

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Безрукова Оксана Евгеньевна

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

Специальность 05.11.13 - приборы и методы контроля природной среды, веществ,
материалов и изделий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
профессор И. С. Якимов

Красноярск – 2018

Содержание

Условные обозначения	5
Введение.....	6
1 Методы и оборудование, используемые для количественного анализа и технологического контроля состава электролита алюминиевого производства....	13
1.1 Задача и традиционные методы технологического контроля состава электролита.....	13
1.1.1 Химический анализ.....	16
1.1.2 Рентгеновский дифракционный анализ.....	17
1.1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	21
1.1.4 Дифференциально-термический анализ.....	23
1.2 Новые разработки в области рентгеновского анализа состава электролита .	24
1.2.1 Применение метода Ритвельда для контроля состава электролита.....	25
1.2.2 Рентгеновский контроль состава низкотемпературных электролитов	28
1.3 Контроль электролита и эффективность производства	32
1.4 Специализированные приборы для комплексного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного технологического контроля состава электролита	37
1.5 Постановка задачи комплексного контроля состава электролита методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа	39
2 Разработка методов и методик рентгенофлуоресцентного анализа состава электролита, глинозема и криолитового отношения на базе отраслевых стандартных образцов.....	41
2.1 Отраслевые стандартные образцы (ОСО) химического и фазового состава промышленного электролита алюминиевого производства	41
2.2 Градуировка рентгенофлуоресцентных спектрометров с применением ОСО	45
2.2.1 Принципиальная схема работы последовательных волнидисперсионных рентгенофлуоресценных спектрометров	45
2.2.2 Выбор способа анализа.....	47
2.2.3 Определение градуировочных характеристик для спектрометра Shimadzu XRF-1800	52
2.2.4 Определение градуировочных характеристик для спектрометра Axios PAnalytical	53

2.3	Способы определения криолитового отношения по данным рентгенофлуоресцентного анализа и оценка их пригодности для технологического контроля состава электролита.....	55
2.4	Способы определения глинозема по данным рентгенофлуоресцентного анализа и оценка их пригодности для технологического контроля состава электролита.....	59
2.5	Разработка и метрологическое исследование методики выполнения измерений криолитового отношения и содержания фторидов кальция и магния в электролите методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	61
2.5.1	Процедура измерения.....	61
2.5.2	Метрологическое исследование разработанной методики выполнения измерений.....	64
3	Разработка методов комплексного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного количественного анализа состава электролита.....	70
3.1	Усовершенствованный метод градуировочного рентгенофазового анализа электролита с уточнением КО по данным рентгенофлуоресцентного анализа кальция и магния.....	70
3.1.1	Схема рентгеновского порошкового дифрактометра.....	72
3.1.2	Факторы, влияющие на точность рентгенодифракционного контроля КО.....	73
3.1.3	Способ определения магнией- содержащих фаз по данным РСФА.....	80
3.1.4	Способ определения кальций-содержащих фаз по данным РСФА.....	82
3.1.5	Способ учета массовых коэффициентов поглощения по данным РСФА кальция.....	84
3.1.6	Измерение интегральной интенсивности линии криолита.....	87
3.2	Метод нестандартного группового рентгенофазового анализа - ссылочных интенсивностей.....	90
3.2.1	Описание метода группового КРФА - ссылочных интенсивностей.....	91
3.2.2	Метод группового КРФА - ссылочных интенсивностей для анализа фазового состава и КО электролита.....	99
3.3	Схема измерений в автоматическом рентгенодифракционном контроле КО электролита с рентгенофлуоресцентным анализом Са и Mg.....	104
4	Результаты опытных испытаний новых методов анализа электролита.....	113
4.1	Результаты испытаний методов рентгенофлуоресцентного анализа КО содержания глинозема в электролите.....	113

4.2 Результаты испытаний рентгенофазового анализа КО электролита с уточнением по данным рентгенофлуоресцентного анализа Са и Mg	117
4.3 Результаты испытаний нестандартного рентгенофазового анализа КО электролита по методу RIR	119
4.4 Рекомендации по комплексному применению разработанных методов и методик контроля состава электролита на алюминиевых заводах	121
Выводы и основные результаты работы	124
Список использованных источников	126
Приложение А	140
Приложение Б	143
Приложение В	145
Приложение Г	147
Приложение Д	149
Приложение Е	150

Условные обозначения

КО – криолитовое отношение,

РФА - рентгенофазовый анализ,

РСФА - рентгенофлуоресцентный анализ,

ХА - химический анализ,

КРФА – количественный рентгенофазовый анализ,

ОСО - отраслевые стандартные образцы химического и фазового состава электролита алюминиевых электролизеров,

RIR - Reference Intensity Ratio (метод КРФА по корундовым числам фаз из базы PDF).

Введение

Актуальность темы

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».

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».

Объекты исследования

Методы рентгеновского аналитического контроля технологического химического состава электролита алюминиевых электролизеров.

Степень разработанности темы

Несмотря на многолетнее развитие оперативного рентгеновского контроля состава электролита основной его проблемой до сих пор остается повышение точности и достоверности определения КО. Различные подходы, основанные на расчете КО из элементного состава по данным РСФА или из фазового состава по данным автоматизированного полнопрофильного РФА методом Ритвельда, пока не обеспечили технологически требуемой точности. Поэтому, определение КО повсеместно выполняется разными вариантами более точных градуировочных

методов РФА. Однако, недостатком этих методов является неточное измерение ряда плохо регистрируемых фаз (метастабильного NaCaAlF_6 и магнийсодержащих фторидных фаз), и для повышения точности КО в них включают различные эмпирические способы введения поправок по данным РСФА фторидов Са и Mg. Все методы основаны на градуировках приборных измерений по составу стандартных образцов электролита, поэтому точность зависит также и от качества этих образцов. Наиболее качественными являются многофазные отраслевые стандартные образцы (созданные с участием автора), т.к. достоверность их состава обеспечена балансом между вещественным фазовым и элементным составом. Так как КО определяется одним методом, отсутствует возможность межметодического контроля достоверности его измерений. Для компенсации указанных и выявленных других факторов, снижающих точность контроля КО, в диссертационной работе предложены новые и усовершенствованные методы, основанные на интеграции РФА и РСФА.

Цель и задачи

Целью работы является Разработка методов и алгоритмов комплексного рентгеновского аналитического контроля химического состава промышленных кальций– и магний– содержащих электролитов алюминиевых электролизеров методами РФА и РСФА в технологических процессах производства алюминия.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи.

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Провести опытные испытания разработанных методов на пробах промышленного электролита и разработать рекомендации по применению в алюминиевой отрасли.

Научная новизна работы состоит в следующем:

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 точного измерения долей фторидов натрия и алюминия в кальций- и магнийсодержащих фазах по разработанному итерационному алгоритму

уточнения концентрации кальцийсодержащих и магнийсодержащих 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 ценность результатов работы заключается в разработке и усовершенствовании 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.

Автор выносит 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 бесстандартного 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).

1 Методы и оборудование, используемые для количественного анализа и технологического контроля состава электролита алюминиевого производства

1.1 Задача и традиционные методы технологического контроля состава электролита

Химический состав электролита является важнейшей характеристикой технологического процесса производства алюминия [1]. Соответственно, то же может быть сказано и о контроле химического состава. Важнейшей технологической характеристикой состава является криолитовое отношение (КО) – отношение мольных концентраций фторидов натрия и алюминия, дополнительными характеристиками - содержания добавок фторидов кальция, часто, магния, реже - лития. Их поддержание в оптимальном интервале технологических значений обеспечивается путем введения в электролизные ванны добавок фторидных солей, количество которых рассчитывается по данным оперативного аналитического контроля охлажденных проб электролита.

Состав электролита условно можно на две группы компонентов: основные и второстепенные. Основные химические компоненты электролита: Al ~10-15%, Na ~24-30%, F ~ 49-54%, Ca(K) ~ 3-8%, Mg(Li) ~ 0-2%, O ~ 2%. Второстепенные химические компоненты электролита: S, Cl, C, Si, Fe, Cu, Zn <1%. На технологические характеристики электролиза влияет первая группа, на качество металла - вторая. Основным технологическим параметром, характеризующим состав ванны, является интегральная величина: КО - криолитовое отношение (Cryolite Ratio):

$$KO = \frac{C_{mol}(NaF)}{C_{mol}(AlF_3)} \quad (1.1)$$

где $C_{mol}(NaF)$ и $C_{mol}(AlF_3)$ – молярная концентрация фторида натрия и фторида алюминия в пробе, соответственно.

Диапазон изменения КО лежит в пределах 1,67 до 3,5. Западные специалисты используют для характеристики соотношения основных компонентов в расплаве эквивалентные КО параметры: отношение ванны (Bath Ration - BR) и избыток AlF_3 (AlF_3 -excess) $AlF_3(ex)$:

$$BR = \frac{Cwt(NaF)}{Cwt(AlF_3)} = \frac{1}{2}(KO), \quad (1.2)$$

где $Cwt(NaF)$ и $Cwt(AlF_3)$ – массовая концентрация фторида натрия и фторида алюминия в пробе, соответственно.

$$AlF_3(ex) = Cwt(AlF_3) - \frac{2}{3}Cwt(NaF) \quad (1.3)$$

Дополнительно, наряду с КО, контролируются концентрации фторидов кальция, магния и лития: концентрация CaF_2 варьируется от 0 до 8% масс., MgF_2 или LiF от 0 до 3% масс. Также интерес представляет концентрация глинозема Al_2O_3 , которая изменяется в пределах от 0 до 8% масс. Содержание добавок на практике выражается в виде концентрации соответствующих фторидов, например, $C(MgF_2)$ и $C(CaF_2)$.

Необходимая частота контроля ванны: раз в 2-3 дня, точность контроля КО ~ 0,03, точность контроля фторидов ~ 10% (отн.), время на анализ одной пробы - несколько минут.

Отклонение состава от оптимума приводит к дестабилизации процесса электролиза и увеличению расхода электроэнергии. В настоящее время для оперативного анализа состава электролита применяются различные вариации дифрактометрического анализа, арбитражный метод анализа – химический. Рентгеновский флуоресцентный метод используется для экспрессного определения содержания кальция и магния. Современное оборудование зачастую представляет собой комбинированные дифракционно-флуоресцентные приборы (так называемые «bath analyzers»), что создает возможность комплексного анализа электролита обоими методами.

В настоящее время не существует универсального аналитического метода для контроля перечисленных характеристик состава электролита. Список методов, которые применяются или могут быть применены к анализу электролита, представлен в таблице 1.1 [2]. Химический анализ, имеющий весовое или объемнометрическое окончание, признается как арбитражный метод. Однако он не подходит для оперативного контроля из-за длительности подготовки пробы к анализу. Несмотря на статус арбитражного, химический анализ на практике не обеспечивает требуемого качества аналитического контроля, как показано ниже.

Таблица 1.1 – Методы анализа электролита

Метод	Характеристика экспрессности
Химический анализ	не экспрессный
Рентгеновский флуоресцентный анализ	экспрессный
Кристаллооптический анализ	экспрессный
Рентгеновский дифракционный анализ	экспрессный
Метод, основанный на измерении проводимости	экспрессный
Дифференциально-термический анализ	экспрессный
Атомная адсорбция	не экспрессный
ICP	не экспрессный

По-видимому, тщательное рассмотрение проблем химического анализа является актуальной темой. Два последних метода требуют растворения образца, поэтому могут быть по длительности проведения отнесены в группу неэкспрессных, совместно с химическим анализом.

Анализ электролита на российских и большинстве зарубежных заводов производится в лабораторных условиях на предварительно отобранных из ванн и охлажденных пробах. В охлажденном виде электролит представляет собой набор кристаллических фаз. Список основных фаз приведен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Минеральные компоненты охлажденного электролита

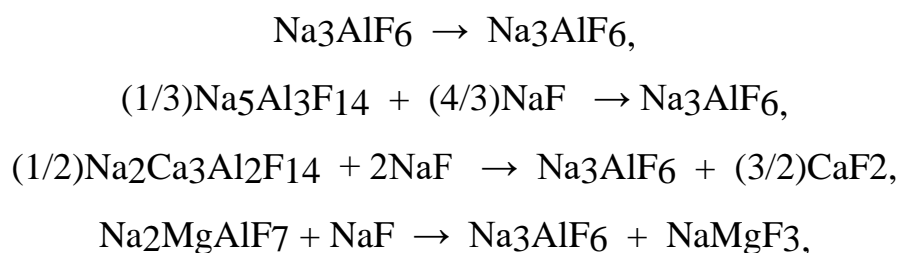
Минеральная фаза	Хим. формула
cryolite	Na_3AlF_6
chiolite	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
Ca-cryolite	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$
fluorite	CaF_2
weberite,	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$
neiborite	NaMgF_3
sodium fluoride	NaF
alumina	Al_2O_3
β -alumina	$\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$

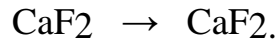
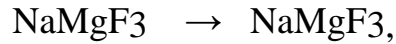
Рассмотрим более подробно основные аналитические методы, применяемые на российских и зарубежных заводах.

1.1.1 Химический анализ

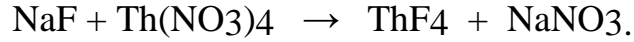
Химический анализ [3] электролита связан с необходимостью определения всех компонентов электролита. Не определяя кальций, магний (литий) и глинозем, нельзя определить КО. Поэтому наиболее объективной и простой характеристикой является избыток AlF_3 . Определение этой характеристике является основной идеей химического анализа КО. Существует 3 объемнометрических метода определения избытка AlF_3 : титрование с $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, кислотное титрование, и титрование с AlCl_3 . Первый метод применяется чаще всего. В этом случае, проба сплавляется с известным избытком фторида натрия, избыток которого определяется титрованием нитратом тория. По результатам анализа определяется и избыток AlF_3 . Анализ производится в 2 этапа. На первом образец электролита спекается при $\sim 800^\circ\text{C}$ с NaF .

При этом происходят следующие превращения минеральных компонентов электролита:





На втором этапе образец электролита растворяется и титруется с $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$:



Дополнительно к этому для вычисления КО выполняется анализ кальция и магния - для учета фторида натрия, связываемого в приведенных реакциях с кальций- и магний- содержащими фазами, и глинозема – для его учета в вещественном балансе.

Химическая методика определения КО является сложной многостадийной процедурой. Точность результата химического анализа КО характеризуется только случайной погрешностью (0,02 ед. КО расхождения между параллельными пробами). Эта величина не учитывает погрешности определения фторидов кальция, магния и оксидов алюминия. Систематическая погрешность не установлена. Методика ХА требует достаточно длительного времени, включая взятие пробы и подготовку, а также учитывая необходимость параллельного определения всех компонентов.

1.1.2 Рентгеновский дифракционный анализ

Охлажденные пробы электролита отечественных алюминиевых заводов имеют достаточно сложный фазовый состав [4, 5], приведенный в таблице 1.2. Концентрации фаз i в пробе можно точно вычислить через интенсивности соответствующих дифракционных линий:

$$C_i = k_i \times I_i \tag{1.4}$$

где k_i – калибровочные коэффициенты, которые можно определить, например, с помощью стандартных образцов электролита.

КО определяется путем вычленения из каждой фазы содержащихся в ней долей фторида натрия и фторида алюминия и рассчитывается по формуле (1.4). Это можно обобщить следующей, эквивалентной (1.4), формулой:

$$CR = \frac{\sum_i \alpha_i C_i}{\sum_i \beta_i C_i} \quad (1.5)$$

где C_i – концентрации минералогических фаз пробы;

α_i, β_i – мольные доли, соответственно, NaF и AlF_3 в i -й фазе.

Фазовый состав зависят от КО и условий кристаллизации проб, как будет показано ниже. В частности, в технологическом интервале состава (КО 2,2-2,6) могут присутствовать одновременно три кальциевые и две магниевые фторидные фазы, что существенно осложняет анализ. На ряде заводов произошел переход на безмагниевую технологию, но, тем не менее, примерно 0,5% фторида магния накапливается в электролите из примесей в глиноземе. Оксидные фазы суммарно содержатся в количестве 2-5% масс., и в расчете КО не используются. Различия в методах заключаются в способах коррекции КО при введении кальциевых, магниевых или литиевых добавок. В российской практике контроля электролита применялись четыре варианта дифрактометрического метода.

Вариант ВАМИ был разработан в начале 80-х годов [4] и основан на следующей аппроксимации формулы (1.5). Пробы электролита без добавок состоят только из фаз криолита и хиолита, тогда из формул (1.4) и (1.5) КО можно представить в виде функции отношения интенсивности их линий: $CR^* = F(I_{ch}/I_{cr}) = F(J)$, где $J = I_{ch}/I_{cr}$. Данная нелинейная функция была определена эмпирически и аппроксимирована полиномом третьей степени вида:

$$CR^* = 2,958 - 0,830J + 0,242J^2 - 0,038J^3$$

Реальное КО аппроксимировано в линейном приближении:

$$CR = CR^* - \Delta CR_1(c(CaF_2) - c(fluo)) + \Delta CR_2(c(MgF_2)) \quad (1.6)$$

где $c(CaF_2)$ - концентрация фторида кальция, определенная методом РСА;

$c(fluo)$ - концентрация флюорита, определенная методом РСА;

$(c(MgF_2) \text{ } c(CaF_2))$ - концентрация фторида магния, определенная методом РСА.

Поправочные коэффициенты ΔCR определены как функции добавок кальция и магния, измеряемых флуоресцентным анализом. Значения функций табулированы. Важным преимуществом является то, что метод полностью нестандартный, однако его точность не превышает точности кристаллооптического анализа.

Вариант на базе оборудования ARL9800 [6], внедренный на БрАЗе, затем, на НкАЗе и САЗе, подобен варианту ВАМИ. Реальное КО аппроксимируется аналогично, а вспомогательное КО без учета добавок - обратной, относительно $J=I_{ch}/I_{cr}$, функцией:

$$CR = A \times CR^* - B(c(CaF_2) + C \times (c(MgF_2))) - D \times (c(fluo)) \quad (1.7)$$

$$CR^* = 1,67 + 1,46/(1,1 + J)$$

Отличительной чертой варианта является способ определения коэффициентов А, В, С, D, которые определяются путем математической подгонки (методом регрессионного анализа) значений КО, рассчитываемых по формуле (1.7), к известным значениям КО, кальция и магния. В случае отсутствия у разработчиков стандартных образцов, используется набор из нескольких десятков рабочих проб промышленного электролита, для которых получены данные ХА, но это может приводить к систематической погрешности. Другим недостатком этого подхода является потеря точности анализа КО при достаточно частом аномальном соотношении двух кальциевых электролитах в пробах, содержащих разные доли фторидов натрия и алюминия на единицу кальция, неучитываемые в (1.7). Определенное таким способом уравнение (1.7) используется для контроля КО, при этом значения $J=I_{ch}/I_{cr}$ измеряются на дифрактометрическом канале, а добавки кальция и магния – на флуоресцентном канале.

Вариант на базе оборудования PW Philips был ранее внедрен на КрАЗе [7] и на САЗе. Вариант основан на прямом расчете КО непосредственно по формуле (1.5), без какой-либо ее аппроксимации, с определением концентраций всех фаз, за исключением кальциевого криолита, по формуле (1.4). Последнее обеспечивается определением калибровочных коэффициентов формулы (1.4) с помощью набора стандартных образцов. Валовое содержание фторида кальция измеряется на флуоресцентном канале, а концентрация фторида кальция в кальциевом криолите - как разность между валовым содержанием и концентрацией фазы флюорита (CaF_2). Эта разность пересчитывается на концентрации обеих фаз кальциевого криолита пропорционально интенсивности их аналитических линий для их включения в формулу (1.5). Валовое содержание фторида магния рассчитывается из его содержания в магнийсодержащих фазах. Достоинство варианта состоит в прямом использовании формулы (1.5), что обеспечивает достоверное определение КО в любом диапазоне состава. Кроме того, метод универсален и, в частности, может быть настроен для полного контроля литиевых электролитов, включая одновременный анализ КО и фторидов кальция, магния и лития.

Вариант на базе отечественного оборудования Дрон внедрен около на САЗе как лабораторный (неоперативный) метод. Вариант аналогичен предыдущему. Отличием является то, что кальциевый криолит измеряется, как и остальные фазы, чисто дифрактометрически, то есть по формуле (1.4), а валовые содержания фторидов кальция и магния вычлняются из концентраций фаз, их содержащих. Это необходимо, поскольку ДРОН не оснащен рентгенофлуоресцентным каналом, что незначительно снижает точность анализа. Способ показывает возможность чисто дифрактометрического контроля состава электролита. Достоинством варианта является дешевизна оборудования, недостатком – длительность анализа, в несколько раз большая, чем при применении предыдущего варианта.

1.1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ

Сегодня, фактически, в производственном контроле электролита рентгенофлуоресцентный метод используется только для экспрессного определения содержания кальция, магния [8] и калия. Причиной такого ограниченного применения метода для контроля электролита - отсутствие до сегодняшнего дня методики определения КО, которая бы обеспечивала точность, достаточную для правильной коррекции состава электролита в ваннах по полученным данным аналитического контроля.

Широко известна работа [9], автор которой предложил два способа определения КО методом РСФА:

а) Способ Na-Al-O: основан на связывании натрия в пробах электролита только с фтором:



а алюминия – на связывании и с фтором, и с кислородом:



В этом случае концентрация фторида натрия вычисляется из концентрации натрия, а концентрация фторида алюминия вычисляется из полной концентрации алюминия за вычетом доли алюминия, связанной с кислородом в виде глинозема. Таким образом:

$$KO = \frac{C(\text{NaF}, \text{mol})}{C(\text{AlF}_3, \text{mol})} = \frac{C(\text{NaF}, \text{mol})}{C(\text{AlF}_3(\text{tot}), \text{mol}) - C(\text{AlF}_3(\text{O}), \text{mol})} \quad (1.8)$$

где натрий, алюминий и кислород определяются рентгеновским флуоресцентным анализом.

б) Способ Na-F Ca-Mg Al. Поскольку анализ кислорода во фторидных системах традиционно считается недостаточно точным, может быть использован альтернативный способ, основанный на анализе натрия, фтора, кальция и магния, где числитель формулы (1.1) определяется аналогично предыдущему, а

содержание фторида алюминия рассчитывается через остаточный фтор, не связанный с натрием, кальцием и магнием:

$$KO = \frac{C(NaF, mol)}{C(AlF_3(Na, Mg, Ca, F), mol)} \quad (1.9)$$

Отметим, что концентрация глинозема также может быть вычислена, как:
 $C(Al_2O_3) = (C(Al) - 0,3213C(AlF_3))$.

Однако, выполненная оценка погрешности анализа КО по способам, предложенным в работе [9], расходится с данными, приведенными в этой работе, и показывает, что анализ КО выполняется с точностью примерно $\pm 0,1$ ед.КО.

Существует также работа [10], в которой были выбраны оптимальные уравнения для расчета концентраций основных элементов электролита (F, Na, Al, Mg и Ca). Для выбора уравнений использовалась их теоретическая оценка, поскольку авторы акцентируют внимание на отсутствии аттестованных стандартных образцов. Сопоставление полученных теоретических и экспериментальных стандартных отклонений концентраций и допустимой погрешности химического анализа, сделанное в работе, показывает, что метод РСФА обеспечивает необходимую точность определения элементов.

В статье не приведены данные по расчету КО по измеренным концентрациям элементов. Проведенная нами оценка случайной составляющей погрешности расчета КО на основе приведенных в статье значений стандартных отклонений анализа элементного состава характеризуется величиной $\pm 0,08$ ед. КО, что значительно хуже точности рентгенодифракционного, а тем более химического анализа.

Действительно, на практике выяснились серьезные проблемы, препятствующие достижению необходимой точности анализа криолитового отношения методом РСФА. К их числу, в частности, относятся проблемы, связанные с неоднородностью образцов, представляющих прессованный порошковый материал.

Хотя контроль КО методом РСФА не пошел в практику производственного контроля, успешными оказались попытки определения глинозема в электролите. В работе [11] и патенте [12] предложен способ определения свободного глинозема, использующий данные рентгенодифракционного анализа КО и данные количественного рентгенофлуоресцентного анализа натрия и алюминия. Автор работы [11] продемонстрировала, что точность определения глинозема по предложенному им способу сравнима ($V_M=10\%$) с точностью графиметрического анализа, традиционно используемого для этой цели. При этом экспрессность описанного способа является его явным преимуществом перед гравиметрическим анализом.

1.1.4 Дифференциально-термический анализ

В последние годы дифференциально-термический анализ все более широко используется в производственном контроле состава электролитов. Это стало возможным благодаря разработке дифференциально-термического анализатора STARprobe, который позволяет измерять аналогичный КО параметр – отношение ванны (BR), или избыток фторида алюминия, содержание глинозема и фторидных добавок в электролите непосредственно в электролизной ванне. Поскольку анализ проводится непосредственно в ванне, STARprobe перевел ДТА состава электролита в ряд экспрессных методов технологического контроля. К настоящему моменту ДТА-анализатор STARprobe внедрен на всех заводах компании-разработчика Alcoa и на заводе-консорциуме Alumar, Бразилия.

