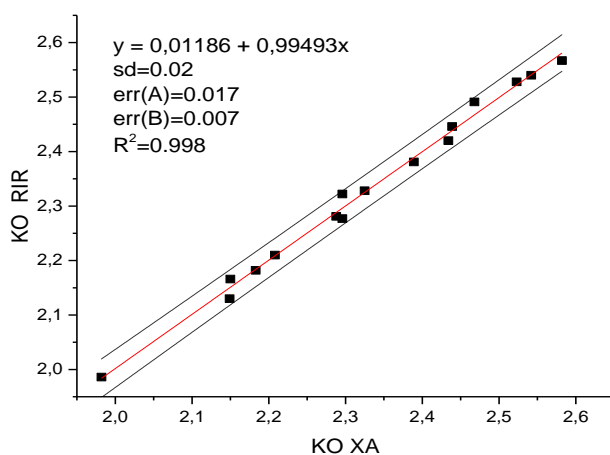


Рисунок 5 - График соответствия результатов анализа КО по методам RIR и химического анализа и доверительный интервал при P=0,95; sd - стандартное отклонение, error – стандартные ошибки коэффициентов регрессии.

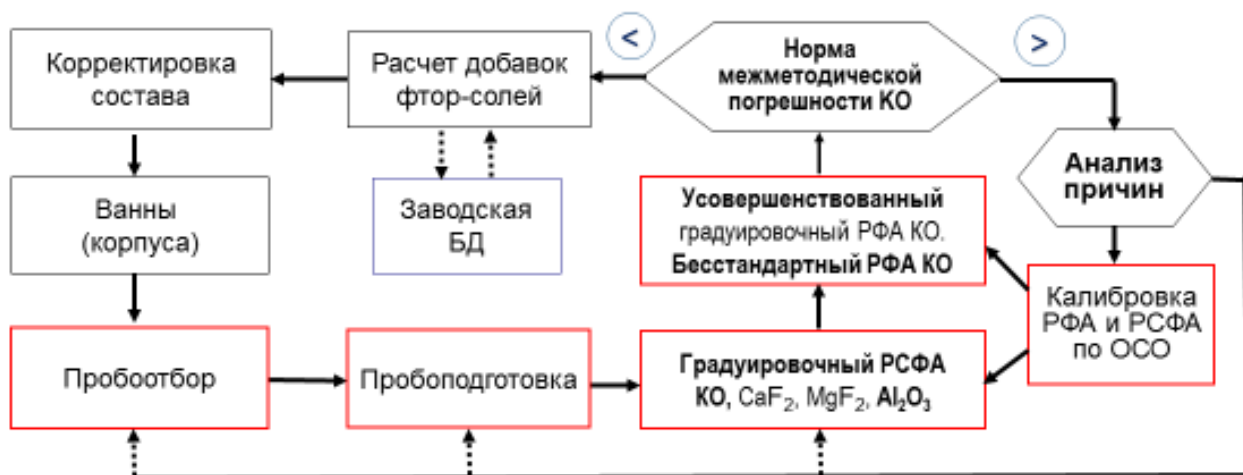


Рисунок 6 - схема системы рентгеновского технологического контроля состава электролита

При этом внедрение новых методов можно выполнять на базе уже существующих на алюминиевых заводах рентгеновских приборов, комбинирующих методы РФА и РСФА

Заключение

В результате проведенных исследований разработана и испытана группа прецизионных методов комплексного количественного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа для аналитического контроля химического состава промышленных кальций– и магний– содержащих электролитов алюминиевых электролизеров в технологических процессах производства алюминия. Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Разработан рентгенофлуоресцентный метод комплексного определения химического состава, глинозема и КО в пробах электролита, основанный на количественном определении фтора, натрия, кальция, магния, и кислорода. На его основе разработана методика оперативного выполнения измерений состава промышленного электролита методом РСФА и определены ее метрологические характеристики. В частности, точность определения КО составляет $\Delta_{p=0,95}=0,040$ ед.КО, что удовлетворяет технологическим требованиям к точности и впервые позволяет использовать метод РСФА для оперативного контроля КО в производстве алюминия.
2. Усовершенствован существующий градуировочный метод РФА, повышающий точность контроля КО по сравнению с прототипом за счет уточнения фазового состава по данным количественного РСФА кальция и магния, и минимизации факторов, влияющих на дифракционные характеристики фаз. Метод реализован в программно-техническом обеспечении рентгеновских приборов, используемых в алюминиевой отрасли для аналитического контроля состава электролита.
3. Разработан бесстандартный метод рентгенофазового анализа КО с помощью корундовых чисел фторидных фаз, основанный на их итерационном уточнении в группе проб или СО и использовании данных количественного РСФА. Метод может использоваться в качестве контрольного метода анализа КО совместно с градуировочным КРФА или независимо.
4. Проведены опытные испытания разработанных методов и методик на рабочих пробах промышленного электролита в ЦЗЛ АО «Русал – Красноярск» и разработаны рекомендации по их комплексному применению на алюминиевых заводах для повышения точности и

достоверности оперативного технологического контроля состава электролита на базе существующих там рентгеновских приборов, комбинирующих методы РФА и РСФА.