Избыточный фторид алюминия определяется методом ДТА как значение функции, аргументами которой являются теплоты образования криолита и хиолита, или площади соответствующих дифференциальных пиков [13]:

$$AlF_3(xs),\% = f_1 \left[\Delta H_{AlF_3/Na_5Al_3F_{14}} / (\Delta H_{AlF_3/Na_5Al_3F_{14}} + \Delta H_{Na_3AlF_6}) \right]$$

Содержание глинозема также определяется по функциональной зависимости от величины дифференциального пика, соответствующего теплоте отпуска между 900 и 800°C.

В работах [14-16] была оценена правильность измерения отношения ванны, избыточного алюминия, содержания глинозема и фторида кальция методом ДТА. Измеренные в течении месяца для разных ванн значения КО сравнивались с результатами рентгенофазового анализа, а содержание избыточного алюминия – с результатами химического анализа. Авторы приводят данные, что расхождение между средним значением КО, полученным для всех ванн, методом ДТА и таким же значением для РФА, т.е. правильность, не превышает $4 \cdot 10^{-4}$ ед. BR на одном из заводов Alcoa и 0,021 на заводе Alumag. Сравнение усредненного по всем ваннам содержания избыточного алюминия с усредненными данными ХА демонстрирует расхождение не более 0,11% масс.

Аналогичные оценки были проведены и для глинозема сравнением с данными газоанализатора Leco и рентгенофлуоресцентного анализа, и для фторида кальция в сравнении с результатами рентгенофлуоресцентного анализа. Однако, в этих случаях численные результаты оценки не приведены.

К сожалению, нельзя считать сравнение усредненных по всем ваннам результатов анализов обоснованной оценкой правильности. Это связано с тем, что такое усреднение позволяет взаимоисключать даже грубые выбросы. Наличие же множества грубых выбросов явно видно на графическом сравнении результатов, полученных авторами статей. Из этого следует, что вопрос о реальной точности экспрессного ДТА состава электролита остается открытым.

1.2 Новые разработки в области рентгеновского анализа состава электролита

Обзор российских и зарубежных публикаций последних лет показывает, что существует несколько основных направлений развития в области технологического контроля состава электролита: совершенствование аналитического оборудования, такое как комбинирование дифракционной и

флуоресцентной аппаратуры и использование широкополосных детекторов вкупе с КРФА по Ритвельду, а также анализ состава низкотемпературных электролитов.

1.2.1 Применение метода Ритвельда для контроля состава электролита

КРФА по Ритвельду [17] относится к методам полнопрофильного анализа, поэтому позволяет учитывать различные вариации состава и структуры электролита. Однако ранее не шло речи о применении его в качестве метода оперативного анализа [18], поскольку съемка качественной рентгенограммы требовала большого времени, а КРФА по Ритвельду традиционно считается трудоемким процессом и требует высокой квалификации аналитика.

Появление полупроводниковых широкополосных детекторов позволило снизить время съемки полной рентгенограммы до 1,5-2 минут. Современное программное обеспечение для анализа по Ритвельду может быть адаптировано для решения задачи контроля электролита.

Например, в работе [19] описана методика определения фторида кальция и избыточного алюминия по Ритвельду, реализованная на базе дифрактометра CubiX X'Pert Pro и ПО X'Pert High Score фирмы PanAnalytical. Отличительной чертой является учет концентраций различных кальциевых криолитов при расчете избыточного фторида алюминия по (1.10) и общего фторида кальция по (1.11).

$$ExAlF_3 = 0,2424Chiolite + 0,2303NaCa_{1,5}AlF_7 + 0,2744NaCaAlF_6 \quad (1.10)$$

$$totalCaF_2 = w_{CaF_2} + 0,4817w_{CaCryol_2} + 0,3826w_{CaCryol} \quad (1.11)$$

где w_{CaF_2} - массовая доля флюорита;

$w_{CaCryolitel}$ - массовая доля одинарного кальциевого криолита;

$w_{CaCryolite2}$ - массовая доля полутороного кальциевого криолита.

Средняя разница между результатами определения CaF_2 методом Ритвельда и аттестованными значениями для группы стандартных образцов Alcoa составила примерно 0,12%масс. СКО результатов анализа избыточного алюминия по Ритвельду и аттестованными значениями составляет 0,34%масс.

В работе [20] показана возможность определения содержания растворенного глинозема в электролите методом Ритвельда. Необходимым условием является переводение всего глинозема в кристаллическую α -форму перекристаллизацией образцов электролита при температуре 1000°C . Содержание растворенного глинозема в электролите определяются как разность содержания α -глинозема, определенных методом Ритвельда, в образце до и после отжига.

Проблемой внедрения метода Ритвельда для оперативного контроля КО является то, что метод не автоматизирован и слишком трудоемок. Для автоматизации метода Ритвельда требуется выбор некоторого набора универсальных исходных приближений уточняемых параметров и предопределенной схемы уточнения. Например, в работе [21] описан опыт внедрения нестандартного КРФА по Ритвельду в качестве стандартизованного метода определения состава электролита и расчета основных технологических параметров электролизных ванн (BR, избыточный AlF_3 , содержание CaF_2).

Дифракционные данные получают на дифрактометре Bruker AXS D4 ENDEAVOR, снабженном быстродействующим кремниевым детектором LYNXEYE XE и кальциевым флуоресцентным каналом. Общее время анализа, включая загрузку и выгрузку образца, составляет 2,5 мин. Уточнение выполняется автоматически в программе TOPAS BBQ. TOPAS BBQ передает численные данные, полученные в результате уточнения, в программу расчета технологических параметров DIFFRAC DQUANT, а затем в заводскую систему контроля качества.

Избыточный фторид алюминия и общий фторид кальция рассчитываются аналогично [19] (уравнения 1.10 и 1.11). Отношение ванны BR из данных КРФА по Ритвельду определяется по формуле:

$$BR = \frac{0,6w_{\text{Cryolite}} + 0,454w_{\text{Chiolite}} + 0,172w_{\text{CaCryolitel}} + 0,2w_{\text{CaCryolit2}}}{0,4w_{\text{Cryolite}} + 0,546w_{\text{Chiolite}} + 0,345w_{\text{CaCryolitel}} + 0,411w_{\text{CaCryolit2}}},$$

где w_{Cryolite} - массовая доля криолита;

w_{Chiolite} - массовая доля хиолита;

$w_{\text{CaCryolite1}}$ - массовая доля одинарного кальциевого криолита;

$w_{\text{CaCryolite2}}$ - массовая доля полутороного кальциевого криолита.

Средняя точность определения валового фторида кальция составила менее 0,5% масс, избыточного алюминия – примерно 0,25% масс. На 11 стандартных образцах кальцийсодержащего электролита фирмы Alcan [22] стандартное отклонение от аттестованных значений составило $\sim 0,02$ ед. Bath Ratio (0,04 ед. КО).

Описанный метод подходит для анализа электролита с добавками магния и лития, а также позволяет определять концентрацию аморфных фаз в электролите, например, нанодисперсный графит.

Известен другой подход к автоматизации фазового анализа по методу Ритвельда, основанный на применении математических методов оптимизации – эволюционных генетических алгоритмах [23]. Пара генетических алгоритмов используется для поиска индивидуальных для каждой пробы исходных приближений уточняемых параметров и для управления их уточнением по методу Ритвельда вместо predetermined схемы уточнения. Применение этого метода позволяет кальций- магниевому электролиту позволило снизить стандартное отклонение от аттестованных значений до $\sim 0,02$ ед.КО [24]. Однако, этот метод пока является слишком вычислительно емким и не подходит по характеристикам экспрессности для оперативного контроля.

Комбинация быстрой съемки дифрактограмм с КРФА по Ритвельду является весьма перспективной для технологического контроля в алюминиевой отрасли. Метод подходит для анализа электролита различных составов и позволяет получать точные и воспроизводимые результаты независимо от квалификации оператора, условий кристаллизации образца, пробоподготовки и аппаратурного дрейфа.

Несмотря на такие преимущества перед традиционными дифракционными методами, имеются и недостатки. Во-первых, практически во всех образцах электролита содержится от 2 до 5% масс. аморфного глинозема, присутствие которого может влиять на результаты КРФА по Ритвельду. Во-вторых, и это является более серьезной проблемой, многое из ныне используемого на алюминиевых заводах рентгеновского оборудования не поддерживает метод Ритвельда. Новые рентгеновские приборы и линии пробоподготовки имеют срок эксплуатации примерно 15 лет. Поэтому нельзя ожидать, что системы, приобретенные сравнительно недавно, исчезнут в ближайшее время. Этот факт подчеркивают и авторы статьи [25].

Из вышесказанного можно сделать вывод, что, несмотря на целенаправленное развитие полнопрофильного анализа для анализа состава электролита, в ближайшие годы основным методом экспрессного контроля КО на большинстве мировых алюминиевых заводов останется РФА, основанный на калибровке оборудования и использовании стандартных образцов.

1.2.2 Рентгеновский контроль состава низкотемпературных электролитов

В последние годы сильнейший интерес представляет низкотемпературный электролиз фторидных расплавов с инертными электродами. [26-35] Он обладает рядом важных преимуществ перед традиционной технологией электролиза, таких как высокий выход по энергии, более продолжительный срок службы электролизеров, отсутствие выделения токсичных веществ за счет использования инертных материалов и возможность конструирования герметичного электролизера. Ясно, что использование такой технологии сопряжено с изменением состава электролита по сравнению с традиционным. Основными путями снижения температуры электролиза за счет состава является либо добавка фторидов калия и лития, либо снижение КО за счет повышения содержания фторида алюминия. Внедрение низкотемпературного электролиза потребует коренной переделки системы технологического контроля. Возможность быстрого

и точного анализа состава низкотемпературных электролитов является критической для всего процесса, поскольку, как указывается в работе [36], с повышением концентрации фторида алюминия температура ликвидуса становится более чувствительной к малым изменениям концентраций компонентов. Кроме того, измерение и контроль содержания глинозема в таких электролитах являются особо важными для работы с инертными анодами, т.к. растворимость многих оксидов металлов сильно зависит от концентрации глинозема.

При содержании избыточного фторида алюминия более 24% в пробах электролита кристаллизуются хиолит и фторид алюминия вместо хиолита и криолита. Поэтому дифракционный анализ, повсеместно применяемый для оперативного контроля на заводах, не подходит для электролитов с пониженным КО. В [36] показана возможность применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания избыточного алюминия и глинозема. Фтор, связанный с избыточным фторидом алюминия, определяется по уравнению:

$$F(AlF_3) = c(F_{tot}) - c(F_{Na_3AlF_6}) - c(F_{CaF_2}),$$

Измеряется валовое содержание фтора в образце электролита, а количество фтора, связанное с криолитом и фторидом кальция, рассчитывается из стехиометрии по результатам измерения натрия и кальция.

В течение последних нескольких лет различные исследователи из Китая опубликовали ряд работ, посвященных технологическому рентгенодифракционному анализу низкотемпературных электролитов алюминиевого производства с различными добавками: MgF_2 , KF , $NaCl$, LiF . [37-41]. В частности, в [37] оценивается влияние KF и LiF на производительность и эксплуатационные характеристики электролизных ванн. Обе добавки уже в концентрациях до 5% масс. значительно влияют на электрическую проводимость ванн, в связи с чем указывается на необходимость точного контроля их содержания. В статьях [38-39] отмечается, что присутствие всех упомянутых добавок затрудняет точный рентгенодифракционный анализ КО, при этом

точность градуировочного РФА падает с ростом КО. Для решения этих проблем в работе [40] предложена идея подобрать такие регрессионные модели для построения градуировок по фазам, которые бы учитывали погрешность РФА для при анализе электролитов известных составов. Однако, такая корреляция не была найдена.

Авторы статьи [41] предлагают использовать для определения КО электролитов с добавками фторидов лития (до 5% масс.) и калия (до 5% масс.) рентгенодифракционный анализ по способу внутреннего стандарта. Нужно отметить, что по данным [41] такие электролиты в охлажденном состоянии отличаются относительно простым фазовым составом и содержат не более 5 различных кристаллических фаз. В качестве внутреннего стандарта авторы предлагают использовать отдельно стоящий неидентифицированный ими пик на позиции $2\theta=43,92^\circ$. Расхождение результатов рентгенофазового анализа и взвешенных значений КО 16 синтетических образцов электролита с КО=2,4÷3,0 характеризуется СКО 0,036 ед. КО. Однако для 3 промышленных образцов электролита, которые были проанализированы по предложенному способу, расхождение между измеренным значением КО и значением, полученным с помощью химического анализа, достигает 0,07 ед. КО.

Также в статье авторы указывают на актуальность комплексного контроля КО низкотемпературных электролитов, но предлагают использовать для этой цели неэкспрессный потенциометрический метод.

В работе [25], показано, что неучет фторидов лития, калия и магния, которые поступают вместе с глиноземом и накапливаются в ваннах (LiF до 6% масс.), может приводить к значительным ошибкам в измерении КО методом рентгенодифракционного анализа. В работе предлагается улучшать качество рентгенодифракционного контроля состава ванн, содержащих эти фториды, путем определения фторидов через измерение фаз, которые их связывают. Для этой цели были использованы калибровочные методы. Для определения LiF была выбрана фаза $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$, для KF и MgF_2 - K_2NaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ соответственно.

В ходе работы авторы выявили ряд ограничений, которые пока не позволяют применять их подход для индустриального анализа. Во-первых, показано, что только применение реальных индустриальных образцов электролита при калибровке оборудования обеспечивает корректное определение фторидов; синтетические градуировочные образцы не обеспечивают удовлетворительной точности. Во-вторых, необходима как минимум ежемесячная перекалибровка диффрактометров, что авторы связывают с дрейфом. Однако не ясно, почему авторы изначально не предусмотрели необходимую методическую процедуру коррекции дрейфа. В-третьих, авторы указывают на сдвиги вершины аналитического пика фазы $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$. В случае градуировочных методов это приводит к неточному измерению интенсивности и, соответственно, концентрации фазы. Очевидно, что последнее приводит к ошибке в расчете КО.

В качестве универсального решения этих проблем авторы предлагают использовать полнопрофильный метод Ритвельда, однако указывают, что устранение найденных проблем позволит использовать предложенную ими схему рентгенодифракционного определения примесных фторидов в производственном аналитическом контроле.

Обзор новых способов рентгеновского анализа электролитов разных составов показывает, что рентгенодифракционный и рентгенофлуоресцентный методы не утрачивают своей актуальности в этой области, а их развитие представляет важную для алюминиевого производства научно-техническую задачу. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что в области экспрессного контроля электролита рентгеновские методы вряд ли уступят ведущие позиции другим методам в ближайшие годы.

Стоит отметить тенденцию, которую можно проследить в литературе последних лет: различные авторы указывают на необходимость комплексного контроля состава электролита. Во всех случаях имеется в виду использование РФА в связке с другим методом. Это естественная идея возникает не только в связи с более глубоким уровнем изучения состава традиционных электролитов, но

и в связи с тем, что составы электролитов, используемых в производстве алюминия, постоянно усложняются.

1.3 Контроль электролита и эффективность производства

Актуальность проблем достоверности и точности контроля состава электролита определяется их влиянием на технологические и экономические характеристики производства. В работе [42] выполнена оценка влияния точности анализа КО на величину выхода металла по току. Исходными данными являются зависимости выхода по току от КО из работ Гродгейма [43-44], представленные на рисунке 1.1.

Зависимости определены эмпирически, в результате продолжительных экспериментов с промышленными ваннами. В тех случаях, когда конструкция ванн и параметры электролиза более совершенны, выход по току более близок к максимально возможному, а зависимость выхода по току от КО более полого и линейна (Matsuo, Orman). В тех же случаях, когда выход по току достаточно низок, зависимость выхода по току от КО нелинейна и более крутая (Belyaev, Schmitt).

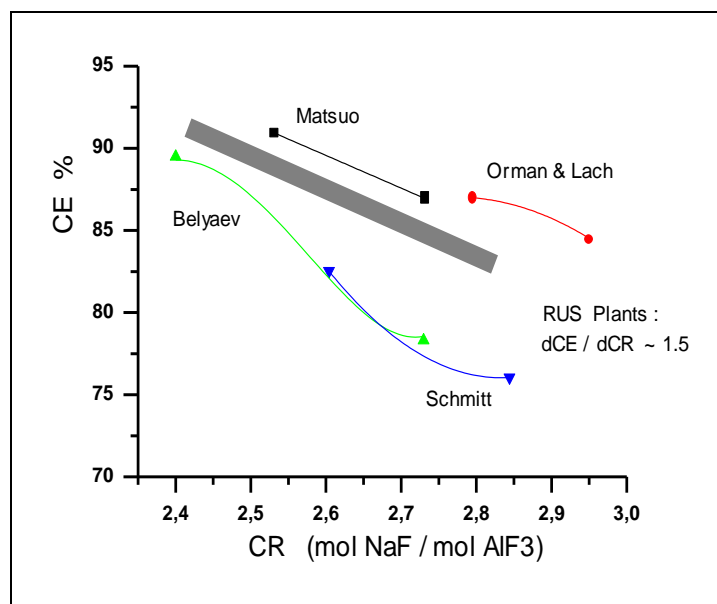


Рисунок 1.1 - Зависимость выхода по току (CE) от КО (CR) для различных промышленных ванн

Заштрихованная полоса отвечает зависимости выхода по току от КО для российских заводов, и снижение КО на каждые 0,1 ед. вызывает увеличение выхода по току на $\sim 1,5\%$ (с коэффициентом $K=dCE/dCR\sim 1,5\%$). Отметим, что в итоге модернизации технологического состава электролита на КрАЗе [45], проведенной в середине 90-х годов, КО снижено на $\sim 0,3$ ед., а выход по току повышен на $\sim 4,5\%$, что соответствует указанной зависимости. Из приведенной на рисунке 1.1 зависимости не следует, что выход по току можно увеличить путем уменьшения только одного КО. Выход по току зависит от многих функционально взаимосвязанных параметров, технологические значения которых менялись и эмпирически оптимизировались вместе с величиной КО в процессе эксперимента с промышленными ваннами. Например, эмпирическое уравнение Берга - Гродгейма [43], связывает с выходом по току следующие оптимизируемые факторы:

$$CE = -0,1388T + 0,59X + 58,9 \sin 3H - 0,032A + 163,7$$

где T - температура ванны ($^{\circ}\text{C}$);

X - избыток AlF_3 (аналог КО);

H - слой металла (см.);

A – возраст ванны (мес).

Из необходимости технологической оптимизации параметров следует, что если уменьшать одно только КО, то выход по току не будет увеличиваться, наоборот, должен наступить его спад, подобно зависимости (б) на рисунке 1.2.

Точный вид этой зависимости неизвестен, однако коэффициент спада $|dCE/dCR|$ для правой части зависимости должен быть выше $1,5\%$, а для левой части, по крайней мере, выше нуля. Учитывая, что в результате корректировки электролита ошибки КО с отклонением вправо и влево от оптимума равновероятны, нижняя оценка величины уменьшения выхода по току от величины ошибки КО составит $0,75\%$ на 0,1 ед. КО.

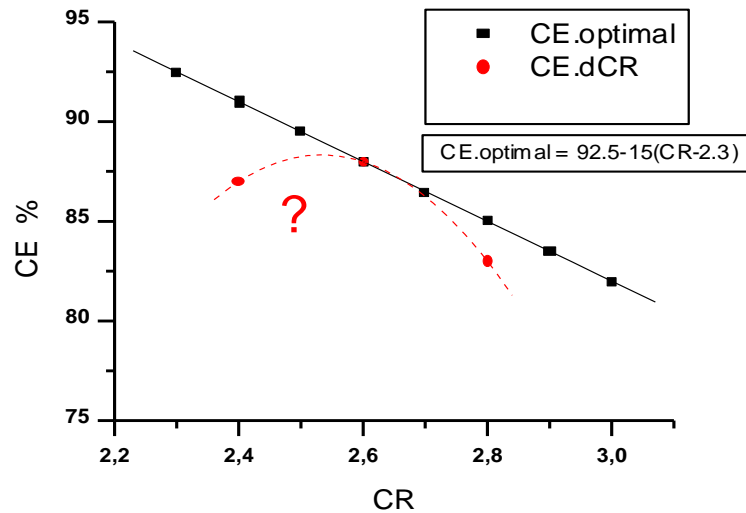


Рисунок 1.2 - (а) Сплошная линия: зависимость выхода по току от КО; (б) Пунктирная линия: зависимость выхода по току от КО при отклонении КО от оптимума

Поскольку вышеприведенная зависимость непрерывна и нелинейна, а оценка заведомо занижена, среднее уменьшение выхода по току при небольших ошибках можно оценить величиной 0,1% на каждые 0,01 ед. КО, однако, при больших «грубых» ошибках, в силу нелинейности, уменьшение должно быть существенно выше. Отклонение КО электролита в ваннах от его оптимальной величины обусловлено двумя источниками: ошибками данных оперативного контроля и ошибками корректировки состава электролита в ваннах. Обе ошибки независимы и подчиняются нормальному закону распределения. Тогда, среднеквадратичное отклонение КО электролита в ваннах от его оптимальной величины $\sigma(\text{КО ванн})$ связано со среднеквадратичными ошибками контроля $\sigma(\text{КО контр.})$ и корректировки $\sigma(\text{КО корр.})$ по формуле:

$$\sigma_{\text{КОванн}}^2 = \sigma_{\text{КОконтр.}}^2 + \sigma_{\text{КОкорр.}}^2 \quad (1.12)$$

Расчет минимальной оценки потерь выхода по току, обусловленный только ошибками контроля КО, для различных (приблизительно: идеальных, фактических и грубых) значений ошибок контроля и корректировки электролита приведено в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Нижняя оценка потерь выхода по току из-за ошибок контроля КО

σ (КО контр.)	σ (КО корр.)		
	0,01 ед. КО	0,04 ед. КО	0,07 ед. КО
0,01 ед. КО	0,04%	0,01%	0,01%
0,04 ед. КО	0,31%	0,17%	0,11%
0,07 ед. КО	0,61%	0,41%	0,29%

Таким образом, нижняя оценка потерь выхода по току из-за недостаточно высокой средней точности контроля КО составляет $\sim 0,2\%$, и это без учета потерь от грубых ошибок анализа. Количество грубых ошибок составляет, по крайней мере, 5% от общего числа измерений, полный вклад от них в потери не оценивался, но, возможно, является даже более существенным, поскольку может приводить к дестабилизации технологически сбалансированного процесса электролиза.

Данные о точности контроля состава электролита на 4-х наиболее крупных отечественных заводах приведены в работе [46]. В связи с отсутствием отраслевых стандартных образцов электролита с точно известным составом для оценки точности технологического контроля электролита использовалась методика сравнительной оценки результатов анализа электролита между заводами и методами анализа (Round Robin). На первом этапе с каждого завода получено по 20 представительных проб электролита вместе с результатами их анализа (№1) химическим и дифрактометрическими методами. На втором этапе полученные пробы были разделены на части, зашифрованы и переданы для вторичного анализа (№2) на все заводы.

На рисунках 1.3(а) и 1.3(б) представлены величины отклонений, соответственно, химического и дифрактометрического анализов №1 и №2 каждой пробы на КО от среднего значения КО пробы, определенного химическим анализом.

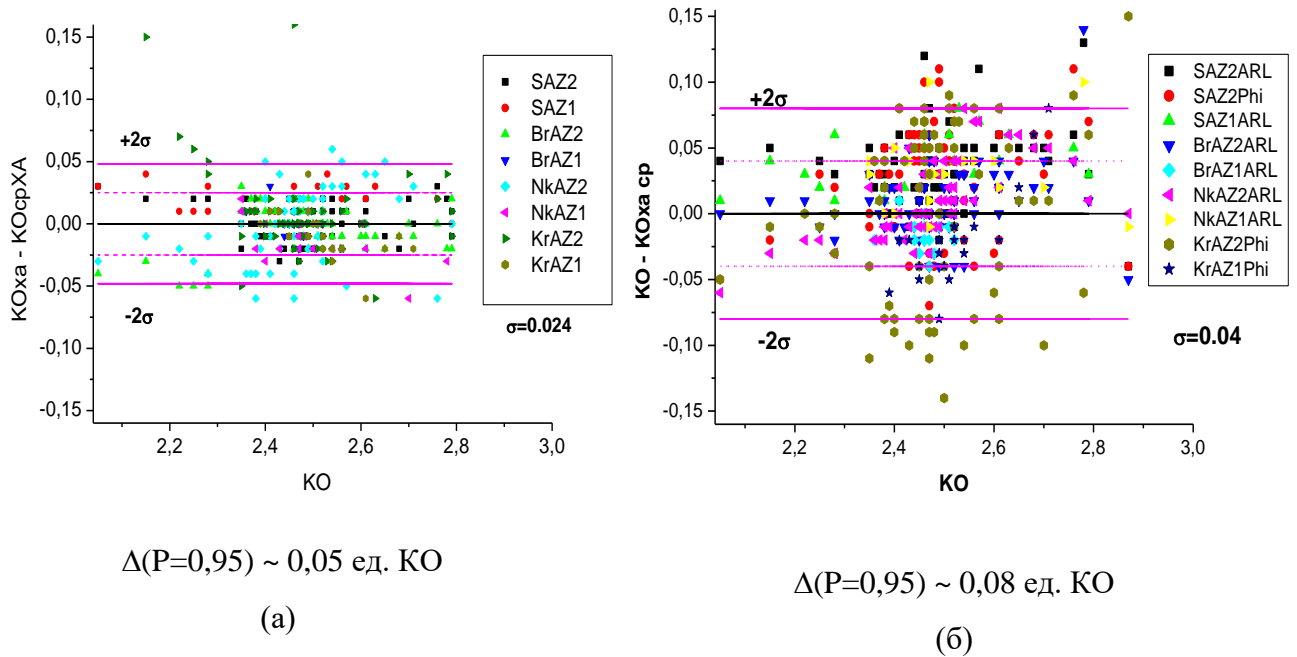


Рисунок 1.3 – Результаты Round Robin контроля электролита:

величины отклонений анализа №1 и №2 на КО от среднего значения химического анализа

(а) для химического анализа; (б) для дифрактометрического анализа

Отклонения результатов химического анализа КО на заводах от средних значений характеризуются величиной стандартного отклонения $\sigma=0,024$ (с исключением явных ошибок), дифрактометрического анализа КО - величиной $\sigma=0,04$ (на рисунках интервалы $\pm\sigma$ указаны пунктирными линиями, а интервалы $\pm 2\sigma$, для доверительной вероятности анализа 95%, сплошными линиями). Аналогично определенные стандартные отклонения результатов анализа CaF_2 составляют, соответственно, $\sigma=0,26\%$ масс. и $\sigma=0,36\%$ масс.

В таблице 1.4 приводится сравнение характеристик контроля электролита на отечественных и зарубежных заводах (данные анализа на избыток AlF_3 пересчитаны в соответствующие значения КО). [47] Величины «общего стандартного отклонения» σ , во-первых, характеризуют общую погрешность контроля, складывающуюся в процедурах пробоотбора, пробоподготовки и дифрактометрического анализа. Во-вторых, они определены относительно

данных химического анализа, имеющего собственную погрешность (2-я строка таблицы). Вычитая последнюю можно определить величины «общего стандартного отклонения» дифрактометрического контроля (3-я строка таблицы). Отметим, также, что обычно используемая у нас характеристика погрешности для доверительной вероятности 95% составляет $\sim 2\sigma$ (т.е. вдвое выше указанной в таблице).

Таблица 1.4 – Сравнение характеристик контроля электролита на российских и зарубежных заводах

	Российские заводы	Hydro Aluminium	Elkem Aluminium Lista
Общая σ контроля (ед.КО)	0,04	0,015	$\sim 0,015$
σ химического анализа (ед.КО)	0,024	$\sim 0,01$	$\sim 0,01$
Общая σ дифрактометрического контроля (ед.КО)	0,032	0,011	0,011

Таким образом, можно сделать вывод, что на отечественных заводах фактическая погрешность дифрактометрического контроля втрое, а химического - вдвое больше, чем на вышерассмотренных западных заводах

1.4 Специализированные приборы для комплексного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного технологического контроля состава электролита

В настоящее время многие производители предлагают специализированные аппаратные решения в области экспрессного технологического состава электролита. Опыт последних лет показывает, что наиболее перспективным оказалось комбинирование рентгенодифракционной и рентгенофлуоресцентной аппаратуры – так называемые потфлюкс-анализаторы. Комбинирование блоков в одном корпусе позволяет определять основные технологические параметры электролита за одну операцию, кроме того, снижает стоимость по сравнению с двумя отдельными приборами.

Одним из важнейших достижений является появление широкополосных быстродействующих полупроводниковых детекторов, позволяющих получать полную рентгенограмму примерно за 2 минуты. [48] Фирма Thermo Scientific в области анализа электролита предлагает комбинированный рентгенофлуоресцентный спектрометр с дифракционным блоком ARL 9900 Workstation IP3600. По заявлению производителей, ARL 9900 Workstation обеспечивает анализ криолитового отношения при суммарном времени анализа менее 80с. с точностью около 0,01, содержания фторидов кальция и магния с точностью 0,024% и 0,058% соответственно. [49]

Фирма PAnalytical производит быстродействующий дифрактометр с рентгенофлуоресцентным каналом CubiX Xpert PRO. Для сбора рентгенограмм используется быстродействующий позиционно чувствительный детектор PIXcel 2D, который позволяет получить скан, содержащий все необходимые аналитические линии, за 56 секунд. Рентгенофлуоресцентный канал для определения кальция снабжен пропорциональным высокоинтенсивным детектором, который позволяет получать минимальную ошибку счета. ПО включает программу для анализа состава электролита по методу Ритвельда. Ошибка определения КО с помощью CubiX Xpert PRO характеризуется показателем точности 0,02 ед. КО, фторида кальция – 0,26% масс. [50]

GNR для анализа состава электролита предлагает рентгеновский порошковый тета-тета дифрактометр, комбинированный с рентгенофлуоресцентным спектрометром - Explorer. Дифрактометр использует полупроводниковый координатный детектор, что делает возможным получение дифрактограммы в полном угловом диапазоне за 60 секунд, одновременно с элементным анализом. По утверждению производителя, дифрактометр подходит для анализа состава литий- и калийсодержащих электролитов. Точность определения КО, по заявлению GNR, характеризуется СКО=0,008 ед. КО. [51]

Российские производители также предлагают современные решения для анализа состава электролита. Примером может служить рентгеновский

дифрактометр Дифрей-402 компании «Научные приборы» [52]. Дифрей-402 снабжен линейным позиционно-чувствительным детектором для быстрого сбора рентгенограмм. Точность определения КО по сравнению с дифрактометром «ДРОН-4» характеризуется СКО=0,023. Однако, средняя точность определения фторидов кальция и магния относительно данных химического анализа весьма невысока, и характеризуется стандартным отклонением 1,04% масс. и 0,51% масс. соответственно.

Как видно, постоянное развитие специализированного комбинированного оборудования стало следующим шагом в области автоматизации рентгеновского контроля состава электролита. Тенденция последних лет показывает, что производители этого оборудования непрерывно совершенствуют производимые приборы, чтобы они наилучшим образом отвечали требованиям экспрессности и точности анализа криолитового отношения и добавок. Это значит, что совершенствование рентгеновского контроля состава электролита не перестает быть актуальной технико-технологической задачей.

1.5 Постановка задачи комплексного контроля состава электролита методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа

В последнее десятилетие на ряде западных заводов проводится модернизация систем аналитического контроля состава электролита, в частности, направленная на повышение точности измерительных методов РФА. Тем не менее, даже это не исключило периодического возникновения грубых ошибок анализа КО из-за методических ошибок и некачественных пробоотбора и пробоподготовки, приводящих после корректировки состава к расбалансированию процесса электролиза и уменьшению выхода металла.

Измерение КО и содержания добавок разными независимыми методами РФА и РСФА могло бы обеспечить межметодический контроль погрешности, увеличить среднюю точность анализа и полностью исключить грубые ошибки измерений, а также создать возможность автоматизированного контроля качества работы всей аналитической системы с установлением и устранением причин

сверхнормативной погрешности. При этом затраты на НИОКР и внедрение могли бы многократно окупиться за счет увеличения выхода металла по току. Появления в последние годы высокоточного рентгеновского оборудования и создание высококачественного набора отраслевых стандартных образцов химического и фазового состава электролита создают возможность решения проблемы разработки новых методов РФА и РСФА для комплексного измерения КО и добавок, а потребность в повышении точности и достоверности контроля электролита делают решение этой проблемы актуальной. Предложенный новый комплексный подход отличается, прежде всего, использованием нескольких независимых методов РФА и РСФА для одновременного анализа каждым из них КО, фторидных добавок и элементного состава каждой пробы электролита.

Одним из основополагающих факторов к внедрению комплексного технологического контроля является переоснащение в течении последних 15 лет лабораторий на заводах ОАО «РУСАЛ» потфлюкс-анализаторами. На БрАЗе, НкАЗе и САЗе для оперативного анализа электролита традиционного состава используется комбинированный рентгенофлуоресцентный спектрометр с дифракционным блоком Thermo Scientific ARL 9800. С 2002 г. для анализа литиевых электролитов на САЗе, и с 2011г. на КрАЗе [50] взамен PW-1800 используются дифрактометры CubiX Xpert PRO, оснащенные рентгенофлуоресцентным каналом.

Предлагаемые в работе комбинированные методы анализа подходят для реализации на любых современных приборах. Очевидно, что внедрение этих методов в ныне действующую на российских алюминиевых заводах систему аналитического контроля электролита не потребует глобального переоснащения приборного парка.

2 Разработка методов и методик рентгенофлуоресцентного анализа состава электролита, глинозема и криолитового отношения на базе отраслевых стандартных образцов

2.1 Отраслевые стандартные образцы (ОСО) химического и фазового состава промышленного электролита алюминиевого производства

Как было показано в предыдущей главе, для контроля состава электролита применяются различные вариации метода рентгенодифракционного анализа, дополненного рентгенофлуоресцентным для контроля содержания добавок. Одним из основных этапов анализа калибровка рентгеновского оборудования и определение калибровочных констант в (1.4) с использованием стандартных образцов. Раньше для этой цели зачастую использовались рабочие пробы, аттестованные в качестве стандартных образцов предприятия. Однако точность определения состава и, соответственно, качество аттестации были достаточно низким, и это влияло, в свою очередь, на достоверность результатов определения КО и фторидных добавок.

Объективной проблемой сложности анализа КО является то, что каждая из добавок в области технологических значений КО 2,3-2,7 может образовывать в охлажденных пробах одновременно по 2-3 фазы, связывающих различные количества фторида натрия и алюминия, и, тем самым, влияющих на результат дифрактометрического измерения КО. Эта же проблема весьма затрудняет синтез стандартных образцов с известным количественным фазовым составом, необходимым для калибровки методик дифрактометрического анализа. Кроме того, существует проблема адекватности синтетических стандартных образцов пробам промышленного электролита по микрокристаллической структуре, существенно влияющей на точность дифрактометрического анализа.

Наличие вышеописанных проблем привело к решению создать стандартные образцы непосредственно из проб промышленного электролита, причем, для обеспечения представительности - от нескольких алюминиевых заводов.

Последнее, также, создало предпосылки их аттестации в качестве отраслевых. Для покрытия вышеуказанных концентрационных интервалов распределения фторидов кальция, магния и КО и возможности достоверного построения регрессионных градуировочных графиков (по семи и более точкам каждый) было принято решение о разработке комплекта из 25-30 СО с различным химическим и фазовым составом, в которой автор принимал участие [53].

Аттестация СО по химическому составу не вызывала принципиальных методических затруднений и была проведена по данным межлабораторного химического анализа с участием химических лабораторий ведущих алюминиевых заводов. Единственным препятствием являлась недостаточная точность химического анализа, обусловленная, в основном, «человеческим» фактором. Для компенсации этого из электролизных ванн с различным составом электролита 4-х алюминиевых заводов было отобрано, в соответствии с заводскими СТП на операцию пробоотбора, существенно избыточное количество проб массой около 1 кг каждая. Были предприняты, также, все необходимые меры для обеспечения однородности проб, предварительно размолотых в тонкий порошок в соответствии с требованиями рентгеновского анализа.

Межлабораторный химический анализ выполнялся следующим образом. Из материала каждого образца случайным образом отбирались по 3 пробы массой по 15 г. Отобранные пробы зашифровывались и высылались на аттестационный анализ в химические лаборатории. В лабораториях каждая проба анализировалась, результат анализа получался в 2 параллельных определения. Выполнялся полный химический анализ состава проб, включая КО, содержание фторидов кальция и магния, содержание оксида алюминия. Образцы, результаты межлабораторного анализа КО которых имели стандартное отклонение 0,03 ед.КО и выше сразу исключались из разработки. Параллельно разработчиком выполнялся собственный анализ нестандартными методами рентгенофазового анализа. Результаты анализа из химических лабораторий направлялись непосредственно заказчику работы для хранения, который затем передавал копии разработчику.

Аттестованные значения химического состава СО определялись по результатам межлабораторного эксперимента в соответствии с ГОСТ 8.532-2002 [54]. Погрешность аттестованного значения \bar{A} СО определялась по формуле:

$$\Delta_{AT} = (\Delta_{ML}^2 + 4S_n^2)$$

где Δ_{ML} - характеристика погрешности межлабораторной аттестации,

S_n^2 - СКО погрешности СО от неоднородности.

Исследование однородности материала проводились в соответствии с ГОСТ 8.531-2002 [55].

Существенно более сложной задачей являлось определение количественного фазового состава СО, необходимого для калибровки оборудования в ходе реализации МВИ рентгеновского дифрактометрического анализа для определения КО по формуле (1.4). Поскольку аттестованные методики и аналитические способы для анализа фазового состава электролита отсутствуют, для решения этой задачи потребовалась разработка новых способов и методик анализа, выполненная на основе нестандартных исследовательских методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа поликристаллов [56]. Однако, ни один из способов аттестации, предусмотренных ГОСТ, не подходит для аттестации определенного таким образом фазового состава СО. Поэтому было принято решение рассматривать фазовый состав в качестве дополнительных характеристик СО, которые можно использовать без оценивания характеристик погрешности, что допускается ГОСТ 8.532-2002. В качестве таковых были определены и включены в паспорт на комплект отраслевых стандартных образцов состава электролита массовые доли минеральных фаз-компонентов: криолита, хиолита, виллиамита, флюорита, кальциевого криолита, нейборита, веберита и глинозема.

Интегральным критерием точности определения фазового состава СО может служить соответствие КО, аттестованного по данным межлабораторного химического анализа, с КО, рассчитанным по формуле (1.4) из данных о полном

фазовом составе. Для определения количественного фазового состава применялся модернизированный интерактивный метод полнопрофильного анализа Ритвельда. На рисунке 2.1 показан регрессионный график соответствия расчетного КО, определенного по методу Ритвельда, от аттестованных значений КО. [2]

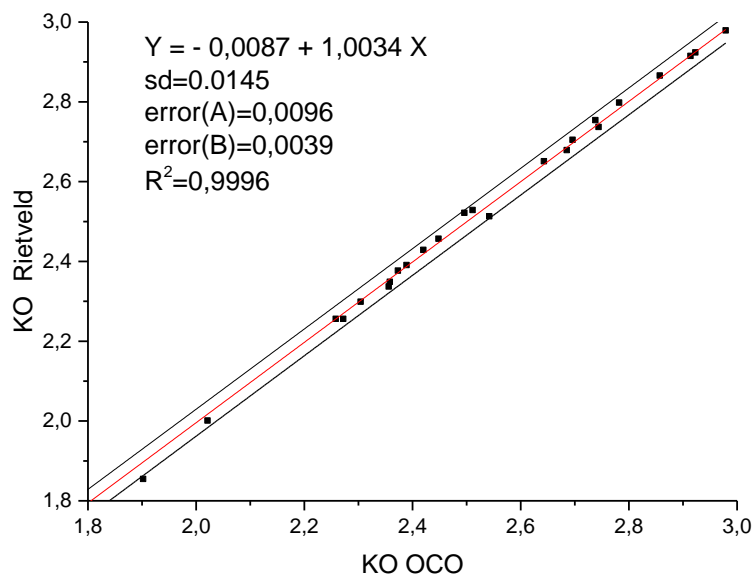


Рисунок 2.1 – График соответствия вычисленных по методу Ритвельда и аттестованных значений КО отраслевых стандартных образцов электролита (P=0,95); по оси X – аттестованные значения КО, по оси Y – значения КО, определенные по методу Ритвельда

Расчетные КО соответствуют аттестованным значениям КО с точностью, характеризуемой стандартным отклонением 0,014 ед.КО и отражающей совокупную точность измерительного метода и точность аттестации. Поскольку КО, вычисленное по методу Ритвельда, и КО аттестации – независимы, а стандартное отклонение данных аттестации составляет, в среднем, 0,008 ед.КО, по разности дисперсий можно оценить стандартное отклонение определения КО по методу Ритвельда, составляющее ~ 0,012 ед.КО. Это соответствует стандартному отклонению определения КО методом химического анализа по данным [3]. Сертификат соответствия ОСО представлен в приложении А.

Метрологическая аттестация разработанного комплекта образцов электролита со статусом «Отраслевые стандартные образцы», произведенная на основе описанной разработки, выполнена в системе добровольной сертификации стандартных образцов состава и свойств веществ «Метрон-СО» (сертификат соответствия № РОСС RU. МУ01.0011, выдан 27.12.2005 центральным органом по сертификации ФГУП УНИИМ). Разработанный комплект из 26-ти отраслевых стандартных образцов электролита к настоящему времени внедрен на 5-ти Российских алюминиевых заводах.

Высокое качество комплекта ОСО позволило использовать его далее для апробации и оценки точности при разработке новых нижеописанных методов анализа промышленного электролита.

2.2 Градуировка рентгенофлуоресцентных спектрометров с применением ОСО

2.2.1 Принципиальная схема работы последовательных волнидисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров

Все результаты разработки и апробации рентгенофлуоресцентных методов анализа в диссертационной работе получены на последовательных рентгенофлуоресцентных волнодисперсионных спектрометрах. Применение этого типа спектрометров связано с тем, что это единственный тип, применяемый в производственном аналитическом контроле состава электролита. Все спектрометры этого типа, вне зависимости от производителя и модели, имеют единое устройство и схему работы. Основными узлами таких спектрометров являются блок генератора рентгеновского излучения, блок спектрометра, контроллер прибора и ПК, на котором установлено программно-техническое обеспечение, управляющее работой спектрометра. Оптическая схема блока спектрометра представлена на рисунке 2.2.

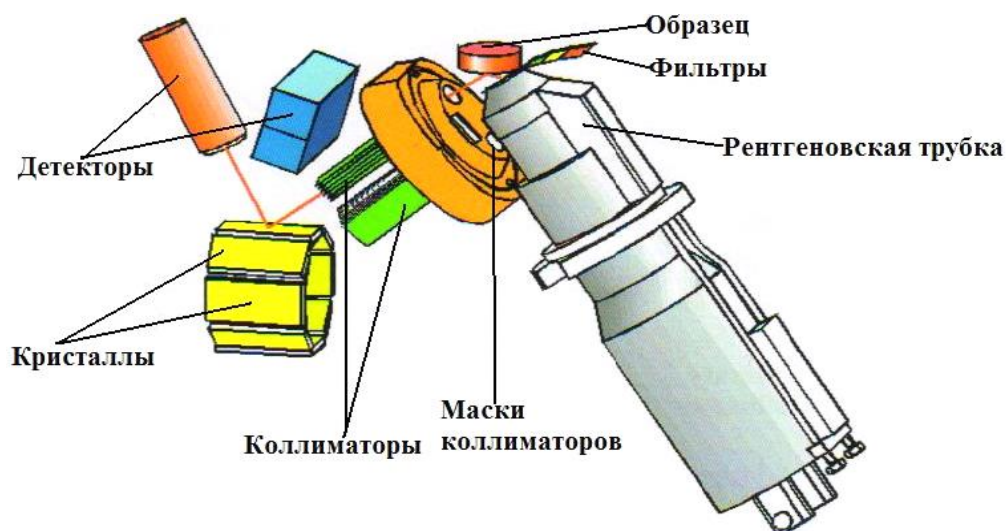


Рисунок 2.2 – Оптическая схема последовательного волнидисперсионного рентгенофлуоресценного спектрометра

Все спектрометры, использованные в работе, оснащены рентгеновскими трубками мощностью 4кВт с Rh-анодом. Для предотвращения расплавления анода и перегрева рентгеновской трубки предусмотрена система охлаждения.

В блоке спектрометра происходит облучение образца первичным рентгеновским излучением и отдельно регистрируется рентгеновская флуоресценция, излучаемая образцом на каждой длине волны, путем использования аналитического кристалла и измерения интенсивности исходящих рентгеновских лучей при вращении гониометра.

Блок спектрометра состоит из спектрометра, подавателя образца, детектора, системы вакуумирования, системы счетного газа (10% Ar - 90% метана) и системы термостатирования. В свою очередь спектрометр состоит из камеры образца, первичного фильтра рентгеновских лучей, диафрагмы, первичной щели, аттенюатора, переключателя кристаллов, спектральных кристаллов, вторичной щели, твердотельного сцинтилляционного детектора, пропорционального проточно-газового детектора (“FPC”) и гониометра

Первичный фильтр убирает характеристические рентгеновские лучи, которые перекрывают спектр измеряемого элемента и мешают измерению.

Применение первичного фильтра повышает соотношение сигнал/шум. Фильтр устанавливается перед окошком рентгеновской трубки. Стандартно устанавливаются четыре типа фильтров (Al, Ti, Ni, Zr).

Диафрагма отсекает ненужные рентгеновские лучи от маски образца, т.е. замеряет только те лучи, которые необходимы для измерения образца.

Первичная щель, установленная между образцом и спектральным кристаллом, выводит рентгеновские лучи в направлении от образца к спектральному кристаллу.

В переключателе кристаллов может быть установлено до 10 типов спектральных кристаллов, используемых для разрешения спектральных линий в различных диапазонах длин волн.

Детекторы установлены в вакуумируемой камере спектрометра. Твердотельный сцинтилляционный детектор предназначен для детектирования характеристического рентгеновского излучения в диапазоне до 3Å , пропорциональный проточно-газовый детектор – свыше 3Å .

Гониометр сканирует таким образом, чтобы спектральный кристалл и детектор всегда вращались при соотношении 1:2.

2.2.2 Выбор способа анализа

Появление набора стандартных образцов состава электролита и развитие рентгенофлуоресцентных приборов обеспечило принципиальную возможность разработки на их базе способа определения КО методом РСА с технологической точностью, недостижимой в других попытках его использования для этой цели. Разработанный набор ОСО был использован для определения градуировочных характеристик по основным элементам электролита на двух рентгенофлуоресцентных спектрометрах: Shimadzu XRF-1800 и Axios PanAlytical.

Для этой цели из аттестованных значений КО и добавок фторидов кальция и магния (таблица 2.1) был рассчитан химический состав, приведенный в таблице 2.2.

Таблица 2.1 - Аттестованные характеристики комплекта ОСО

Индекс СО	Криолитовое отношение		MgF ₂		CaF ₂		Индекс СО	Криолитовое отношение		MgF ₂		CaF ₂	
	\bar{A} , ед.КО	Δ , ед.КО	\bar{A} , % масс.	Δ , % масс.	\bar{A} , % масс.	Δ , % масс.		\bar{A} , ед.КО	Δ , ед.КО	\bar{A} , % масс.	Δ , % масс.	\bar{A} , % масс.	Δ , % масс.
Б 1718	2,738	0,026	1,51	0,44	7,71	0,19	Н 1151	2,914	0,020	1,29	0,08	7,98	0,11
Б 1907	2,358	0,021	4,04	0,36	7,09	0,20	Н 1257	2,356	0,019	1,39	0,13	9,59	0,41
Б 1918	2,696	0,011	1,41	0,17	5,97	0,16	Н 1280	2,389	0,016	3,34	0,27	7,38	0,16
К 717	2,272	0,023	0,49	0,09	6,06	0,19	С 251	2,923	0,015	0,68	0,18	5,03	0,20
К 741	2,420	0,018	0,41	0,14	5,29	0,46	С 350	2,394	0,013	0,60	0,13	5,24	0,37
К 752	2,511	0,014	0,34	0,09	5,60	0,20	С 363	1,902	0,032	0,87	0,06	4,54	0,25
К 775	2,304	0,021	0,36	0,12	5,76	0,48	С 368	2,496	0,015	0,54	0,12	5,15	0,19
К 2014	2,542	0,014	0,68	0,10	8,36	0,33	С 460	2,021	0,019	0,97	0,08	5,99	0,23
К 2017	2,744	0,015	0,63	0,12	6,54	0,19	С 1101	2,782	0,017	0,57	0,09	4,80	0,12
К 2058	2,685	0,011	0,74	0,17	7,46	0,15	С 2101	2,979	0,014	0,65	0,13	4,65	0,13
Н 803	2,643	0,019	1,29	0,13	7,77	0,25	С 2102	2,857	0,013	0,63	0,12	4,83	0,16
Н 824	2,448	0,013	1,84	0,10	7,41	0,24	НС 34	3,41	0,015	-	-	-	-
Н 1060	2,508	0,015	3,30	0,10	8,83	0,21	НС 35	3,49	0,015	-	-	-	-
Н 1091	2,373	0,019	0,94	0,11	8,77	0,13	МС 7	3,31	0,02	4,03	0,04	-	-
Н 1150	2,258	0,018	2,39	0,16	8,20	0,25	МС 8	3,66	0,02	5,93	0,06	-	-

Таблица 2.2 - Химический состав ОСО

Индекс СО	Содержание элементов, %						Индекс СО	Содержание элементов, %					
	Na	F	Al	Ca	Mg	Al ₂ O ₃ (атт)		Na	F	Al	Ca	Mg	Al ₂ O ₃ (атт)
Б1718	28,5	54,0	12,4	3,96	0,59	0,77	К752	25,8	53,1	13,8	4,50	0,37	0,80
Б1907	25,5	53,8	13,6	3,64	1,58	2,76	К775	25,3	54,1	13,9	4,21	0,93	2,89
Б1918	28,2	53,0	13,2	3,06	0,55	2,97	К2014	29,2	53,7	12,0	4,10	0,50	3,51
Н803	27,2	55,3	14,1	3,11	0,19	2,63	К2017	25,6	53,6	13,6	4,92	0,54	1,07
Н824	27,8	54,2	14,0	2,72	0,16	2,75	К2058	25,8	53,8	13,5	3,79	1,30	1,32
Н1060	28,4	54,5	13,5	2,87	0,13	3,47	С251	26,9	53,1	14,4	2,69	0,23	0,80
Н1091*	26,7	53,8	14,5	2,96	0,14	3,48	С350	30,4	53,8	12,5	2,58	0,27	3,88
Н1150	26,8	52,8	13,5	4,29	0,27	2,34	С363*	25,2	56,4	15,7	2,33	0,34	0,21
Н1151	29,1	53,8	12,8	3,36	0,25	0,77	С368	26,9	51,8	14,5	2,64	0,21	5,76
Н1257	28,4	53,8	12,8	3,83	0,29	2,62	С460*	25,5	55,9	14,9	3,07	0,38	0,22
Н1280*	27,5	53,1	13,0	3,99	0,50	2,56	С1101	29,8	53,9	12,9	2,46	0,22	0,96
К717	26,5	53,5	13,6	3,80	0,72	0,19	С2101*	30,6	53,4	12,5	2,39	0,25	1,35
К741	25,7	53,0	13,1	4,53	1,29	1,68	С2102	29,9	53,3	12,8	2,48	0,25	1,78

* - образцы, не используемые при построении градуировочных характеристик

Градуировочные графики построены с использованием интенсивностей $K\alpha$ -линий определяемых элементов, измеренных от излучателей, подготовленных в виде прессованных таблеток в подложке из борной кислоты. Исследование взаимного влияния элементов электролита и теоретическая оценка правильности результатов анализа ОСО способами прямого внешнего стандарта и Лукаса-Туса [57] приведены в работе [11]. Показано, что при определении валовой концентрации Na и Al влияние матрицы пробы незначительно, и введение коррекции не приводит к значимому снижению погрешности результатов анализа.