Основное содержание диссертации Безруковой (Пиксиной) О.Е. изложено в работах:

1. Якимов, И.С. Система аналитического рентгеновского контроля состава электролита алюминиевого производства / И.С. Якимов, П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина, С.Г. Ружников, С.Д. Кирик // Контроль. Диагностика. - 2011. - №1. - С. 18-23.
2. Якимов, И.С. Регуляризованный мультирефлексный метод ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов / И.С. Якимов, П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2010. - №12. - С. 21-26.
3. Якимов, И.С. Интеграция методов группового количественного рентгенофазового анализа и ссылочных интенсивностей / И.С. Якимов, П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина // Контроль. Диагностика. - 2010. - №12. - С. 42-47.
4. Якимов, И.С. Разработка отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевых электролизеров / И.С. Якимов, П.С. Дубинин, А.Н. Залого, О.Е. Пиксина, С.Д. Кирик // Стандартные образцы. - 2008. - № 4. - С. 34-42.
5. Пат. 2586167 Российская Федерация, МПК С25 С 3/06, G01 N 23/00. Способ рентгенофазового определения криолитового отношения при электролитическом получении алюминия / Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Самойло А.С., Якимов И.С.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». – № 2014152370/02; заявл. 23.12.2014; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 16. – 6 с.: ил.
6. Пат. 2550861 Российская Федерация, МПК G01 N 23/083 . Способ определения компонентного состава и криолитового отношения твердых проб калийсодержащего электролита алюминиевого производства методом РФА / Пиксина О.Е., Дубинин П.С., Симаков Д. А., Ружников С.Г., Гусев А.О., Якимов И.С., Зайцева Ю.Н., Кирик С.Д.; заявитель и патентообладатель ООО "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр". – № 2014102329/05; заявл. 23.01.2014; опубл. 20.05.2015, Бюл. № 14. – 4 с.: ил.
7. Пат. 2542927 Российская Федерация, МПК С25 С 3/06. Способ подготовки проб калийсодержащего электролита алюминиевого производства для анализа состава и определения криолитового отношения методом РФА / Зайцева Ю.Н., Кирик С.Д., Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Ружников С.Г.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». – № 2013156291/02; заявл. 19.12.2013; опубл. 27.02.2015 , Бюл. № 6. – 7 с.: ил.
8. Пат. 2424379 Российская Федерация, МПК С25 С3/06. Рентгенофлуоресцентный способ определения криолитового отношения электролита / Пиксина О.Е., Ружников С.Г., Кирик С.Д., Якимов И.С.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». – № 2009142364/02; заявл. 17.11.2009; опубл. 20.07.2011, Бюл. № 20. – 8 с.
9. Piksina, O. Combined control of aluminum bath composition by X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis / O. Piksina, E. Andruschenko, P. Dubinin, S. Kirik, S. Ruzhnikov, A. Samoilo, I. Yakimov and A. Zaloga // X-Ray Spectrom. – 2017. - V.46. №5. - P. 63-68.