Результаты экспериментальной оценки правильности анализа Na и Al методом прямого внешнего стандарта и вариациями метода Расберри – Хайнриха (2.1, 2.2), полученной при построении градуировочных характеристик на рентгенофлуоресцентных волнодисперсионных спектрометрах Shimadzu XRF-1800 [58] и Axios PanAnalytical [59], совпадает с оценкой авторов работы [10].

$$C_i = (a_1 I_i + a_0) \left(1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} C_j + \sum_{k=1}^N (\beta_{ik} C_k / (1 + C_i)) \right) - \sum p_j C_j, \quad (2.1)$$

$$j \neq k \neq i$$

$$C_i = a_0 + a_1 I_i \left(1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} C_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij} C_j}{1 + \delta_{ij} C_i} \right) + P_i C_i, \quad (2.2)$$

где индекс i – относится к определяемому элементу, индекс j – элементу, участвующем в поглощении (наложении) излучения аналитической линии определяемого элемента, индекс k – элементу участвующему в возбуждении определяемого элемента;

$a_0, a_1, \alpha_{ij}, \beta_{ik}, \delta_{ik}$ – коэффициенты уравнения регрессии для i -го элемента, определяемые методом наименьших квадратов;

I_i – измеренная интенсивность флуоресцентного излучения i – го элемента;

C_i – концентрация i – го определяемого элемента;

C_j, C_k – концентрация или интенсивность влияющего элемента матрицы;

$p_j, P(C)_i$ – фактор коррекции, учитывающий наложение аналитических линий.

При определении F и O учет влияния матрицы (введение коррекции на влияние Al и Na для F и влияние Na для O) значительно повышает правильность анализа (таблица 2.3).

Полученные результаты экспериментальной оценки также согласуются с теоретической оценкой эффективности применения различных видов уравнений и учета взаимных влияний элементов, представленной в работе [11].

Таблица 2.3 – Экспериментальная оценка взаимного влияния элементов при рентгенофлуоресцентном анализе электролита

Способ анализа	Относительное среднеквадратическое отклонение $SKO_{отн}$, %, при оценке							
	Shimadzu XRF-1800				Axios PAnalytical			
	Na	Al	F	O	Na	Al	F	O
Без введения коррекции (прямой способ внешнего стандарта)	1,69	1,62	1,08	29,5	0,91	1,37	0,58	21,4*
С введением коррекции	1,55	1,33	0,51	18,8	0,26	0,43	0,24	21,4*

* Коррекция не применялась

На основании вышесказанного при построении градуировочных характеристик для F, O, а также Na и Al вводилась коррекция на межэлементные влияния по Рассбери-Хайнриху. Решение о введении коррекции для Na и Al было принято исходя из соображения, что даже незначительное снижение погрешности определения отдельных элементов может оказать влияние на точность определения КО по данным рентгенофлуоресцентного анализа. Для построения градуировочных характеристик по Ca и Mg выбран прямой способ внешнего стандарта.

2.2.3 Определение градуировочных характеристик для спектрометра Shimadzu XRF–1800

Для учета матричных эффектов была использована вариация уравнения Расберри – Хайнриха (2.1), предлагаемая в программном обеспечении Shimadzu XRF – 1800. Коррекции на влияние элементов матрицы вводились таким образом, чтобы обеспечить наименьшее среднеквадратическое отклонение при построении регрессионной зависимости. Полученные аналитические функции представлены ниже:

$$C_{Ca} = 0,021I_{Ca} + 0,12 \quad (2.3)$$

$$C_{Mg} = 0,106I_{Mg} + 0,04 \quad (2.4)$$

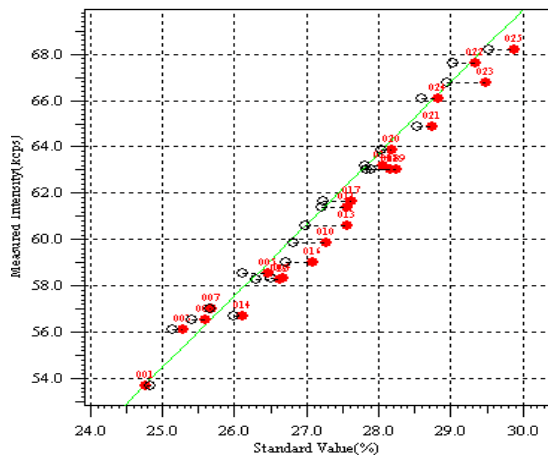
$$C_{Al} = (0,05I_{Al} + 10,15)(1 + 0,007C_{Na} + 0,02C_{Mg}) \quad (2.5)$$

$$C_{Na} = (0,23I_{Na} + 26,2)(1 + 0,003C_F + (0,24C_{Ca} / (1 + C_{Na}))) \quad (2.6)$$

$$C_F = (0,16I_F + 44,48)(1 + 0,009C_{Al} - 0,002C_{Na}) \quad (2.7)$$

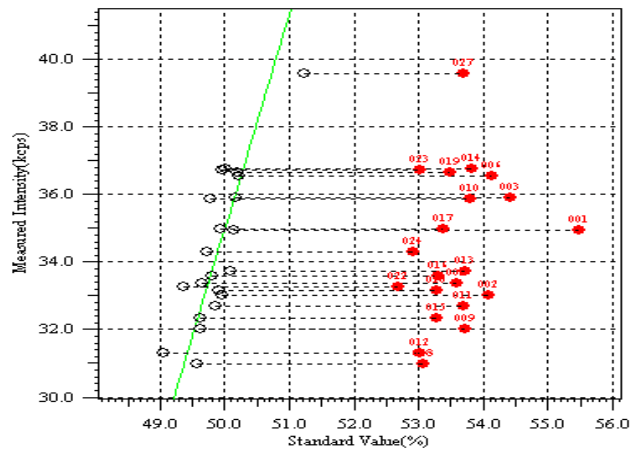
$$C_O = (0,37I_O + 0,47)(1 + 0,03C_{Na}) \quad (2.8)$$

Градуировочные графики для определения Na и F представлены на рисунке 2.3, остальные – в приложении Б.



Na, SKO = 0,19 масс. %

(a)



F, SKO = 0,18 масс. %

(б)

Рисунок 2.3 - Градуировочные графики для натрия (а) и фтора (б), рентгенофлуоресцентный спектрометр Shimadzu XRF-1800. Графики представлены с учетом коррекции межэлементных влияний: красные точки – без коррекции, белые – с коррекцией

2.2.4 Определение градуировочных характеристик для спектрометра Axios PAnalytical

Градуировочные характеристики по Na, F, Ca, Mg, O строят с использованием отраслевых стандартных образцов состава электролита электролизеров производства алюминия, в виде регрессионной зависимости (2.2). Градуировочную характеристику для определения Na строят с применением α и β коррекции по Al, а градуировочную характеристику для определения F строят с учетом наложения Na и применением β коррекции по Al. Полученные аналитические функции имеют вид:

$$C_{Ca} = 0,02I_{Ca} + 0,048 \quad (2.9)$$

$$C_{Mg} = 0,033I_{Mg} + 0,06 \quad (2.10)$$

$$C_{Al} = 0,065I_{Al} + 3,09 \quad (2.11)$$

$$C_{Na} = 22,6 + 0,01I_{Na} (1 + 0,075C_{Al} + (-0,095C_{Al})) / (1 + C_{Na}) \quad (2.12)$$

$$C_F = 51,49 + 0,05I_F(1 + 0,001C_{Al}/(1 + C_F)) + 0,0002C_F \quad (2.13)$$

$$C_O = 0,059I_O + 2,14 \quad (2.14)$$

Градуировочные графики для определения Na и F представлены на рисунке 2.4, остальные – в приложении В.

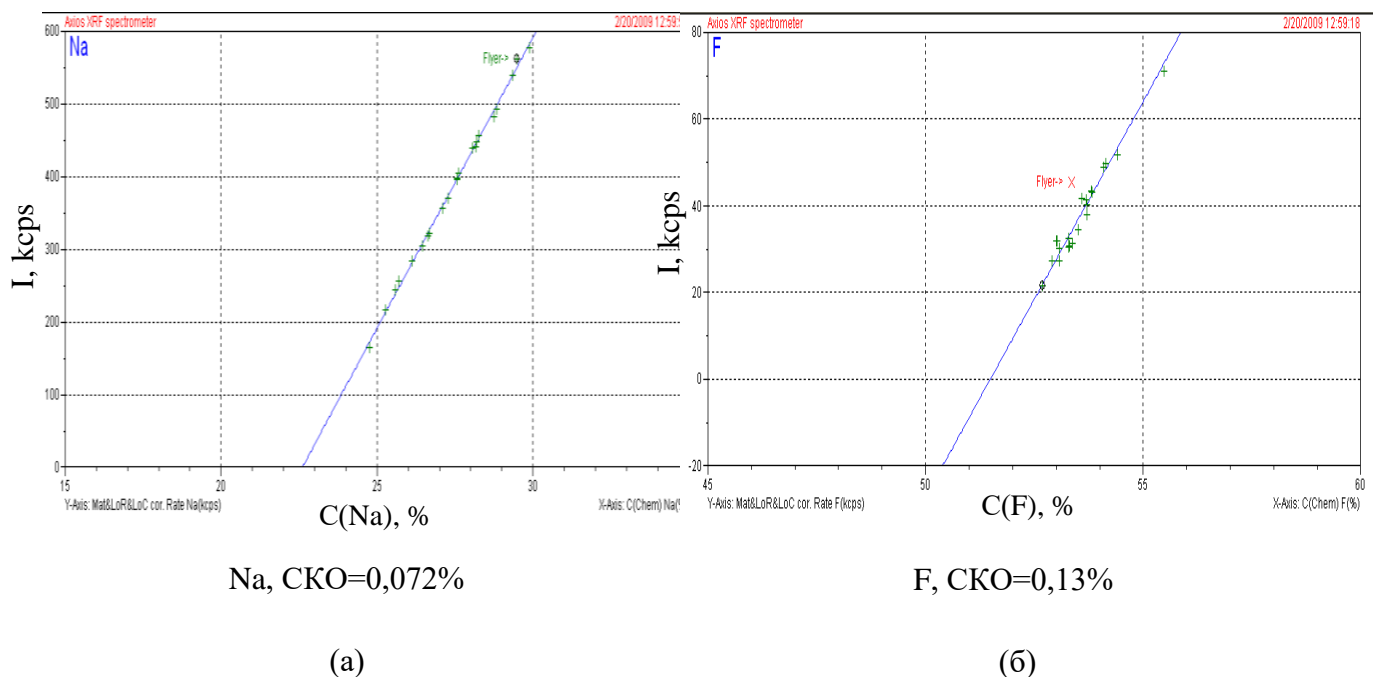


Рисунок 2.4 - Градуировочные графики для натрия (а) и фтора (б), рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios Panalytical. Графики представлены с учетом коррекции межэлементных влияний

Градуировочные функции, полученные с использованием экспериментальных интенсивностей от 21 ОСО электролита, соответствуют требованиям ВАМИ к результатам химического анализа [3], что свидетельствует о пригодности построенных графиков для определения концентраций основных элементов электролита и последующего расчета КО.

Полученные градуировочные функции будут использованы для определения концентрации основных элементов в пробах промышленного электролита, и последующего расчета КО.

2.3 Способы определения криолитового отношения по данным рентгенофлуоресцентного анализа и оценка их пригодности для технологического контроля состава электролита

Как было сказано в п. 1.1.3, существуют два способа расчета КО из данных рентгенофлуоресцентного анализа. Для оценки принципиальной возможности применения каждого из них было произведено сравнение аттестованных значений КО со значениями, рассчитанными по регрессионным значениям концентраций элементов. Для этого были взяты концентрации, основных элементов ОСО, рассчитанные в соответствии с полученными аналитическими функциями из измеренных интенсивностей K_{α} -линий Na, F, Al, Ca, Mg, и O. Для расчета КО по способу «а» используют формулу (1.8), или, переходя от мольных концентраций к массовым концентрациям элементов:

$$KO = \frac{3,6528 \times C_{Na}}{3,1123 \times C_{Al} - 3,4992 \times C_{O}}, \quad (2.15)$$

по способу «б»:

$$KO = \frac{3,6528 \times C_{Na}}{1,4734 \times (C_F - 0,8264 \times C_{Na} - 0,9386 \times C_{Ca} - 1,5628 \times C_{Mg})}, \quad (2.16)$$

где $C(Na)$, $C(F)$, $C(Ca)$, $C(Mg)$, $C(O)$ – соответственно концентрации натрия, фтора, кальция, магния и кислорода, измеренные с применением построенных градуировочных графиков.

Сравнение значений КО, рассчитанных обоими способами, с аттестованными значениями приведены в таблице 2.4. Расхождение между значениями, определенными по способу «б», и аттестованными значениями (столбец 7) сравнимы со значениями погрешности аттестованного значения (столбец 5) для большинства образцов. СКО значений, рассчитанных по способу «б», и аттестованных значений равно 0,022 ед. КО. Такое значение соответствует точности анализа, требуемой технологией. Оба этих факта указывают на то, что принципиально возможно использовать второй предложенный способ

рентгенофлуоресцентного анализа КО, не требующий измерения кислорода, в технологическом контроле состава электролита.

Таблица 2.4 - Сравнение КО, рассчитанного по данным рентгенофлуоресцентного анализа по предложенным способам с аттестованными значениями

1	2	3	4	5	6	7
Индекс СО	КО, определенное по способу Na-Al-O	КО определенное по способу Na-F-Ca-Mg	КОатт.	Δ ат(КО)	КО(а)-КОатт.	КО(б) КОатт.
Б1718	2,922	2,753	2,738	0,026	0,184	0,015
Б1907	2,522	2,374	2,358	0,021	0,164	0,016
Б1918	2,940	2,718	2,696	0,011	0,244	0,022
С1101	2,996	2,775	2,782	0,017	0,214	-0,007
С2102	3,131	2,89	2,857	0,013	0,274	0,033
С251	3,149	2,902	2,923	0,015	0,226	-0,021
С350	2,636	2,398	2,394	0,013	0,242	0,004
С368	2,764	2,474	2,496	0,015	0,268	-0,022
Н1060	2,668	2,516	2,508	0,015	0,160	0,008
Н1150	2,412	2,256	2,258	0,018	0,147	-0,002
Н1151	3,073	2,877	2,914	0,020	0,159	-0,037
Н1257	2,490	2,352	2,356	0,019	0,134	-0,004
Н824	2,668	2,435	2,448	0,013	0,220	-0,013
К2014	2,735	2,55	2,542	0,014	0,193	0,008
К2017	2,908	2,728	2,744	0,015	0,164	-0,016
К2058	2,881	2,696	2,685	0,011	0,196	0,011
К717	2,428	2,271	2,272	0,023	0,156	-0,001
К741	2,638	2,421	2,42	0,018	0,218	0,001
К752	2,711	2,514	2,511	0,014	0,200	0,003
К775	2,439	2,249	2,304	0,021	0,135	-0,055
 Среднее 					0,190	0,016
СКО					0,053	0,022

Для подтверждения этого и оценки реальной точности обоих способов было проведено сравнение результатов рентгенофлуоресцентного анализа КО ОСО,

которые не участвовали в градуировке, (а, значит, независимы от ее результатов) с их аттестованными значениями. По полученным аналитическим зависимостям было проведено 5 измерений концентраций основных элементов электролита в независимых экземплярах ОСО и на основе полученных значений рассчитаны значения КО обоими способами в соответствии с (2.15) и (2.16) (таблица 2.5).

В левой части таблицы 2.5 приведены измеренные концентрации элементов электролита, в правой – рассчитанные из него обоими способами средние значения КО, их отклонения относительно аттестованных значений КО и среднеквадратические отклонения. Оценка случайной и систематической погрешности [60] полученных результатов с помощью критериев Граббса и Стьюдента показала, что в случае применения способа (а), основанного на

Таблица 2.5 – Сравнение измеренного по предложенным способам (а) и (б), и аттестованного значения КО в ОСО электролита, не участвующих в построении градуировочных зависимостей

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Индекс СО	C(Na), %	C(Mg), %	C(Ca), %	C(F), %	C(Al), %	C(O), %	КО по стратегии Na-Al-O	КО по стратегии 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 ±0,2	13,1 ±0,1	1,20 ±0,09	2,767 ±0,028	2,623 ±0,020	2,64	-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	1,90 ±0,12	2,569 ±0,035	2,357 ±0,021	2,37	-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	1,20 ±0,10	2,478 ±0,041	2,381 ±0,019	2,39	-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	0,20 ±0,07	1,990 ±0,033	1,992 ±0,027	1,90	-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	0,50 ±0,08	2,051 ±0,054	2,008 ±0,024	2,02	-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	0,70 ±0,09	3,020 ±0,038	2,964 ±0,018	2,98	-0,041	0,015
Систематическая погрешность										Знач.	Незн.
СКО										0,091	0,027

измерении натрия, алюминия и кислорода, дисперсии однородны, и совокупное среднеквадратическое отклонение, характеризующее случайную ошибку, равно 0,091 ед. КО (столбец 11). При этом, систематическая погрешность определения КО значима на фоне случайной. Такие характеристики не удовлетворяют требованиям точности аналитического контроля КО, и данный способ не может быть использован для определения КО электролита.

В случае определения КО по способу (б), основанному на измерении натрия, фтора, кальция и магния, воспроизводимость результатов не зависит от величины КО, систематическая погрешность незначима на фоне случайной, а последняя не превышает 0,03 ед. КО (столбец 12). Таким образом, точность определения КО этим способом определяется случайной ошибкой и удовлетворяет требованиям точности аналитического контроля КО.

Для дополнительной оценки точности предложенного способа было определено КО синтетических образцов электролита с добавками калия (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Сравнение измеренного и аттестованного значения КО синтетических образцов электролита с добавками калия

№ образца	C(Na) _{изм} , %	C(K) _{расч} , %	C(Ca) _{изм} , %	C(F) _{изм} , %	КО _{изм}	КО _{расч}	ΔКО
С-8	20,8	9,94	3,01	52,5	1,862	1,830	0,032
С-16	18,0	7,65	1,39	53,1	1,346	1,370	-0,024
С-17	19,8	2,74	1,12	57,6	1,262	1,290	-0,028
СГР-12	23,5	6,42	2,51	53,0	2,073	2,042	0,031
Среднее значение							0,029
СКО							0,033

Полученные данные демонстрируют, что применение способа «б» позволяет определять КО методом рентгенофлуоресцентного анализа в рамках технологического контроля состава электролита, так как позволяет достигать

точности не хуже 0,03 ед. КО, что сравнимо с фактической точностью определения криолитового отношения на алюминиевых заводах [8].

2.4 Способы определения глинозема по данным рентгенофлуоресцентного анализа и оценка их пригодности для технологического контроля состава электролита

Известно, что в охлажденных пробах электролита алюминий связан с фтором в различные фторалюминатные фазы и кислородом - в оксидную фазу Al_2O_3 . (таблица 1.2). Исходя из этого, можно предложить два способа количественного определения глинозема в пробах электролита методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Первый способ может быть реализован на базе определения КО методом рентгенофлуоресцентного анализа по формуле (2.16), и является косвенным. Он основан на определении суммарной концентрации алюминия, а также других компонентов, связывающих фтор – натрия, калия и кальция. Концентрация фторида алюминия может быть рассчитана по формуле:

$$C(AlF_3) = 1,4734(C_{изм}(F) - 0,8264C_{изм}(Na) - 0,9386C_{изм}(Ca) - 1,5628C_{изм}(Mg)) \quad (2.17)$$

Используя стехиометрические соотношения, можно рассчитать концентрацию алюминия, входящего в состав AlF_3 :

$$C(Al)_{AlF_3} = 0,3213C(AlF_3). \quad (2.18)$$

Тогда содержание свободного глинозёма определяется из выражения:

$$C(Al_2O_3) = 1,8894(C_{изм}(Al) - 0,3213C(AlF_3)), \quad (2.19)$$

или, объединяя (2.18) и (2.19):

$$C(Al_2O_3) = 1,8894[C_{изм}(Al) - 0,4734(C_{изм}(F) - 0,8264C_{изм}(Na) - 0,9386C_{изм}(Ca) - 1,5628C_{изм}(Mg))] \quad (2.20)$$

Второй способ количественного определения глинозема в электролите основан на прямом измерении концентрации глинозема по градуировочной характеристике по интенсивности $K\alpha$ -линии кислорода:

$$C(\text{Al}_2\text{O}_3) = f(I_{\text{KaO}}) \quad (2.21)$$

Принципиальная возможность использования предлагаемых способов определения свободного Al_2O_3 была оценена с помощью синтетических образцов электролита с известным содержанием глинозема. Для оценки из числа синтетических образцов были выбраны несколько образцов оценивания (ОО), в которых были измерены концентрации Al, F, Na, Ca, Mg, O, рассчитаны КО по предложенному способу (2.16) и по формулам (2.20) и (2.21) рассчитано содержание свободного глинозема.

В таблице 2.7 приведены результаты оценки возможности использования косвенного и прямого способов определения свободного Al_2O_3 с помощью синтетических образцов электролита, подготовленных сплавлением гомогенизированного материала из навесок чистых фторидов марки Х.Ч. и глинозема марки Ч.Д.А. в платиновых тиглях по методике, обеспечивающей полный синтез фазового состава электролита.

Таблица 2.7 – 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 ±0,2	6,5 ±0,1	6,1	0,1	0,4
C3	5,6 ±0,2	4,9 ±0,1	4,9	0,7	0,0
C5	4,2 ±0,1	3,7 ±0,1	3,7	0,5	0,0
C9	1,6 ±0,1	1,5 ±0,1	1,2	0,4	0,3
C12	3,7 ±0,1	3,0 ±0,1	3,1	0,7	-0,1
Систематическая погрешность				Знач.	Незнач.
СКО				0,5	0,3

Оценка случайной и систематической погрешности [60] полученных результатов с помощью критериев Граббса и Стьюдента показала, что при косвенном определении глинозема совокупное среднеквадратическое отклонение, характеризующее случайную ошибку, равно 0,52 % масс., а систематическая ошибка значима для всех образцов. При прямом определении глинозема по градуировочным характеристикам, воспроизводимость результатов не зависит от величины КО, систематическая погрешность незначима на фоне случайной.

Таким образом, в этом случае точность анализа характеризуется СКО случайной погрешности, равной 0,28 % масс.

Проведенная оценка показала, что для аналитического контроля состава электролита можно рекомендовать прямое определение глинозема. Во-первых, этот способ хорошо интегрируется с методом анализа КО по (2.16), так как не требует измерения алюминия. Во-вторых, он позволяет достигать точности, характеризуемой СКО = 0,28 % масс., или коэффициентом вариации $V=6,2\%$ отн., тогда как внутрилабораторная прецизионность используемого на заводах химического (гравиметрического) анализа глинозема характеризуется $V_{\text{РЛ}}=16\%$. При этом, анализ глинозема методом РСФА занимает несколько минут, тогда как гравиметрический анализ занимает больше часа. Поэтому экспрессность РСФА глинозема является его явным преимуществом с точки зрения технологического аналитического контроля.

2.5 Разработка и метрологическое исследование методики выполнения измерений криолитового отношения и содержания фторидов кальция и магния в электролите методом рентгенофлуоресцентного анализа

2.5.1 Процедура измерения

Разработанная методика предназначена для определения криолитового отношения (КО), а также массовых долей фторида кальция и фторида магния в

электролите алюминиевого производства, в диапазонах измерений, указанных в таблице 2.8. Разработка осуществлялась в соответствии с ГОСТ [61].

Таблица 2.8 - Диапазоны измерения КО, фторида кальция и фторида магния

Определяемая характеристика	Диапазон измерений
Криолитовое отношение (КО)	от 1,90 до 2,98 ед. КО
Концентрация фторида кальция	от 4,54 до 9,59 масс. %
Концентрация фторида магния	от 0,34 до 4,04 масс. %

Определение КО, а также содержаний фторидов кальция основано на измерении концентрации Al, F, Na, Ca, Mg по ранее построенным с использованием ОСО градуировочным характеристикам и последующем расчете значений концентрации фторида кальция, фторида магния по формулам:

$$C(\text{CaF}_2) = 1,386 \times C(\text{Ca}); \quad (2.22)$$

$$C(\text{MgF}_2) = 2,5628 \times C(\text{Mg}), \quad (2.23)$$

а КО – по формуле (2.16).

Градуировочные характеристики строятся с использованием стандартных образцов электролитов (ОСО), контроль стабильности градуировочного графика производится с помощью мониторингового образца, измеряемого во время градуировки и во время измерения рабочих проб. Для каждого определяемого элемента рассчитывают фактор дрейфа, равный отношению интенсивности аналитической линии, измеренной во время градуировки, к интенсивности, измеренной во время анализа рабочих проб. Величина фактора дрейфа не должна превышать предела внутрилабораторной прецизионности.

Условия измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов, приведены в таблице 2.9

Таблица 2.9 - Условия измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов

Элемент, линия	AlK α	F K α	Na K α	Ca K α	Mg K α
Кристалл-анализатор	PET	TAP	TAP	LIF	LIF
Детектор	FPC	FPC	FPC	FPC	FPC
Время экспозиции пика/фона	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
Коллиматор	стандартный	стандартный	стандартный	стандартный	стандартный
Напряжение, кВ	25	30	25	40	40
Ток, мА	100	100	100	70	80
Угол $2\theta^\circ$	144,58	90,72	23,28	113,10	45,15
Смещение угла при измерении фона, $2\theta^\circ$	$\pm 1^\circ$	$\pm 1^\circ$	$\pm 1^\circ$	$\pm 1^\circ$	$\pm 1^\circ$

Перед выполнением измерений интенсивностей аналитических линий от проб проводят контроль качества результатов измерений. Контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры измерения ОСО K_K с нормативом контроля K . Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$|X_{cp} - C_{ат}| = K_K$$

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_L$$

где Δ_L - значение характеристики погрешности результатов измерений (показатель точности) для диапазона измерений, соответствующего аттестованному значению контрольного образца.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия $K_K \leq K$. При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и принимают меры по их устранению. При удовлетворительном результате измерений ОСО приступают к

анализу проб. Контроль погрешности проводится перед измерением каждой новой серии рабочих проб.

Перед выполнением измерений пробы электролита проходят контроль на отсутствие металлических включений на металлодетекторе, затем их подготавливают следующим способом: фиксированное количество размалывают в течение 3 мин. и запрессовывают в излучатели на подложку из борной кислоты при усилии прессования 20 т. и выдержкой под давлением в течение 10 с.

Для каждой пробы при выбранных условиях анализа выполняют два параллельных определения, среднее арифметическое результатов которых принимают за результат измерения массовой доли определяемого элемента (X , %) в пробе. Расхождение между результатами измерений, полученными в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности одним и тем же методом, разными операторами с использованием различного оборудования не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности R_L . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их среднее значение.

2.5.2 Метрологическое исследование разработанной методики выполнения измерений

Оценка показателей качества методики, характеризующих случайную и систематическую составляющие погрешности, произведена по алгоритму, регламентированному государственными методическими рекомендациями [62]. Повторяемость, внутрилабораторная прецизионности, правильность и точность оценивались с использованием 6 образцов оценивания (ОО), выбранных из числа ОСО – Н1091, Н1150, Б1718, С363, С460, С2101. Образцы Б1718 и Н1150 были исключены из построения градуировочных зависимостей. Это было сделано для более полного охвата возможных значений КО и корректного установления погрешности измерения во всех интервалах значений. В условиях внутрилабораторной прецизионности было получено 30 групп результатов единичного анализа, по 2 параллельных определения в каждой [62]. Затем, по

формулам (2.16) и (2.22-2.23) из измеренных концентраций элементов были рассчитаны значения КО и концентрации фторидов кальция и магния. Полученные массивы значений КО и концентраций фторидов использованы для расчета показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности методики выполнения измерений.

Показатель повторяемости методики анализа, соответствующий содержанию компонента в ОО, рассчитывают по формуле:

$$r_{nm} = 2,77 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L S_{ml}^2}{N}},$$

где r_{nm} – показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости; $Q(P,n) = 2,77$ при $n = 2$, $P = 0,95$;

n – число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа, N – количество результатов единичного анализа.

Показатель внутрилабораторной прецизионности методики анализа, соответствующий содержанию компонента в ОО, рассчитывают как:

$$R_m = 2,77 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{N - 1}},$$

где X_{ml} – среднее значение результатов единичного анализа;

X_1 – общее среднее значение.

Установлено, что интервальная оценка повторяемости определения КО характеризуется пределом повторяемости $r = 0,02$ ед. КО, а внутрилабораторная прецизионность – пределом внутрилабораторной прецизионности $R_{л} = 0,03$ ед. КО

При оценке правильности сравнение результатов определения КО и аттестованных значений ОСО показало, что для всех ОО расхождение случайно и незначимо ($t_{\max(H 1091)} = 1,68 < t(0,05; 29) = 2,04$).

Показатель правильности методики анализа, соответствующий содержанию компонента в ОО, рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{cm} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{N} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}},$$

где S_m – дисперсия, характеризующая разброс средних значений единичных результатов измерений относительно общего среднего;

Δ_{om} – погрешность аттестованного значения ОО.

Показатель точности методики анализа, соответствующий содержанию компонента в ОО, рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (X_{mi} - X_m)^2}{L-1} + \frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}$$

После расчета показателей качества для каждого из ОО устанавливают функциональную зависимость показателей качества методики выполнения измерений (МВИ) от концентрации фторидов кальция и магния и значений КО. Затем производится разбиение диапазона действия методики на поддиапазоны таким образом, чтобы показатель внутрилабораторной прецизионности изменялся внутри поддиапазона не более, чем в два раза. На основе установленного вида зависимости определяют значения показателей качества, соответствующие серединам поддиапазонов, и считают постоянными в их пределах.

Разработанная методика определения КО и фторидов кальция и магния обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.10.

Точность определения криолитового отношения по разработанной методике соответствует показателю точности методики экспрессного дифрактометрического определения КО на заводе «РУСАЛ Красноярск» [53]. Это значит, что разработанная методика рентгенофлуоресцентного анализа криолитового отношения может применяться в заводских лабораториях наряду с действующей методикой рентгенофазового анализа.

Таблица 2.10 - Приписанные характеристики погрешности

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ	Показатель внутрилабораторной прецизионности, R_L	Показатель правильности (границы систематической погрешности), $\pm\Delta_c$	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность), $\pm\Delta$
Криолитовое отношение, ед. КО				
От 1,90 до 2,98 вкл.	0,02	0,03	0,03	0,04
Массовая доля фторида кальция, %				
От 4,5 до 6,3 вкл.	0,002	0,040	0,16	0,17
св. 6,3 до 9,6 вкл.	0,010	0,078	0,26	0,27
Массовая доля фторида магния, %				
От 0,34 до 0,61	0,002	0,002	0,05	0,08
От 0,61 до 1,14	0,004	0,004	0,09	0,12
От 1,14 до 2,20	0,009	0,009	0,18	0,21
От 2,20 до 4,04	0,016	0,016	0,32	0,37

Использование двух методик, обеспечивающих идентичную точность определения КО разными методами, позволит контролировать сверхнормативную погрешность анализа и исключить грубые выбросы.

Таким образом, по итогам главы можно сделать следующие **выводы**.

1. Разработан рентгенофлуоресцентный метод комплексного определения химического состава, глинозема и КО в пробах электролита, включающий построение градуировочных характеристик по натрию, фтору, кальцию, магнию, кислороду, отбор пробы электролита и подготовку образца к анализу, измерение интенсивности флуоресцентного излучения по $K\alpha$ линиям Na, F, Ca, Mg, O, определение концентраций Na, F, Ca, Mg, O и определение криолитового

отношения по концентрациям Na, F, Ca, Mg по формуле 2.16, а глинозема – непосредственно по градуировочной характеристике.

Особенностью метода является то, что градуировочные характеристики для определения перечисленных элементов строят с использованием отраслевых стандартных образцов состава электролита электролизеров производства алюминия, а их концентрации определяют с учетом коэффициента влияния матрицы. Для расчета последних градуировочную характеристику для определения натрия строят с учетом влияния содержания алюминия, а градуировочную характеристику для определения фтора строят с учетом влияния содержания и алюминия. Разработанный метод можно обобщить в виде следующей схемы, приведенной на рисунке 2.5.

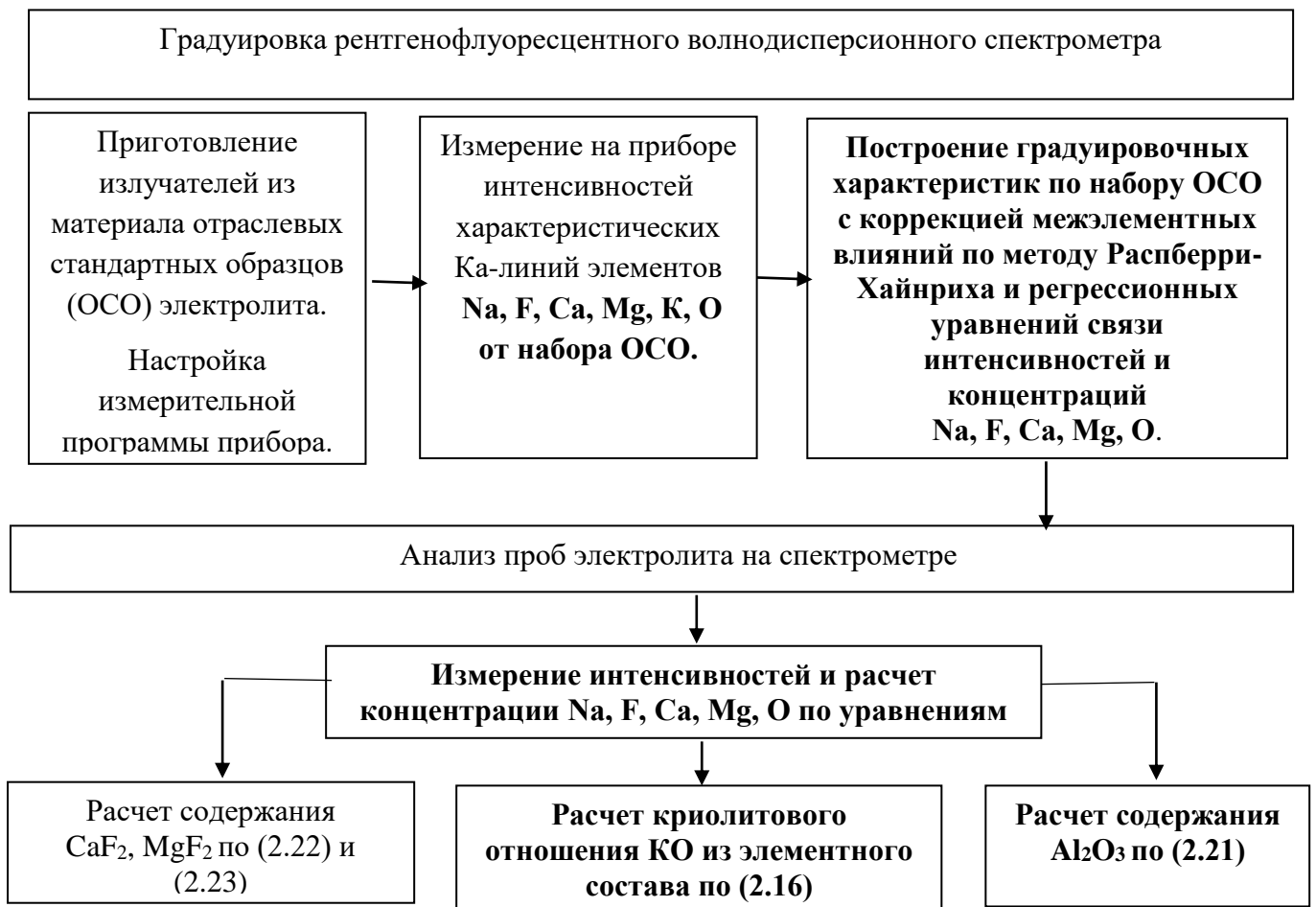


Рисунок 2.5 – Схема метода рентгенофлуоресцентного определения криолитового отношения и глинозема в охлажденных пробах электролитов с добавками фторидов кальция, магния и калия

2. На основе предложенного метода 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.
3. Это удовлетворяет технологическим требованиям к точности и впервые позволяет использовать метод РСФА для оперативного контроля КО в производстве алюминия.

3 Разработка методов комплексного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного количественного анализа состава электролита

3.1 Усовершенствованный метод градуировочного рентгенофазового анализа электролита с уточнением КО по данным рентгенофлуоресцентного анализа кальция и магния

Фазовый состав проб промышленного электролита и диапазон КО существования фаз представлен в таблице 3.1. Таблица показывает, что в технологическом интервале КО (~2,2 – 2,7 ед. КО) может кристаллизоваться до 8 фторидных фаз стехиометрического состава, включая эльпасолит (калий – примесь, накапливаемая из его примесей в глиноземе, а также компонент калиевых электролитов).

Таблица 3.1 - Фазовый состав проб промышленного электролита

Фаза	Химическая формула	Диапазон (% масс)	Диапазон КО
Криолит	Na_3AlF_6	0-90	1,7-3,6
Хиолит	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	0-85	1,67-3,0
Веберит	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	0-15	1,67-2,85
Нейборит	NaMgF_3	0-8	2,65-3,6
Са-криолит 1	NaCaAlF_6	0-12	1,67-2,9
Са-криолит 2	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	0-18	1,67-2,95
Флюорит	CaF_2	0-10	2,5-3,6
Фторид натрия	NaF	0-3	3,0-3,6
Корунд	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0-3	~2,0-3,0
β -алюминат	$\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$	1-5	2,9-3,6
γ -глинозем (аморфный)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1-5	1,67-3,0
Эльпасолит	K_2NaAlF_6	Доли %	1,67-2,9

Из содержания фторидных фаз может быть выполнен расчет КО по формуле (1.5), или, переходя от мольных долей к массовым:

$$КО = 2 \cdot \frac{\sum_i \alpha_i^{\text{NaF}} C_i^{\text{фазы}}}{\sum_i \beta_i^{\text{AlF}_3} C_i^{\text{фазы}}} \quad (3.1)$$

где C_i – концентрации минералогических фаз пробы;

α_i, β_i – мольные доли, соответственно, NaF и AlF₃ в i -й фазе.

Эксплуатируемые в настоящее время способы оперативного технологического контроля состава электролита заключаются в анализе КО методом рентгенодифракционного (рентгенофазового) анализа и добавок фторидов Ca и Mg методом рентгенофлуоресцентного анализа. В обоих случаях анализ проводится по градуировочным графикам, которые строятся с помощью стандартных образцов. Различия в подходах к анализу и видах используемых аналитических функций обусловлены только типом используемого специализированного рентгеновского оборудования (дифрактометры с флуоресцентным каналом или спектрометры с дифракционным каналом) и, соответственно, способом расчета КО: прямой расчет по (1.5) или косвенный по регрессионному уравнению (1.7). В последнее время добавки MgF₂ используются значительно реже, однако магний может накапливаться в электролите из глинозема до значимых при анализе КО значений (0,5-1% MgF₂).

Дифракционный анализ КО зависит от ряда факторов, снижающих его точность. Эти факторы систематизированы в работе [64]. Основным является неточная регистрация аналитических линий кальциевых криолитов и магниевых фаз. Из-за этого при анализе КО используются косвенные, недостаточно точные способы учета связанных в них содержаний фторидов натрия и алюминия. В текущей главе предлагаются способы повышения точности анализа этих фаз и КО на базе эксплуатируемого на алюминиевых заводах рентгеновского оборудования, в целом, за счет уточненного анализа КО по данным рентгенофлуоресцентного анализа Ca и Mg.

3.1.1 Схема рентгеновского порошкового дифрактометра

Все рентгенограммы образцов электролита, а также данные количественного рентгенофазового анализа проб электролита, приведенные в работе, получены на порошковых дифрактометрах с применением схемы фокусировки по Брэггу-Брентано. Оптическая схема дифрактометра представлена на рисунке 3.1.

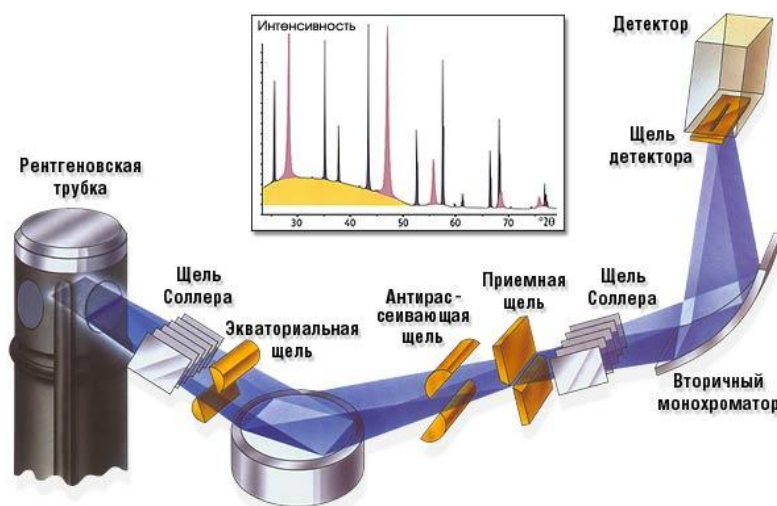


Рисунок 3.1 – Оптическая схема дифрактометра с фокусировкой по Брэггу–Брентано

Основными частями рентгеновского дифрактометра являются:

- рентгеновская трубка;
- генератор высокого напряжения, обеспечивающий подачу на трубку выпрямленного высокого напряжения;
- система стабилизации напряжения на трубке, анодного тока и тока накала;
- питание цепи накала трубки;
- система охлаждения рентгеновской трубки;
- система регулирования, контроля и обеспечения безопасности работы;
- блок установки образцов (гониометр);
- блок регистрации (ПК с установленным на нем программно-техническим обеспечением).

3.1.2 Факторы, влияющие на точность рентгенодифракционного контроля КО

Совокупность различных факторов, действующих в различных звеньях заводских аналитических систем, влияет на качество рентгенодифракционного контроля состава электролита: процедуры пробоотбора [37, 65] и связанные с ней особенности кристаллизации фаз в твердых пробах электролита, пробоподготовки и методические особенности.

На рисунке 3.2 приведена рентгенограмма одного из образцов ОСО электролита, ее модельный штрих-спектр и таблица с результатами анализа который содержит все интересующие фторидные фазы.

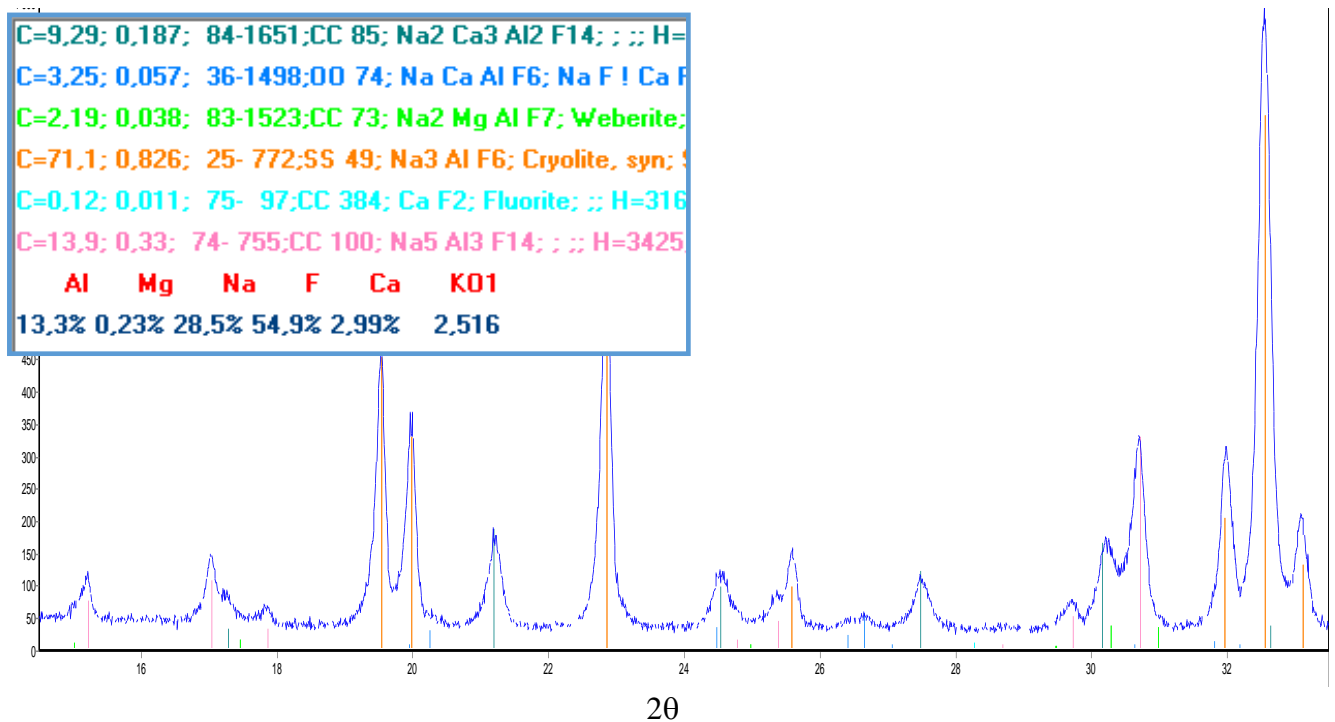


Рисунок 3.2 - Рентгенограмма (излучение $\text{CuK}\alpha$), результат ФИ и КРФА образца электролита ОСО К752; левый столбец цветной таблицы – концентрации фаз в % масс., нижняя строка – расчетные элементный состав и КО (2,52)

Эталонные штрих-спектры фаз из кристаллографической базы данных PDF2 ICDD в модельной рентгенограмме и в таблице результатов обозначены одним цветом. В первую очередь, обратим внимание на особенности регистрации аналитических дифракционных линий фаз, содержащих кальций и магний.

Во-первых, видно, что дифракционные пики кальциевого криолита №1 NaCaAlF_6 ($2\theta \sim 26,5^\circ$) размыты и плохо анализируемы. Во-вторых, единственная сильная аналитическая линия фазы веберита ($2\theta \sim 30,9^\circ$) перекрывается с плечом аналитической линии хиолита, что приводит к неточной регистрации ее интенсивности за счет изменчивого фона. Анализ нейборита, кристаллизующегося наряду с веберитом при более высоких КО, также представляет проблему, поскольку его аналитическая линия ($2\theta \sim 23,15^\circ$) расположена на плече сильной линии криолита.

Кальций кристаллизуется в трех фазах: флюорите CaF_2 и в двух кальциевых криолитах. Поскольку точное измерение концентраций последних методом РФА затруднено, большинство производителей рентгеновского оборудования вводят в измерительную схему дифрактометров для целей аналитического контроля состава электролита рентгенофлуоресцентный канал, что позволяет проводить измерение общего содержания фторида кальция. Поскольку флюорит является стабильной фазой, имеет сильную аналитическую линию, то он анализируется методом РФА очень точно. В используемых ныне на заводах способах контроля КО, как правило, вводится в явном или неявном виде предположение о том, что соотношение фаз кальциевых криолитов фиксировано, а их содержание нормируется по разности между CaF_2 , измеренном на флуоресцентном канале, и флюоритом. Однако это не решает проблему точного определения КО, поскольку реальное соотношение в пробах может изменяться между 0 и 1. По этой причине снижается и точность измерения содержания фторидов натрия и алюминия, связанных с кальцием в различные фазы. Это вносит наиболее существенные методические ошибки в анализ КО существующими способами, поэтому

корректное измерение кальциевых криолитов является актуальной методической проблемой для автоматического анализа КО.