10. Samoilo, A. S. Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF₃ system / A. S. Samoilo, Y.N. Zaitseva, P. S. Dubinin, O. E. Piksina, S. G. Ruzhnikov, I. S. Yakimov, S. D. Kirik // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. - V. 252. – P. 1-7.
11. Samoilo, A.S. System NaF-KF-AlF₃: Solid solutions based on the chiolite structure / A.S. Samoilo, Y.N. Zaitseva, P.S. Dubinin, O.E. Piksina, S.G. Ruzhnikov, I.S. Yakimov, S.D. Kirik // *Journal of Siberian federal university – Chemistry*. – 2017. - V.10. №2. – P. 165-174
12. Zaloga, A. Genetic Algorithm for Automated X-Ray Diffraction Full-Profile Analysis of Electrolyte Composition on Aluminium Smelters / A. Zaloga, S. Akhmedova, I. Yakimov, S. Burakov, E. Semenkin, P. Dubinin, O. Piksina, E. Andryushchenko // *Lecture Notes in Electrical Engineering*. – 2016. - V. 383. – P. 79-93.
13. Yakimov, I.S. Method of Regularized Multiplex Reference Intensity Ratio for Quantitative X-ray Phase Analysis of Polycrystalline Materials / I.S. Yakimov, P.S. Dubinin, O.E. Piksina // *Inorg. Materials*. - 2011. - V.47. №15. - P. 63-68.
14. Yakimov, I.S. Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis / I.S. Yakimov, A. N. Zaloga, P.S. Dubinin, O.E. Piksina, Ya. I. Yakimov // *Journal of Structural Chemistry*. - 2011. - Vol. 52, № 2. - P. 319-325.
15. Yakimov I.S. RETRIEVE - a system for XRPD phase and structure analysis / I.S. Yakimov, O.E. Piksina, Y. I. Yakimov, P.S. Dubinin, A. N. Zaloga // *Z. Kristallogr. Suppl.* - 2009. – v. 30. - P. 209-214.
16. Самойло, А.С., Зайцева Ю.Н., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Ружников С.Г., Якимов И.С., Кирик С.Д. Система NaF–KF–AlF₃: твердые растворы на основе структуры хиолита // *Цветные металлы и минералы – 2016: Сборник тезисов докладов Восьмого международного конгресса*. – Красноярск, 2016. – С. 116 – 117.
17. Якимов, И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., Пиксина О.Е., Самойло, А.С., Кирик С.Д. Рентгеновский технологический контроль минерального состава на предприятиях горно–металлургического комплекса // *Цветные металлы и минералы – 2016: Сборник тезисов докладов Восьмого международного конгресса*. – Красноярск, 2016. – С. 364 – 365.
18. Piksina, O., Andruschenko E., Dubinin P., Kirik S., Ruzhnikov S., Samoilo A., Yakimov I. and Zaloga A. Combined control of aluminum bath composition by X–ray diffraction and X–ray fluorescence analysis // *European conference on X–ray spectrometry EXRS2016: Proceedings*. – Sweden, Gothenburg, 2016. – P. 107.
19. Akhmedova, S., Yakimov I., Zaloga A., Burakov S., Semenkin E., Dubinin P., Piksina O. and Andryushenko E. Genetic algorithm based X–Ray diffraction analysis for chemical control of aluminium smelters baths // *12th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics ICINCO 2015: Proceedings*. – Colmar, Alsace, France, 2015. – V.1. – P. 32–39.
20. Самойло А.С., Зайцева Ю.Н., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Ружников С.Г., Якимов И.С., Кирик С.Д. Рентгенодифракционные методы технологического контроля электролитов алюминиевого производства разных составов // *Цветные металлы и минералы – 2015: Сборник докладов VII международного конгресса*. – Красноярск, 2015. – С. 557 – 566.
21. Самойло А.С., Зайцева Ю.Н., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Ружников С.Г., Якимов И.С., Кирик С.Д. Особенности дифрактометрического контроля калий–содержащих электролитов // *Цветные металлы и минералы – 2015: Сборник докладов VII международного конгресса*. – Красноярск, 2015. – С. 572.
22. Пиксина О.Е., Якимов И.С., Дубинин П.С. Комплексное применение рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа в аналитическом контроле производства // *VIII*

Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: Сборник докладов. – Иркутск, 2014. – С. 137.

23. Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Кирик С.Д. Современные возможности комплексного автоматизированного рентгеновского контроля химического и минерального состава руд и технологических продуктов // Цветные металлы и минералы – 2014: Сборник докладов VI международного конгресса. – Красноярск, 2014. – С. 123–129.
24. Пиксина О.Е., Дубинин П.С., Кирик С.Д., Ружников С.Г., Якимов И.С., Новые комбинированные рентгенодифракционные и рентгенофлуоресцентные методы технологического контроля в алюминиевой промышленности // XXXI Международная конференция «ИКСОБА» – XIX Международная конференция «Алюминий Сибири»: Сборник докладов V международного конгресса. – Красноярск, 2013. – С. 793–794.
25. Пиксина О.Е., Якимов И.С., Ружников С.Г., Кирик С.Д. Рентгенофлуоресцентный способ определения криолитового отношения электролитов алюминиевого производства // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: Сборник докладов. – Новосибирск, 2011. – С.107.
26. Якимов, И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., Пиксина О.Е., Якимов Я.И. Регуляризация методов нестандартного рентгенофазового анализа // 1-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов»: Сборник докладов. – Новосибирск, 2009.
27. Якимов И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., Пиксина О.Е., Кирик С.Д., Ружников С.Г., Шиманский А.Ф. Новые разработки в области рентгеновского технологического контроля состава электролита алюминиевого производства // Цветные металлы и минералы – 2009: Сборник докладов I международного конгресса. – Красноярск, 2009. – С. 319–322.
28. Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Кирик С.Д., Ружников С.Г., Шиманский А.Ф. Лабораторная система рентгеновского анализа состава электролита // Алюминий Сибири – 2008: Сб. научн. статей. – Красноярск, 2008. – С. 222–225.