Диаграммы состояния криолит-содержащих систем $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ представляют фундаментальный раздел в теории электролитического производства алюминия, но, в основном, известные исследования были сконцентрированы на ликвидусной части для установления температур кристаллизации расплава [66-73]. Для целей же контроля состава электролита методом РФА субсолидусная часть имеет большее значение. Однако различные источники предоставляют отрывочные и противоречивые сведения по этой температурной области системы. [74-77] Следует также отметить, что фазовый состав промышленных электролитов и области кристаллизации соединений NaCaAlF_6 , $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, Ca_2AlF_7 и CaAlF_5 , приведенный в различных работах, а также эвтектические и перитектические точки, зачастую разнятся. По этой причине, при разработке измерительных схем приходится ориентироваться не на диаграмму состояния, а на данные по кристаллизации фаз, установленные эмпирически. В работе [78] методами терморентгенографии, термического анализа и химического синтеза было установлено, что тройные фториды NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ имеют различные температурные области стабильности. Соединение $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ стабильно при температурах ниже 620°C , NaCaAlF_6 – выше 620°C (738°C – температура плавления).

Процесс твердофазных переходов демонстрирует рисунок 3.3. На нем представлены дифрактограммы и результаты РФА образца электролита ($\text{KO}=2,64$, $\text{CaF}_2=8,3\%$) с высокой концентрацией фазы NaCaAlF_6 (11,2 %масс.) после получасовых выдержек на воздухе в платиновом тигле: при 500°C и при 650°C , которые показывают взаимные превращения NaCaAlF_6 в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ и обратно.

При 500°C фаза NaCaAlF_6 полностью превращается в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Поскольку потерь веса и изменения концентрации флюорита не происходит, фазовые превращения происходят за счет реакций (3.2) и (3.3):

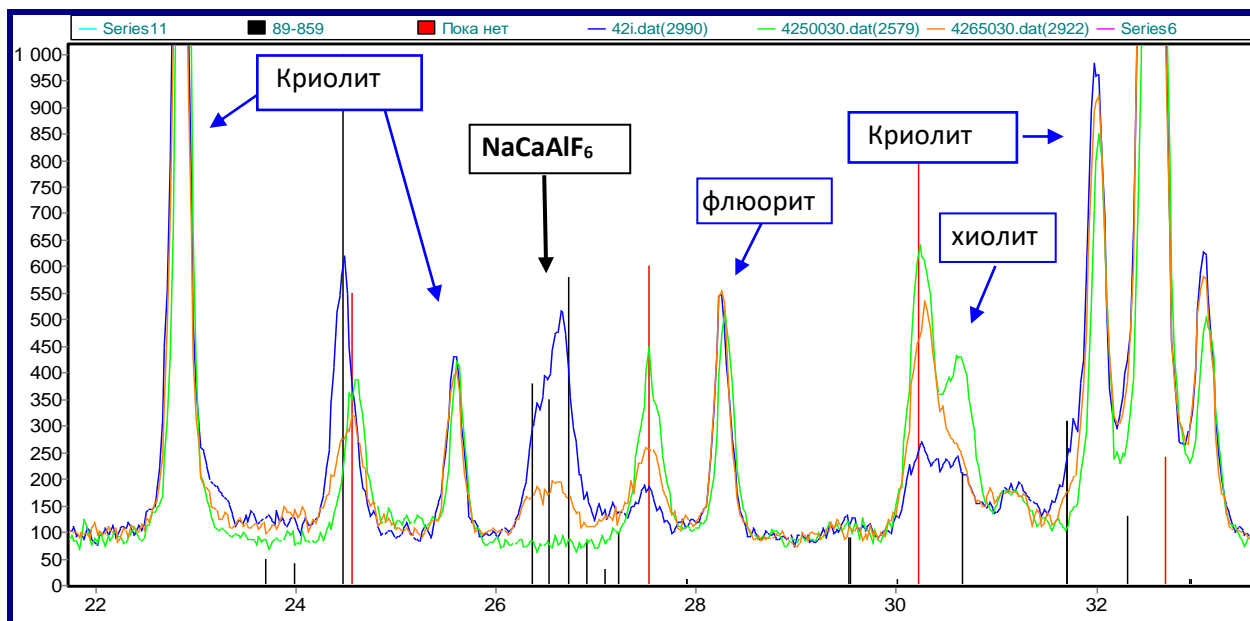
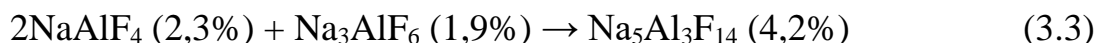
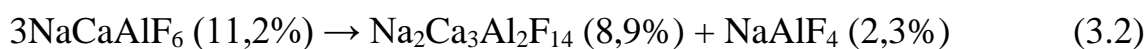
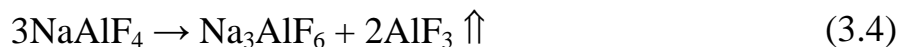


Рисунок 3.3 - Дифрактограммы электролита (излучение $\text{CuK}\alpha$): исходный - синий; после выдержки на воздухе при 500°C - зеленый; при 650°C - коричневый; черные штрихи – NaCaAlF_6 , красные штрихи – $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$



Это подтверждается тем, что концентрации фаз, рассчитанные по указанным уравнениям, совпадают с данными КРФА (по RIR с уточненными корундовыми числами фаз) с точностью около 2% отн. После получасовой выдержки при 650°C часть $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ превращается обратно в NaCaAlF_6 . Очевидно, что фазовые превращения в этом случае должны происходить за счет реакций, обратных (3.3) и (3.2) для сохранения материального баланса. Тем не менее, по интенсивностям линий фаз на рисунке видно, что обратный переход $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ в NaCaAlF_6 был неполным – концентрация NaCaAlF_6 значительно ниже, чем в исходном образце. При этом хиолит вернулся почти к исходной концентрации. Это объясняется, видимо, тем, что переход $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ в NaCaAlF_6 в обратной реакции (3.2) более

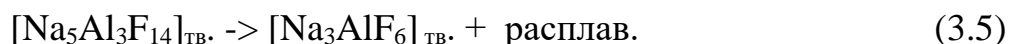
медленный, и часть тетрафторалюмината натрия, образующегося в обратной реакции (3.3), распадается на криолит и легкоиспаряющийся фторид алюминия:



Это сопровождается и соответствующими изменениями интенсивности линий криолита (рисунок 3.2).

Таким образом, существование в образцах электролита одновременно двух кальциевых криолитов является следствием неравновесного процесса охлаждения, при котором NaCaAlF_6 не полностью переходит в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ и сохраняется при низких температурах в метастабильном состоянии в полуаморфной форме. Этот эффект усугубляется тем, что на заводах для отбора проб используются малые конусные изложницы с крышкой, вмещающие всего около 40 г. электролита. Малая масса пробы способствует неравновесной кристаллизации, а конусная форма изложницы - усилению эффекта ликвации. [79-80]

Эффект ликвации в охлажденных пробах электролита был изучен в ВАМИ [81]. Появление эффекта и связанная с ним неравномерность кристаллизации хиолита, криолита и перитектики объяснено двумя причинами. Во-первых, хиолит является неконгруэнтно плавящимся веществом, которое в процессе плавления разлагается по реакции:



Процесс идет в обратном направлении при кристаллизации. Во вторых, высокая скорость кристаллизации хиолита дает возможность преимущественного роста друзам этого вещества из центров его кристаллизации, которые образуются в быстро охлаждающейся периферийной части пробы в изложнице. [82, 83]

С середины 90-х годов на заводах применяют малые конусные изложницы, в которых проба кристаллизуется от периферии к центру и от нижней конусной части вверх. Во внутренней части еще остается расплав, когда в конусной и внешней части появляются кристаллы хиолита и криолита, и расплав взаимодействует с криолитом. Вследствие этого образуется дополнительное

количество хиолита. Поэтому верхняя и центральная часть пробы обогащаются NaF и обедняются AlF_3 , то есть имеют относительно большее КО. Проявление этого эффекта на рентгенограммах представлено на рисунке 3.4, где сопоставлены рентгенограммы нижней и верхней частей одной пробы. [84]

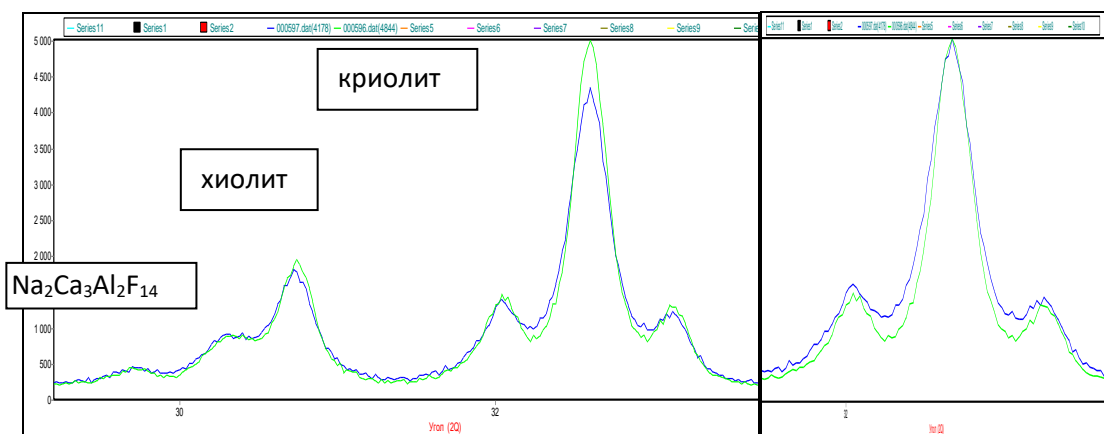


Рисунок 3.4 - Рентгенограммы пробы электролита (ванна № 2618) зеленая - верхняя часть пробы (КО=2,47), синяя - нижняя часть (КО=2,41): слева - увеличение абсолютной интенсивности линии криолита верхней части пробы, справа - уширение линии криолита нижней части пробы (линии приведены)

Интенсивность линии хиолита по отношению к линии криолита, и, соответственно, и его измеренное содержание, указывают на увеличение КО в нижней части пробы выше на 0,06. Так как масса всей пробы около 40 г., а масса прессованной «таблетки» для рентгенодифракционного анализа – на порядок меньше, то, очевидно, требуется очень тщательная гомогенизация всего материала пробы.

Неравновесная кристаллизация в процессе быстрого охлаждения проб влияет также и на измерение криолита. Известно, что криолит имеет 2 формы: низкотемпературную (моноклинный $\alpha-Na_3AlF_6$, ниже $600^\circ C$) и высокотемпературную (орторомбический $\beta-Na_3AlF_6$, выше $600^\circ C$) с разными параметрами решетки ($\alpha-Na_3AlF_6$: $a=5,4024(2) \text{ \AA}$, $b=5,5959(2) \text{ \AA}$, $c=7,7564(3) \text{ \AA}$, $\beta=90,278(1)$; $\beta-Na_3AlF_6$: $a=5,6323(2) \text{ \AA}$, $b=5,62600(2) \text{ \AA}$, $c=7,9580(3) \text{ \AA}$).

Эти формы отличаются также ориентацией вертикальной оси октаэдра $[AlF_6]$ относительно оси C ячейки (рисунок 3.5). [85]

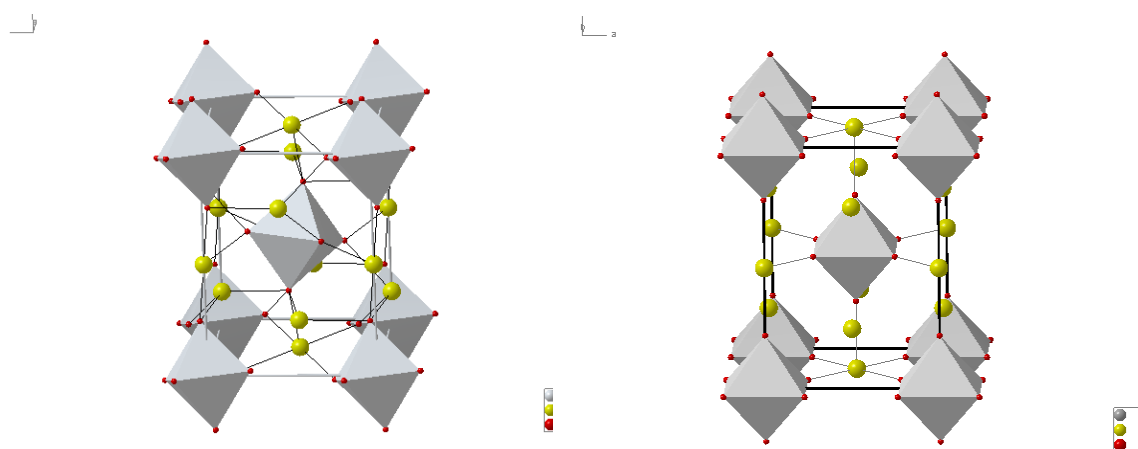


Рисунок 3.5 - Кристаллические структуры α - и β - Na_3AlF_6

Неполное завершение структурного перехода криолита (разворот октаэдров) к низкотемпературной модификации приводит к искажению интенсивности его линий. Структурные искажения криолита сопровождаются и микроструктурными эффектами при быстрой кристаллизации проб, что может приводить не только к заметному изменению интенсивности максимума линии криолита, но и ширины его рентгеновских дифракционных линий с соответствующим изменением их амплитудных интенсивностей. Очевидно, что для методик, в которых измеряется амплитудная интенсивность его линий, последнее особенно критично. Все перечисленные особенности неравновесной кристаллизации криолита потенциально могут приводить к ошибке анализа КО до 0,02-0,03 ед.КО.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что процедура пробоотбора существенно влияет на точность измерения КО. Однако, процедура пробоотбора в конусные изложницы удобна, технологична, в некоторой степени стандартизирована и регламентирована стандартом предприятия, поэтому заводы не расположены к ее изменению.

Из вышесказанного можно сделать следующие **выводы**.

Во-первых, необходимо строго соблюдать регламенты пробоотбора и пробоподготовки. Особенно, предварительного прогрева изложниц (на корке ванн), полного их заполнения расплавом электролита и охлаждения непосредственно в изложницах, перемола и тщательной гомогенизации всей массы пробы в оптимизированных идентичных режимах. Все это весьма существенно влияет на точность анализа, но далеко не всегда должным образом соблюдается на заводах.

Во-вторых, вышеописанные факторы следует учесть в методиках автоматического анализа КО для повышения точности его определения. В работе предлагается сделать это с использованием ОСО следующим образом.

1) Разработать способ уточнения концентрации NaCaAlF_6 по данным флуоресцентного анализа CaF_2 .

2) Разработать способ уточнения концентрации магниевых фаз по данным флуоресцентного анализа MgF_2 .

3) Ввести поправку на массовые коэффициенты поглощения μ^* рентгеновского излучения в образцах электролита по данным РСА кальция.

4) Использовать интегральную интенсивность (площадь) аналитической линии криолита вместо амплитудной и, соответственно, способ ее точного автоматического измерения.

3.1.3 Способ определения магний- содержащих фаз по данным РСФА

В области КО ниже 2,6 ед.КО магний, как правило, кристаллизуется в форме веберита, выше 2,8 ед.КО – в форме нейборита. В промежуточной области – в обеих фазах. Как отмечено выше, аналитические линии этих фаз перекрыты хвостами линий хиолита и криолита. Это не позволяет выполнять их достаточно точную регистрацию в автоматических методиках, особенно, при низких содержаниях магния. Вместе с тем, легко рассчитать, что перераспределение всего 0,25% масс. Mg между веберитом и нейборитом в пробах электролита с КО 2,7-2,8 ед.КО приводит к изменению КО на ~ 0,03 ед.КО. В пробах без нейборита с более низким КО неучет или ошибка анализа концентрации веберита на 2,5%,

эквивалентные изменению содержания Mg на ~ 0,25%, приводят к изменению КО на ~ 0,015ед.КО. Это показывает необходимость учета Mg и при анализе КО в «безмагниевого» электролитах, где примерно такое количество магния накапливается в электролите из глинозема и переходит во фторидные фазы (например, в ОСО с идентификатором «К» – КрА3).

На рисунке 3.6 представлена регрессионная зависимость долевого распределения веберита и нейборита: $Y_{web} = C_{web} / (C_{web} + C_{neib})$ и $Y_{neib} = C_{neib} / (C_{web} + C_{neib})$, в зависимости от КО в интервале 2,65 – 2,85 ед.КО, построенная по образцам ОСО. Зависимость квадратичная, стандартное отклонение всего 0,02 %. Наличие столь четкой зависимости позволяет вообще не анализировать фазы веберита и нейборита, а вычислять их из данных флуоресцентного анализа с помощью приведенных на рисунке регрессионных уравнений по формулам:

$$C_{web} = Y_{web}(KO) \times C(MgF_2) / 0,2705 \quad (3.6)$$

$$C_{neib} = Y_{neib}(KO) \times C(MgF_2) / 0,5973 \quad (3.7)$$

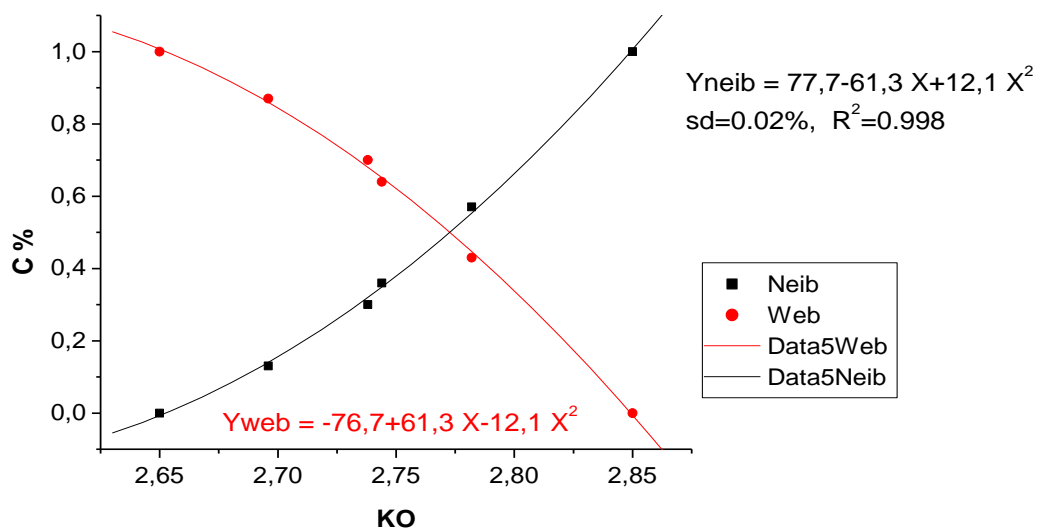


Рисунок 3.6 - Регрессионная зависимость долевого распределения веберита и нейборита от КО в образцах ОСО

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

$$C_{web} = Y_{web}(KO) * C(MgF_2) / 0,2705$$

$$C_{neib} = Y_{neib}(KO) * C(MgF_2) / 0,5973$$

- в интервале КО 2,65 – 2,85 ед.КО;

$$C_{neib} = C(MgF_2) / 0,5973, C_{web} = 0 - \text{при } KO > 2,85; \quad (3.8)$$

$$C_{web} = C(MgF_2) / 0,2705, C_{neib} = 0 - \text{при } KO < 2,65; \quad (3.9)$$

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

Область действия этих зависимостей ограничена концентрацией фторида магния до 3% масс., что обусловлено содержанием MgF_2 в использованных образцах ОСО и удовлетворяет современному составу промышленных электролитов. В случае же использования электролитов с большими добавками MgF_2 линии магниевых фаз уже достаточно хорошо регистрируются и их концентрации могут быть определены по градуировочным графикам фаз (либо следует уточнить зависимости их долевого распределения в расширенном интервале концентраций).

3.1.4 Способ определения кальций-содержащих фаз по данным РСФА

В области КО выше 3,0 кальций кристаллизуется только в форме флюорита. В области КО от 2,4 до 3,0 флюорит кристаллизуется совместно с кальциевыми криолитами. Можно рассчитать, что в пробах электролита с КО около 2,5 перераспределение 1% масс. кальция между кальциевыми криолитами $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ и $NaCaAlF_6$ приводит к изменению КО при расчете из фазовых концентраций на 0,03 ед.КО. Ошибка анализа концентрации полуморфной фазы $NaCaAlF_6$ на 2% масс. приводит к такому же изменению КО. Это показывает необходимость тщательного анализа обеих фаз кальциевого криолита.

На рисунке 3.7 представлена зависимость долевого распределения кальциевых криолитов 1 и 2 в образцах ОСО в зависимости от КО.

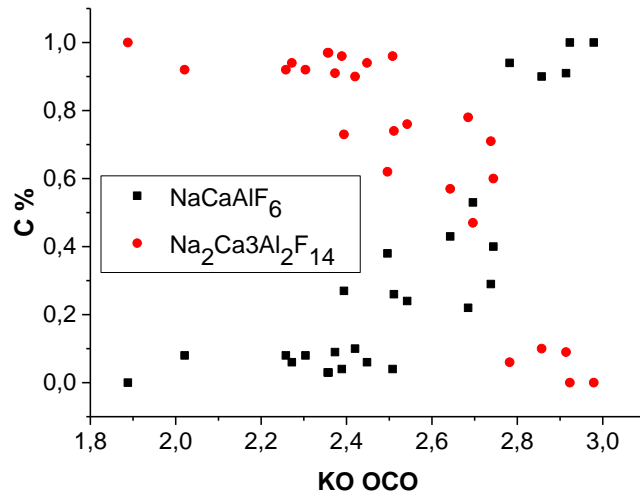


Рисунок 3.7 - Зависимость долевого распределения фаз кальциевого криолита от КО в ОСО

Можно отметить очевидное наличие корреляций их содержаний от КО, однако четких зависимостей, подобных обнаруженным для магниевых фаз, здесь нет. По-видимому, это связано с вышеотмеченными факторами кристаллизации метастабильного кальциевого криолита №1.

Наличие ОСО с известным фазовым составом позволяет создавать достаточно точные градуировочные графики основных фаз, в т.ч. флюорита (CaF_2) и кальциевого криолита №2 ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$), имеющих «чистые» неперекрываемые аналитические линии.

Это позволяет вычислять концентрацию кальциевого криолита №1 в градуировочных методах анализа КО по «остаточному» кальцию, не связанному с двумя упомянутыми фазами, согласно стехиометрии формулы NaCaAlF_6 :

$$Ca_{\text{ост}} = Ca^{\text{PCФА}} - Ca(\text{CaF}_2) - Ca(\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14})$$

$$C(\text{NaCaAlF}_6) = Ca_{\text{ост}} / 0,1964 \quad (3.10)$$

где $Ca(\text{PCФА})$ – данные флуоресцентного анализа Ca;

$Ca(\text{CaF}_2)$ – содержание кальция во флюорите;

$Ca(\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14})$ – содержание кальция кальциевом криолите №2.

3.1.5 Способ учета массовых коэффициентов поглощения по данным РСФА кальция

Массовый коэффициент поглощения i -й пробы вычисляется через массовые коэффициенты поглощения μ^*_j фаз-компонентов пробы:

$$\mu^*_i = \sum_j^n \mu^*_j C_{ij}, \quad (3.11)$$

Массовые коэффициенты поглощения μ^*_j фаз-компонентов можно вычислить из элементного состава:

$$\mu^*_j = \sum_k^m \mu^*_k C_{jk}, \quad (3.12)$$

где C_{jk} – массовая доля элемента k в фазе j , μ^*_k – массовый коэффициент поглощения k -го элемента фазы j .

Массовые коэффициенты поглощения компонентов электролита приведены в таблице 3.2. У фторида кальция он выше примерно в 3,6 раза относительно остальных фторидных компонентов. Вариации содержания кальция в различных образцах заметно влияют на массовые коэффициенты поглощения образцов и, следовательно, на абсолютные интенсивности их дифракционных линий.

Таблица 3.2 - Массовые коэффициенты поглощения компонентов электролита (Cu_{Ka} – излучение)

Компонент	CaF ₂	AlF ₃	NaF	MgF ₂	Al ₂ O ₃
μ^*_j	91,14	24,99	23,90	25,06	31,14

Массовые коэффициенты поглощения нужно учитывать для построения более точных градуировочных графиков фаз, т.к., например, в наборе ОСО электролита они варьируются до 12% отн. из-за разного содержания CaF₂, как показано на рисунке 3.8.

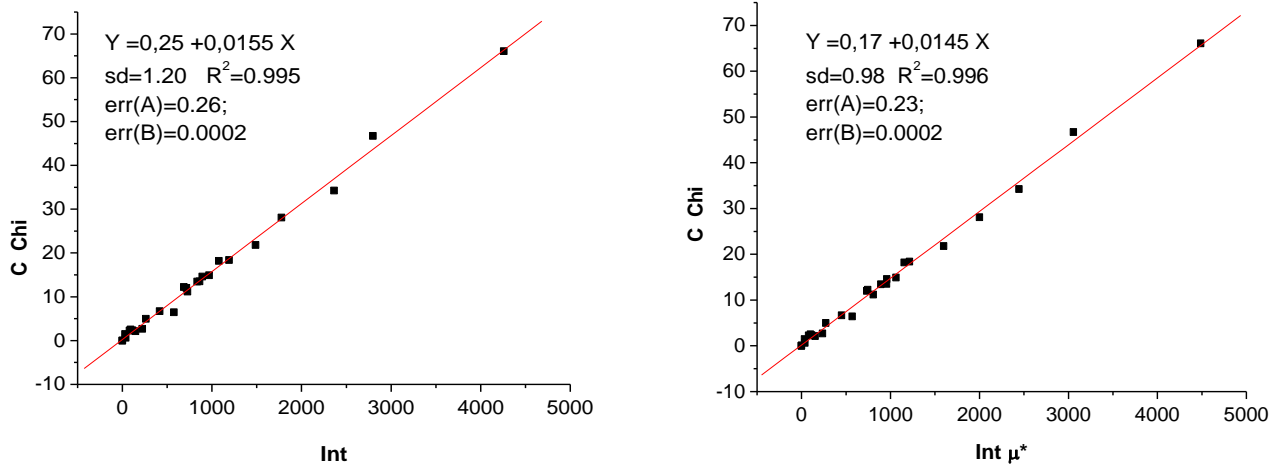


Рисунок 3.8 - Градуировочные графики концентрации хиолита (C Chi) от его интенсивности (Int): слева без поправки, а справа с поправкой на массовый коэффициент поглощения образца (μ^*); sd – стандартное отклонение

Рисунок 3.7 демонстрирует регрессионные градуировочные графики концентрации хиолита в ОСО, где она варьируется в широких пределах, от интенсивности его аналитической дифракционной линии: слева без поправки, а справа с поправкой на массовый коэффициент поглощения образцом. Введение поправки на массовый коэффициент поглощения образца снизило стандартное отклонение sd на $\sim 20\%$ отн. (с 1,20% до 0,98 %масс). Поправки на массовые коэффициенты поглощения образцов аналогично улучшают точность градуировок и других фаз.

Следует отметить, что на вычисление КО из измерения концентраций фаз по их градуировочным графикам массовый коэффициент поглощения проб (а также мониторинг коэффициент учета дрейфа прибора) не влияют, т.к. они сокращаются в формуле КО. Однако, систематические ошибки градуировки фаз $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ и CaF_2 будут вносить ошибки в результат вычисления концентрации NaCaAlF_6 по формуле (3.10) и, следовательно, в КО. Это заметная ошибка, так как, например, при КО около 2,5 и концентрации $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ примерно на 15 % масс. (7,2% CaF_2) ее изменение на 5% относительных приведет к искажению результата анализа КО на величину около 0,01.

Это еще одна причина необходимости введения поправок на массовый коэффициент поглощения образцов. Очевидно, при использовании градуировочных графиков фаз с поправкой на массовые коэффициенты поглощения необходимо вносить аналогичные поправки и в интенсивность анализируемых проб. Таким образом, нужен способ расчета массовых коэффициентов поглощения проб электролита по данным флуоресцентного анализа кальция.

Для этой цели предложен следующий способ приближенного вычисления массового коэффициента поглощения проб электролита, основанный на том, что массовые коэффициенты поглощения компонентов электролита, кроме фторида кальция, примерно одинаковы. Из таблицы 3.2 с использованием формул расчета μ^* (3.11-3.12) и КО (3.1) легко рассчитать, что для типичной пробы с КО 2,5, 1-2 % MgF_2 и 3% Al_2O_3 , но без CaF_2 , массовый коэффициент поглощения пробы составит 24,6. Наибольший массовый коэффициент поглощения здесь имеет глинозем, но его вариации в пробах не превышают +/- 2% масс., что соответствует μ^* пробы 24,6 +/- 0,15, то есть вариация μ^* не превосходит +/- 0,6 % отн. С учетом же вариаций КО в технологической области это составит не более +/- 1 % отн. Отметим, что при фиксированном составе прочих компонент эквивалентная вариация μ^* пробы на +/- 1 % отн. достигается и при вариации CaF_2 на +/- 0,38 % масс. Поскольку среднее значение погрешности аттестации $\Delta CaF_{2(P=0,95)}$ образцов ОСО 0,23% масс, она не будет вносить каких-либо значимых погрешностей в значения массовых коэффициентов поглощения ОСО.

Пренебрегая этой погрешностью получаем следующую формулу для приближенного вычисления массовых коэффициентов поглощения проб, нормированных (для удобства контроля) на μ^* пробы без кальциевого электролита (т.е. так, что для него $\mu^*=1$):

$$\mu_i^* = [91,14 \times CaF_2^{PCFA} + 24,6 \times (100 - CaF_2^{PCFA})] / (100 \times 24,6), \quad (3.13)$$

где CaF_2^{PCFA} – концентрация фторида кальция в пробе, определенная методом рентгенофлуоресцентного анализа. [86-87]

3.1.6 Измерение интегральной интенсивности линии криолита

Построение точных калибровочных графиков криолита оказывается более сложным, чем для других фаз. Причиной является вариации ширины линий криолита. Увеличение ширины линий сопровождается снижением их высоты, поэтому при измерении линий криолита в положении максимума теряется точность калибровочных графиков. Это иллюстрирует рисунок 3.9, показывающий сравнение ширины пары основных линий криолита, расположенных на $2\theta=22,86^\circ$ (слева) и $2\theta=32,55^\circ$ (справа), приведенных к общим максимумам для сравнения их ширины, для нескольких образцов электролита с четырех алюминиевых заводов.

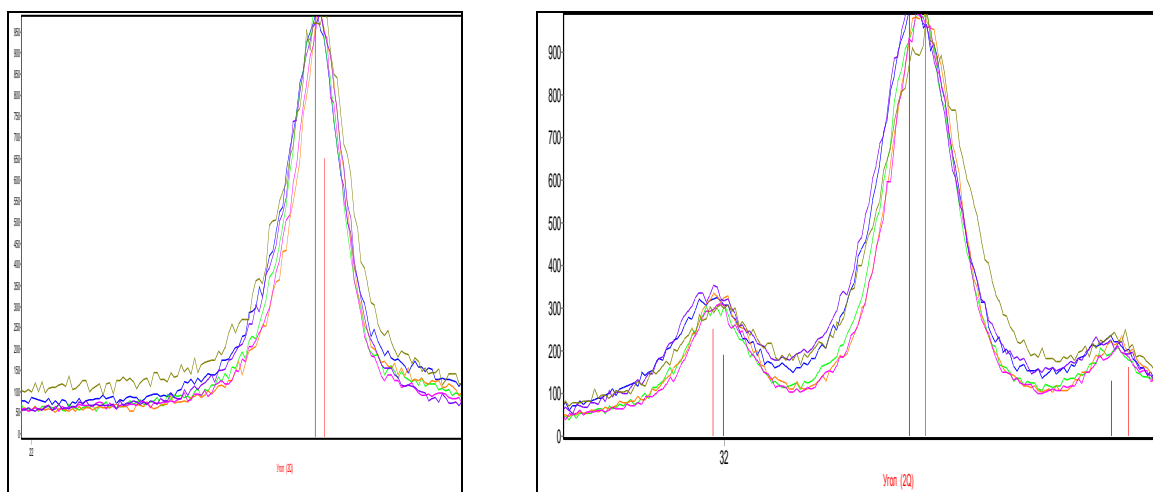


Рисунок 3.9 - Сравнение ширины основных линий криолита у образцов с 4-х заводов:

слева - на $2\theta=22.86^\circ$; справа - на $2\theta=32.54^\circ$; красные штрихи – эталонные линии криолита;

ОАО БрАЗ: Б1918 - синяя, Б1718 – зеленая; ОАО КрАЗ: К2017 - коричневая, К2058 – розовая; ОАО САЗ: С2102 - фиолетовая, ОАО НкАЗ: Н1280 – бежевая

Можно отметить, что вариации ширины линий криолита составляют примерно 25%. Известно, что рентгеновские линии уширяются при уменьшении

размера кристаллитов ниже 0,1-0,15 мкм., и при возникновении заметных микродеформаций кристаллической решетки. Здесь должен действовать, преимущественно, последний фактор, так как линии других фаз не уширяются, а недосформированная структура низкотемпературной формы криолита должна быть чувствительна к напряжениям решетки. Уширения линий могут быть связаны как с размолом, так и с кристаллизацией проб. Наиболее узкие линии наблюдаются для проб ОАО «КрАЗ». На рисунке 3.10 показано сравнение ширины линий криолита на $2\theta=32,55^\circ$ для нескольких его образцов. Вариации ширины линий здесь примерно вдвое меньше.

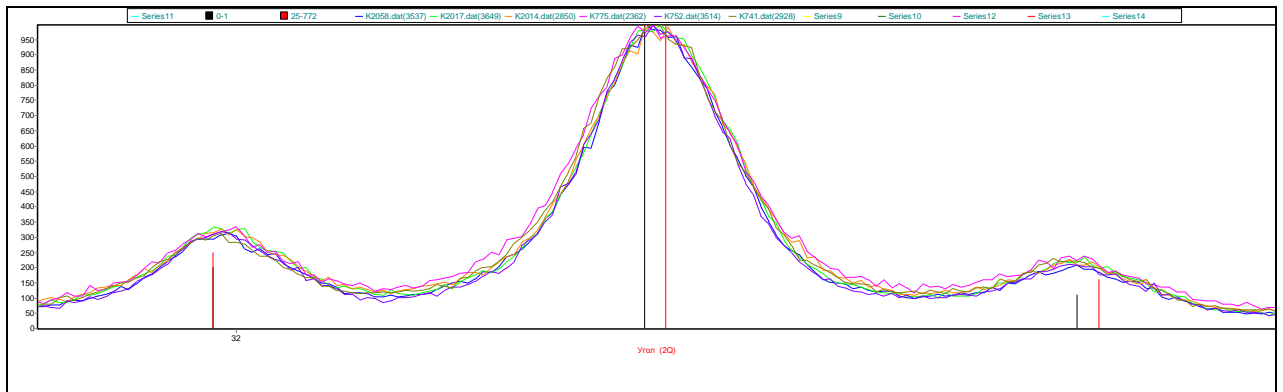


Рисунок 3.10 - Сравнение ширины основных линий криолита $2\theta=32,55^\circ$ у образцов ОАО КрАЗ; красные штрихи – эталонные линии криолита

В принципе, одной из причин уширения может быть зависимость кристаллизации криолита от КО проб. Рисунок 3.11 показывает зависимость ширины линий криолита на $2\theta=32,55^\circ$ (измеренная на половине высоты) от КО для комплекта образцов ОСО, имеющих разные КО и отобранных, как отмечено выше, на четырех заводах.

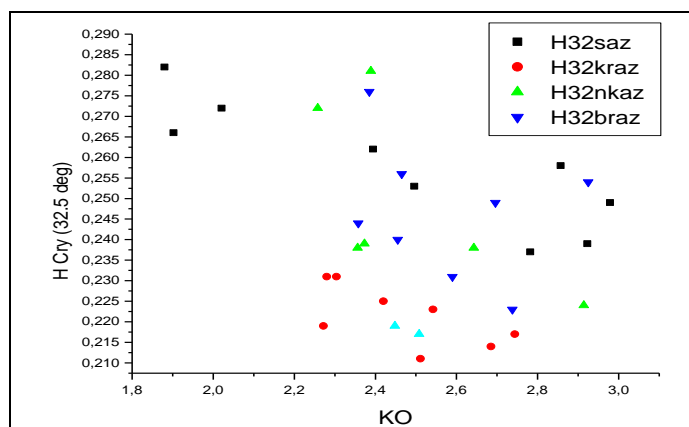


Рисунок 3.11 - Зависимость полуширин линий криолита от КО для образцов ОСО от 4-х заводов (обозначения вверху справа)

Образцы от каждого завода выделены своим цветом. Имеет место невыраженная тенденция уменьшения ширины от КО, однако четких корреляций не наблюдается. Можно отметить, что для отдельных заводов вариации ширины линий составляют ~ от 10 до 20%. В целом, в пробах КрАЗа наиболее узкие линии, САЗа – наиболее широкие, наибольший разброс внутри завода имеют линии проб НкАЗа. Размол проб выполняется на автоматических линиях пробоподготовки и на каждом заводе режимы размола стабилизированы. Однако, эти режимы подобраны на заводах к типу измерительного оборудования. Так на КрАЗе используются дифрактометры с рентгенофлуоресцентным кальциевым каналом, а на других заводах – рентгенофлуоресцентные спектрометры с дифракционным каналом, выполняющие измерения в вакуумированных камерах. Для последних требуется более мелкий размол и сильная запрессовка для предотвращения «вспучивания» проб в вакууме. Следует отметить, что при медленном охлаждении проб и их ручном истирании, и запрессовке в кюветы уширения и смещения линий криолита относительно эталона, отмеченные на вышеприведенных рисунках, отсутствуют.

При исследовании факторов точности анализа КО была изучена также степень текстурируемости основных фаз в пробах электролита при пробоподготовке. Наибольшая, хотя и умеренная текстурируемость (изменение интенсивности аналитических линий менее 10% отн.) отмечена у криолита,

особенно, при высоких нагрузках при прессовании в кюветы. Однако при использовании на заводах способа «тыльной» запрессовки пробы в кольца влияние текстуры на анализ КО пренебрежительно мало. [88]

В итоге, можно сделать следующие **выводы**.

1) Вклад в уширение дифракционных линий криолита создают оба фактора: чрезмерный размол и слишком быстрая неравновесная кристаллизация проб, при которой не успевает полностью стабилизироваться низкотемпературная фаза криолита. Расчет показывает, что вариации ширины линий криолита при использовании амплитудных интенсивностей могут приводить к ошибкам анализа КО до $\sim 0,03$ ед.КО. Поэтому, вместо них нужно использовать интегральные интенсивности (площадь линий).

2) Как правило, в различных методиках при анализе состава электролита используется наиболее интенсивная линия криолита на $2\theta=32,55^\circ$, которая перекрыта с боков двумя другими дифракционными пиками криолита («трезубец» на рисунке 3.6 справа). Это затрудняет точное автоматическое измерение интегральной интенсивности максимальной линии. Поэтому в качестве аналитической предлагается использовать более слабую одиночную линию криолита на $2\theta=22,86^\circ$. (рисунок 3.6 слева).

3.2 Метод бесстандартного группового рентгенофазового анализа - ссылочных интенсивностей

Как отмечено выше, для технологического контроля КО сейчас используются автоматические градуировочные методы рентгенофазового анализа на базе стандартных образцов электролита, производство которых, однако, весьма сложно. По этой причине внимание исследователей привлекает возможность применения для этой цели бесстандартных методов КРФА, в частности, КРФА по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Проблемой метода Ритвельда является интерактивность, в силу которой попытки его автоматизации пока не обеспечивают либо нужной точности, либо оперативности анализа КО [88].

Другим подходящим и наиболее автоматичным бесстандартным методом КРФА является метод ссылочных интенсивностей (Reference Intensity Ratio - RIR) [89], называемый также методом «корундовых чисел фаз». Его проблемой является то, что для одних и тех же фаз в различных материалах корундовые числа могут существенно отличаться из-за особенностей их реальной структуры, в силу чего метод RIR считается полуколичественным. Менее известным подходом к бесстандартному КРФА являются варианты группового анализа [90-92], основанные на анализе перераспределения интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз в группе образцов одного качественного, но существенно разного количественного фазового состава. Последнее требование может быть ослаблено при введении в систему уравнений МНК данных о количественном элементном составе образцов [93], которые являются, как правило, доступными, например, из данных рентгенофлуоресцентного анализа. В данном разделе описывается разработка нового варианта группового КРФА, предназначенного для уточнения корундовых чисел фаз по группе рентгенограмм образцов и данным об их количественном элементном составе, возможно, известном только частично (например, состав металлов, хорошо анализируемых рентгенофлуоресцентным методом). После чего, собственно, КРФА этих или однотипных образцов выполняется по RIR.

3.2.1 Описание метода группового КРФА - ссылочных интенсивностей

Основное уравнение КРФА [94] для группы однотипных образцов можно переписать в виде:

$$C_{ij} = I_{ij} \cdot \mu^*_i \cdot L_j \quad (3.14)$$

где C_{ij} – концентрация фазы j в образце i ,

$i=1 \dots m, j=1 \dots n$,

L_j – константа (калибровочный коэффициент) для фазы j ,

μ^*_i – массовый абсорбционный коэффициент i -го образца:

$$\mu^*_i = \sum_j^n \mu^*_j C_{ij}, \quad \text{где} \quad \mu^*_j = \sum_k^t \mu^*_k C_{kj}, \quad (3.15)$$

где μ^*_j и μ^*_k - массовые абсорбционные коэффициенты фазы j и элемента k ,
 C_{kj} - концентрация химического элемента k в фазе j , $k=1 \dots t$.

Из уравнений (3.14) – (3.15) и условия баланса фазового состава в отсутствие аморфных фаз следуют базовая система уравнений итерационного группового КРФА [93]:

$$\begin{cases} \sum_j^n [(P_{kj} - E_{ik}) \cdot I_{ij}] \cdot L_j = 0 \\ \sum_j^n [\mu_j \cdot I_{ij}] \cdot L_j = 1 \end{cases} \quad (3.16)$$

где E_{ik} – концентрация элемента k в образце i ,

P_{kj} – массовая доля элемента k в фазе j ,

и выражение для вычисления массового абсорбционного коэффициента образца:

$$\mu^*_i = \left(\sum_j^n I_{ij} \cdot L_j \right)^{-1} \quad (3.17)$$

В общем случае число уравнений системы равно $m(t+1)$, а число неизвестных L_j равно n . При отсутствии данных о количественном элементном составе ($t=0$) первые уравнения системы (3.16) исчезают, а число уравнений становится равным m . В результате решения (3.16) и вычисления (3.17) фазовые концентрации можно рассчитать по (3.14). Из выражения (3.14) и определения корундового числа следует, что корундовое число K_j может быть определено через калибровочные коэффициенты L_j фазы j и корунда L_{cor} :

$$K_j = L_{cor} / L_j$$

(3.18)

Систему (3.16) с помощью (3.18) можно преобразовать в виде:

$$\begin{cases} \sum_j^n [(P_{kj} - E_{ik}) \cdot I_{ij}] / K_j = 0 \\ \sum_j^n [\mu_j \cdot I_{ij}] / K_j = B = 1/L_{cor} \end{cases} \quad (3.19)$$

где неизвестными будут являться корундовые числа и константа $B=1/L_{cor}$. Система (3.19) может быть решена итерационно следующим образом.

Пусть для части n_0 фаз анализируемой группы образцов корундовые числа $K_j^{БД}$ из БД являются точными ($n_0 \geq 0$), а для остальной части ($n-n_0$) – приближенными. Тогда систему (3.19) можно представить в виде:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{n-n_0} [(P_{kj} - E_{ik}) \cdot I_{ij}] A_j^S = -BE_{ik} \\ \sum_{j=1}^{n-n_0} [\mu_j^* \cdot I_{ij}] A_j^S = B^{S-1} - BM_i \end{cases} \quad (3.20)$$

где на нулевой итерации $S=0$ обратные корундовые числа $A_j^0=1/K_j$ берутся из БД или устанавливаются равными 1, а константа B на итерации $S-1$ определяется в результате усреднения левых частей последних m уравнений из (3.20):

$$B^{S-1} = \sum_i^m \left\{ \sum_{j=1}^{n-n_0} [\mu_j^* \cdot I_{ij}] A_j^{S-1} + BM_i \right\} / m, \quad 0 \leq n_0 < n,$$

$$BE_{ik} = \sum_{j=n-n_0+1}^n [(P_{kj} - E_{ik}) \cdot I_{ij}] A_j^0, \quad BM_i = \sum_{j=n-n_0+1}^n [\mu_j^* \cdot I_{ij}] A_j^0.$$

На каждой итерации S система (3.20) решается путем минимизации по МНК функционала:

$$\Phi(\bar{A}^S) = \sum_i^m \left[\sum_j^{n-n_0} \mu_j^* I_{ij} \cdot A_j^S - B^{S-1} + BM_i \right]^2 + \beta \sum_i^m \sum_k^t \left[\sum_j^{n-n_0} (P_{kj} - E_{ik}) I_{ij} \cdot A_j^S + BE_{ik} \right]^2;$$

$$\frac{\partial \Phi(\bar{A}^S)}{\partial A_l^S} = 0, \quad l = 1 \dots n - n_0; \quad (3.21)$$

где весовой параметр β регулирует вклад в (3.21) данных об элементном составе.

В результате итерационного решения системы уравнений МНК (3.21) концентрации фаз определяются в соответствии с нормализованным вариантом метода RIR:

$$C_{ij} = (I_{ij}A_j) / \left(\sum_{l=1}^m I_{il}A_l \right), \quad (3.22)$$

откуда корундовые числа $K_j = 1/A_j$.

Из (3.22) следует, что пропорциональное изменение корундовых чисел не влияет на величины C_{ij} , поэтому одно из них (наиболее достоверное) можно брать из БД и фиксировать ($n_0=1$) в правой части уравнений (3.20).

Апробация метода проводилась на дифракционных данных 3-х фазных смесей минералов (флюорит CaF_2 , цинкит ZnO , корунд Al_2O_3), приготовленных для Round Robin по КРФА [95], и являющихся сейчас, по сути, эталонными данными для тестирования КРФА. Фазовый состав по результатам приготовления образцов, стандартное отклонение данных КРФА, полученных в 48 лабораториях мира [95], а также фазовый состав, определенный организаторами методом рентгенофлуоресцентного анализа, приведены в таблице 3.3.

Очевидно, групповой КРФА всех смесей с использованием данных РСА для металлов, однозначно определяющих фазовый состав, является тривиальным случаем. Поэтому для приближения к реальным задачам первые 3 смеси, облегчающие выполнение группового КРФА за счет наибольшего изменения интенсивности линий фаз в группе смесей, исключены, и использован только элементный состав неметаллов (содержания F и O по данным РСФА таблицы 3.3). В таблицу 3.3 добавлена также средняя квадратическая погрешность (СКП) в расчете на одну фазу, вычисленная нами для оставшихся пяти смесей из данных.

Таблица 3.3 – Состав и данные КРФА смесей минералов CPD1 из Round Robin on QPA

1	2			3			4		
№ смеси в группе CPD1	Истинный состав (% масс.)			Стандартное отклонение КРФА (% масс.)			Состав по данным РСФА (% масс.)		
	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃
a	94,81	4,04	1,15	0,54	0,4	0,37	94,11	4,12	1,22
b	4,33	1,36	94,31	0,37	0,17	0,48	4,32	1,38	94,73
c	1,36	93,59	5,04	0,41	2,22	1,94	1,33	93,15	5,12
d	53,58	32,89	13,53	2,53	2,61	1,67	52,99	32,98	13,8
e	29,62	15,25	55,12	1,89	1,34	2,25	29,39	15,34	55,79
f	17,72	55,22	27,06	1,72	3,59	2,85	17,44	54,88	27,32
g	34,42	34,21	31,37	6,35	5,21	4,5	33,86	34,01	31,7
h	34,69	30,19	35,12	2,4	2,56	2,71	34,26	30,03	35,35
СКП для смесей d - h				3,24			0,36		

В БД содержится около двух десятков эталонных спектров для каждого из минералов, полученных из разных источников и имеющих заметно различающиеся (более 10%) корундовые числа, что создает неопределенность при их выборе для КРФА. В качестве исходных приближений были взяты единичные корундовые числа фаз, корундовое число корунда, равное 1, фиксировалось ($n_0=1$). Для анализа использовались интегральные интенсивности максимальных линий фаз. Расчеты выполнялись в Mathcad14. Результаты анализа представлены в таблице 3.4, где приведены погрешности измерения фазового состава в смесях (отклонения расчетной концентрации фазы от истинной из второй графы таблицы 3.3). В графе 2 приведены погрешности расчета по методу RIR со средними значениями корундовых чисел из БД. В графе 3 приведены погрешности расчета по вышеописанному групповому методу с заданием значений O и F, вычисленных их данных РСФА (последняя графа таблицы 3.3), а в графе 4 - вариант расчета с заданием значений только для O. В первой строке таблицы 3.4 приведены использованные для вычислений значения числа итераций S и весового параметра β данных элементного анализа, во второй строке - соответствующие корундовые

Таблица 3.4 – Погрешности измерения фазового состава смесей CPD1 при $n_0=1$ (корунд) при единичных исходных значениях корундовых чисел (% масс.)

№ смеси в группе CPD1	КРФА+RIR без данных РСФА при $S_{\text{оптим.}} = 430$, $\beta = 0$			КРФА+RIR с данными РСФА по O и F при $S_{\text{оптим.}} = 430$, $\beta_{\text{оптим.}} = 4$			КРФА+RIR с данными РСФА по O при $S_{\text{оптим.}} = 430$, $\beta_{\text{оптим.}} = 25$		
	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃
корундовые числа	3,25	5,12	1,00	3,37	4,77	1,00	3,39	4,81	1,00
d	1,96	-2,04	0,08	-0,20	0,15	0,05	-0,13	0,01	0,12
e	0,90	-1,09	0,20	-0,19	-0,03	0,24	-0,23	-0,13	0,37
f	1,29	-2,00	0,71	0,03	0,13	-0,16	0,06	-0,05	-0,01
g	1,50	-1,86	0,36	-0,18	0,15	0,03	-0,16	-0,01	0,16
h	1,94	-2,00	0,06	0,35	-0,15	-0,20	0,36	-0,3	-0,05
СКП	1,41			0,17			0,19		

числа, в нижней строке - СКП измерений в расчете на одну фазу. Важным вопросом применения разработанного метода КРФА является способ выбора оптимальных значений числа итераций и весового параметра β . Одним из вариантов может являться интерактивный подбор с оценкой соответствия расчетного элементного состава, вычисленного из фазовых концентраций, с данными элементного анализа. Однако, более рациональным является графический контроль, выполняемый следующим образом. На рисунке 3.12 представлены зависимости СКП для вычисленных значений элементного состава неметаллов (СКПэ) и расчетного фазового состава (СКПф) от количества итераций для различных значений параметра β , полученные при вычислениях, указанных в графе 3 таблицы 3.4. Все графики резко понижаются с ростом числа итераций до некоторого минимума и, затем, после небольшого роста, стабилизируются.

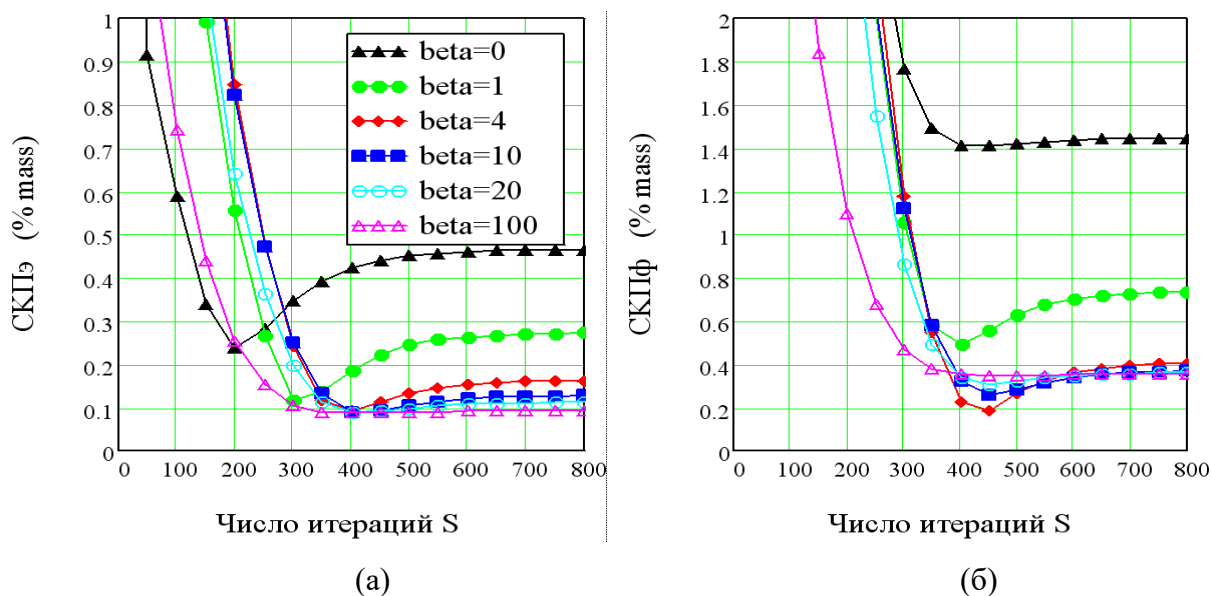


Рисунок 3.12 – Зависимость СКП при анализе группы из пяти смесей CPD1 от количества итераций для различных значений параметра β (beta): а – для расчетного элементного состава относительно истинного (на элемент); б - для расчетного фазового состава неметаллов относительно данных PCA (на фазу)

При увеличении параметра β глубина минимумов уменьшается. При оптимальном значении $\beta=4$ минимумы на обоих графиках соответствуют числу итераций $S \sim 430$. При этом минимум СКПЭ для $\beta=4$ достигает линии минимума в области стабилизации СКПЭ для больших β (в данном случае для $\beta \sim 100$).

Очевидный интерес представляет оценка точности КРФА по методу RIR с использованием рассчитанных корундовых чисел, полученная на независимых смесях. В качестве таковых взяты первые три образца CPD1, неиспользованные в групповом анализе, и две отдельные смеси CPD2 и CPD3 из Round Robin по КРФА [96], имеющие в составе по одной дополнительной фазе (брусит и аморфный кремнезем) и отснятые в других условиях (на другом дифрактометре). Поскольку корундовые числа дополнительных фаз не уточнялись, фазовые концентрации рассчитывались только для флюорита, цинкита и корунда, и нормировались по балансу с учетом истинной концентрации дополнительной фазы. В таблице 3.5 представлены результаты КРФА независимых смесей CPD по

методу RIR с использованием уточненных корундовых чисел, представленных в таблице 3.4.

Таблица 3.5 – Погрешности измерения фазового состава независимых смесей CPD при КРФА по методу RIR с уточненными корундовыми числами

№ смеси в группе	КРФА по RIR с уточненными корундовыми числами, отклонение (% масс.)			Истинная концентрация дополнительной фазы (% масс.)	
	CaF ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Mg(OH) ₂	аморфный SiO ₂
корундовые числа	3,37	4,77	1,00	-	-
CPD1-a	0,00	-0,06	0,06	-	-
CPD1-b	0,02	0,14	-0,15	-	-
CPD1-c	0,10	-0,24	0,15	-	-
CPD2	-0,28	-0,08	0,35	36,26	-
CPD3	-0,03	-0,07	0,10	-	29,47
СКП	0,16			-	-

Таким образом, уточненные корундовые числа обеспечили высокую точность КРФА по RIR и при анализе 5 независимых смесей. Заметим, что данные элементного состава при этом не используются. Более полно результаты разработки и апробации описаны в работах [97-102], опубликованных автором в соавторстве с научным руководителем - д-ром физ.-мат. наук Якимовым И.С., канд. техн. наук. Дубининым П.С. и другими исследователями.

В заключение можно отметить, что применение разработанного интегрированного группового метода КРФА - RIR с уточнением корундовых чисел фаз по значениям даже только частичных данных рентгенофлуоресцентного анализа в случае стабильного фазового состава многофазных смесей позволяет получать очень высокую точность их КРФА, характеризуемую СКП 0,16-0,17% масс./фазу, что вдвое выше результатов их фазового анализа разработчиками Round Robin по данным PCA (таблица 3.3).

Это позволяет сделать вывод о том, что совместное использование независимых рентгенодифракционных и рентгеноспектральных данных может

существенно повышать точность анализа по сравнению с их отдельным применением.

3.2.2 Метод группового КРФА - ссылочных интенсивностей для анализа фазового состава и КО электролита

В этом разделе описан вариант метода группового КРФА - ссылочных интенсивностей, предназначенный для анализа фазового состава и КО электролита. Разработанный групповой метод КРФА включает 2 этапа.

Первый этап заключается в итерационном уточнении корундовых чисел фаз по аналитическим дифракционным линиям фаз в группе СО или проб с разным количественным фазовым составом и КРФА этих проб по нормализованному варианту метода RIR. Поскольку описанные в главе 2 отраслевые стандартные образцы (ОСО) получены из проб промышленного электролита 4-х различных алюминиевых заводов, то рассчитанные на их основе корундовые числа будут достаточно универсальными.

Расчеты выполнялись в Mathcad 14, аналогично описанным в предыдущем разделе. Вместо элементного состава ОСО использовался компонентный состав фторидов натрия, алюминия, кальция и магния. При этом, значения фторидов кальция и магния были взяты из паспорта ОСО, значения фторида натрия $C(\text{NaF})$ рассчитаны по значениям натрия из таблицы 2.2 с химическим составом ОСО, а значения фторида алюминия рассчитаны из паспортных значений КО по формуле $C(\text{AlF}_3) = 2C(\text{NaF}) / \text{КО}$. Массовые доли компонентов в фазах электролита приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Массовые доли фторидных компонентов в фазах электролита

Фаза	P(NaF)	P(AlF ₃)	P(CaF ₂)	P(MgF ₂)
Хиолит	0,4545	0,5455	0	0
Криолит	0,6	0,4	0	0
Флюорит	0	0	1	0
Са-криолит №1	0,2058	0,4116	0,3826	0

Продолжение таблицы 3.6

Фаза	P(NaF)	P(AlF ₃)	P(CaF ₂)	P(MgF ₂)
Ca- криолит №2	0,1728	0,3455	0,4817	0
Веберит	0,3647	0,3647	0	0,2705
Нейборит	0,4027	0	0	0,5973
NaF	1	0	0	0

Учитывая сложность измерения точных интенсивностей аналитических линий кальциевого криолита №1 и магниевых фаз в ряде образцов ОСО они были заменены их регрессионными значениями, полученными в результате построения калибровочных графиков этих фаз по ОСО. Концентрации глинозема не учитывались, так как ее значения малы и не влияют на расчет КО.

Оптимальные значения числа итераций S и весового параметра β данных элементного анализа в уточнении корундовых чисел составили, соответственно, 50 и 20. Более высокое значение параметра β по сравнению с предыдущим обусловлено высокой точностью аттестации химического состава при некоторой вышеописанной нестабильности фазового состава в образцах ОСО, созданных из электролита разных заводов. Среднеквадратическая погрешность расчетного фазового состава относительно ОСО составила 0,98 %масс./фазу. Среднеквадратические погрешности расчетного компонентного состава относительно ОСО составили: $S(\text{NaF}) = 0,52$; $S(\text{AlF}_3) = 0,33$; $S(\text{CaF}_2) = 0,66$; $S(\text{MgF}_2) = 0,08$ %масс.

Расчетные корундовые числа, нормированные к значению корундового числа хиолита из БД PDF2 (рентгенофазовый эталон #30-1144), и позиции используемых аналитических линий фаз и приведены в таблице 3.7.

Второй этап предназначен для анализа КО в рабочих пробах электролита и включает расчет по формуле (3.22) концентраций фторидных фаз по уточненным корундовым числам и затем итерационное уточнение концентраций кальциевого криолита NaCaAlF_6 и магнийсодержащих фаз по данным РСФА кальция и магния

Таблица 3.7 – Результаты уточнения корундовых чисел основных фаз электролита

№	Минеральная фаза (ее краткое обозначение)	Химическая формула	Позиции аналитических линий фаз, градусов $2\theta^*$	Расчетное корундовое число фазы
1.	Хиолит (Chi)	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$30,71 \pm 0,05$	1,15
2.	Криолит (Cry)	Na_3AlF_6	$22,86 \pm 0,05,$ $32,55 \pm 0,08$	0,49
3.	Ca- криолит №1 (CaCry1)	NaCaAlF_6	$26,50 \pm 0,1$	0,65
4.	Ca-криолит №2 (CaCry2)	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	$21,20 \pm 0,05$	0,84
5.	Флюорит (Flu)	CaF_2	$28,27 \pm 0,05$	3,83
6.	Веберит (Web)	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	$30,91 \pm 0,12$	0,80
7.	Нейборит (Neib)	NaMgF_3	$23,15 \pm 0,06$	0,60
6.	NaF	NaF	$56,10 \pm 0,05$	3,33

*) угол дифракции для излучения $\text{CuK}\alpha$

по следующему алгоритму:

- 1) Расчет концентраций 4-х основных фаз: криолита, хиолита, флюорита и кальциевого криолита №2 и расчет из них начального значения КО.
- 2) Определение концентрации магниевых фаз по зависимостям долевого распределения веберита и нейборита от КО по (3.8) и (3.9).
- 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:

$$C_{\text{CaCry1}} = (\text{CaF}_2 - C_{\text{Flu}} - P_2 \cdot C_{\text{CaCry2}}) / P_1,$$

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

$$\sum_{j=1}^3 P_j \cdot C_j < (1 - \delta) \cdot CaF_2, \text{ то переход к п. 2.}$$

*) Способ рентгенофлуоресцентного анализа глинозема в электролите описан в главе 2. Но если он не внедрен на заводе, то для приближенного анализа можно брать среднюю концентрацию глинозема $S \sim 2.5\%$, в этом случае погрешность анализа концентрации фаз из-за его вариаций в пробах составляет, как правило, не более $\pm 1\%$ отн. что практически не повлияет на точность расчета КО.

Результаты анализа основных фаз ОСО по RIR с помощью уточненных корундовых чисел и описанного алгоритма представлены на рисунке 3.13.

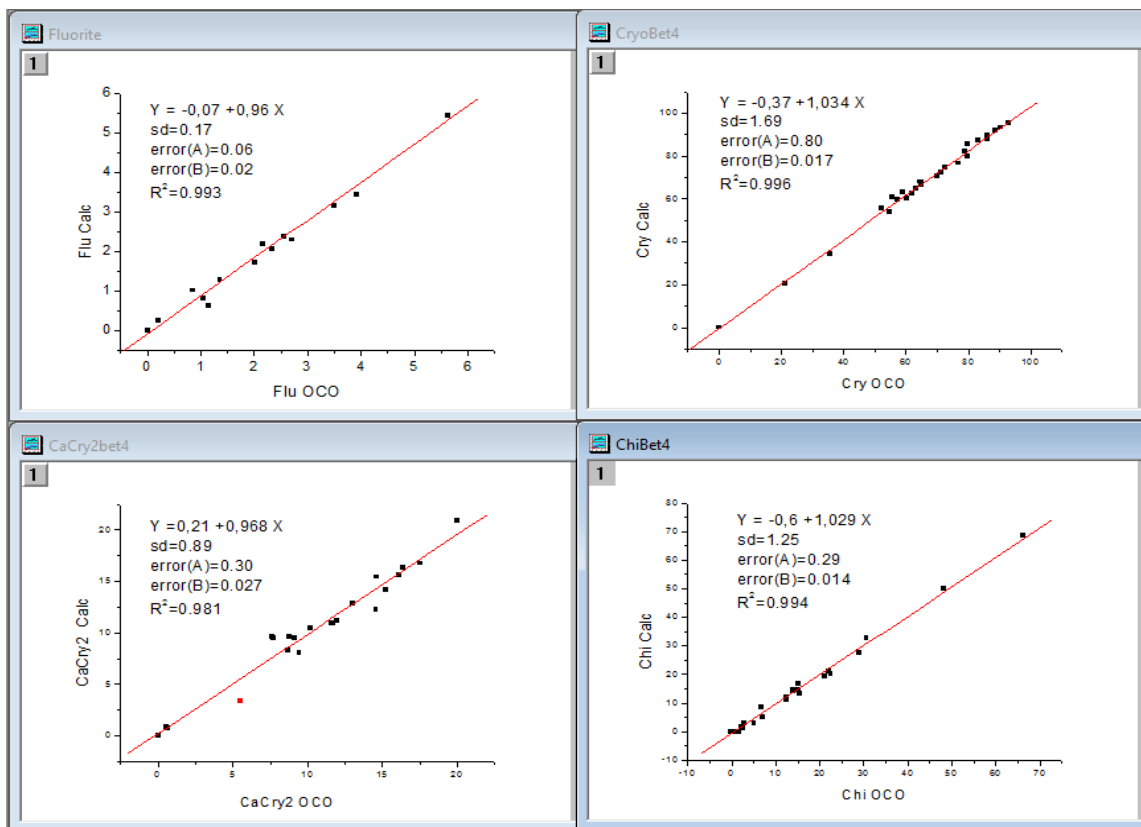


Рисунок 3.13 - Регрессионные графики зависимости концентраций основных фаз (масс. %), рассчитанных из группового КРФА-RIR (ось ординат), от их аттестованных значений в ОСО (ось абсцисс); слева направо графики для фаз: Хиолит, Криолит, Са-криолит 2, Флюорит; sd – стандартное отклонение

Сравнение представлено в виде регрессионных графиков зависимости $Y=A+BX$ расчетных концентраций фаз от их аттестованных значений в ОСО. Очевидно, в случае полного соответствия составов графики должны быть линейны и проходить через нуль ($A=0$) под углом 45° ($B=1$).

Все регрессионные графики линейны и проходят практически через нуль (в пределах двойной стандартной ошибки определения коэффициента A ($\text{error}(A)$) по МНК). Коэффициенты B также хорошо соответствуют 1. Максимальное регрессионное стандартное отклонение (sd) наблюдается у криолита и составляет 1,7% масс., относительные стандартные отклонения для всех фаз менее 10% отн.

Регрессионный график зависимости расчетных КО, вычисленных из расчетных концентраций фаз, от аттестованных значений КО в ОСО представлен на рисунке 3.14.

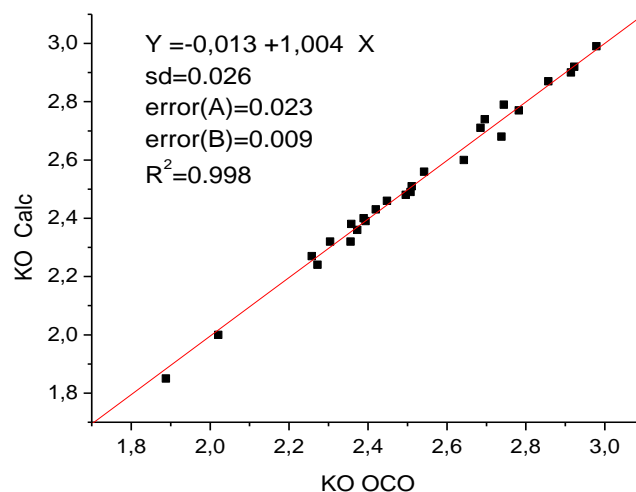


Рисунок 3.14 - Регрессионный график зависимости КО, рассчитанных по данным КРФА-RIR, от аттестованных значений КО в ОСО; sd - стандартное отклонение

График линеен и проходит через нуль, а коэффициент B равен 1 (отклонения незначимы), что показывает отсутствие систематической ошибки расчета. Стандартное отклонение составило 0,026 ед.КО. В заключение можно отметить, что корундовые числа фаз, вычисленные групповым методом КРФА с уточнением

по аттестованному химическому составу ОСО, обеспечили достаточно высокую точность индивидуального анализа по RIR фазового состава и расчета из него КО в 26 образцах ОСО промышленного электролита 4-х алюминиевых заводов со среднеквадратической погрешностью менее 0,03 ед.КО. Тем не менее, точность бесстандартного анализа КО по методу RIR все же несколько хуже, чем у градуировочных методов КРФА.

В итоге, можно сделать **вывод**, что основным назначением предложенного группового метода КРФА электролита может быть его одновременное применение с градуировочными методами для автоматического межметодического контроля грубых ошибок анализа КО, для чего его точности вполне достаточно. Кроме того, метод может применяться также для оперативного лабораторного анализа состава электролита в исследовательских целях, не требующего высокой точности определения КО. Результаты разработки опубликованы в [103].

3.3 Схема измерений в автоматическом рентгенодифракционном контроле КО электролита с рентгенофлуоресцентным анализом Са и Mg

Контроль КО в пробах промышленного электролита на алюминиевых заводах должен быть автоматическим и оперативным. Для этого усовершенствованный метод градуировочного РФА должен быть реализован в управляющем и измерительном программном обеспечении используемого рентгеновского оборудования. ПО включает построение регрессионных градуировочных графиков зависимости концентрации фаз от интенсивности их аналитических линий с помощью ОСО по линейному МНК, автоматическую регистрацию интенсивности аналитических линий фаз электролита, определение по ним фазового состава с помощью градуировочных графиков фаз и его уточнение по разработанным и вышеописанным алгоритмам, расчет КО из фазового состава и генерацию отчета с результатами измерений. Для программирования измерительной схемы необходим оптимальный выбор

аналитических линий фторидных фаз на рентгенограммах и способ измерения их интенсивности для корректной регистрации в автоматическом режиме с помощью ПО.

В принципе, возможно использовать вариант измерительной схемы с декомпозицией аналитических линий из полнопрофильных дифрактограмм и, соответственно, интегральную интенсивность линий для всех фаз. Пример декомпозиции представлен на рисунке 3.15.

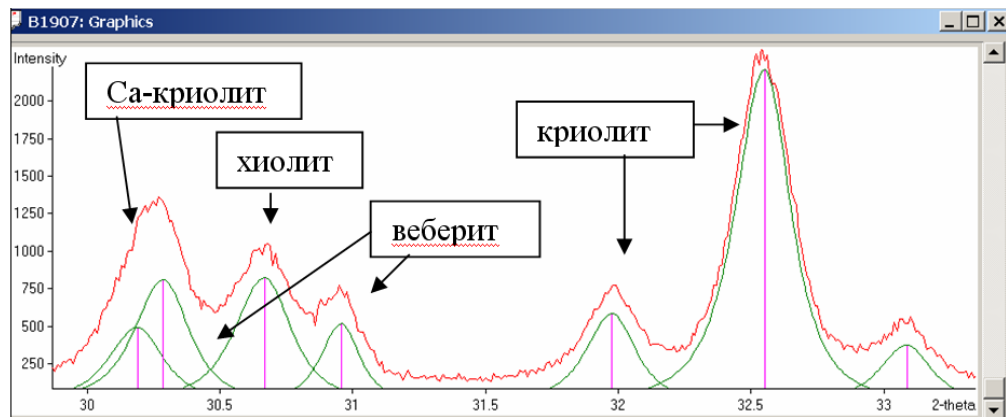


Рисунок 3.15 - Пример декомпозиции дифрактограммы электролита по методу Ле Бэйла (фрагмент)

Однако, при определенных сочетаниях концентраций фаз автоматическая декомпозиция не выполняется с достаточной точностью из-за неточной подгонки ширины и позиций перекрытых линий, что снижает точность расчета их площадей. Кроме того, это требует съемки полнопрофильных дифрактограмм, что заметно снижает оперативность анализа даже при использовании быстрых дифрактометров с малоугловыми координатными детекторами.

Поэтому в градуировочных методах целесообразно измерение интегральной интенсивности только для фаз, имеющих одиночные аналитические линии, т.е. для криолита и, возможно, для кальциевого криолита №2 и флюорита (хотя высока точность его измерения и по максимуму).

Оптимальная экспериментально выбранная схема измерения представлена в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Схема измерения аналитических линий фаз электролита

Название фазы	Химическая формула	2 θ максимума аналитической линии и фона	диапазон поиска 2 θ_{max}	тип измерения	диапазон КО (ед.КО)
Криолит	Na_3AlF_6	22,86 (22,45, 23,25)	22.45 – 23.25	площадь максимум максимум или	1.8-3.6
Хиолит	$Na_5Al_3F_{14}$	30,71 (29,80)	$30.71 \pm 0,05$		1.67-3.0
Са-криолит 2	$Na_2Ca_3Al_2F_{14}$	21,20 (22,00)	$21.20 \pm 0,05$		1.67-2.95
Са-криолит 1	$NaCaAlF_6$	- (26,0, 26,9)	26.4-26.6	площадь максимум максимум	1.67-2.9
Флюорит	CaF_2	28,27 (28,0)	$28.27 \pm 0,05$		2.5-3.6
Веберит	Na_2MgAlF_7	17,45 (18,20)	$17.45 \pm 0,05$	максимум максимум	1.67-2.85
Нейборит	$NaMgF_3$	47,35 (45,8)	$47.35 \pm 0,05$		2.6-3.6
Фторид натрия	NaF	56,10 (58,0)	$56.10 \pm 0,05$	максимум	3.0-3.6

В ней приведены эталонные позиции максимумов аналитических линий фторидных фаз, диапазоны поиска максимумов (с учетом возможных инструментальных или физических сдвигов) и интервалы соответствующих им участков фона (для вычитания из измеренной интенсивности). В таблице приведены аналитические линии всех фторидных фаз. Однако вышеописанные способы анализа КО с уточнением фазового состава по данным флуоресцентного анализа кальция и магния используют измерение только 4-х фаз при КО < 3 (выделенных в таблице) и трех фаз при КО > 3. В последних двух графах указаны тип измерения интенсивности (амплитудная или интегральная) и диапазон КО, в котором возникает необходимость их измерения. Последнее позволяет применять условную схему измерения линий и расчета КО в зависимости от диапазона существования фаз в разных интервалах КО.

Точность анализа КО градуировочными дифракционными методами определяется точностью градуировочных графиков фаз. Градуировочный график зависимости концентрации хиолита от интенсивности его аналитической линии с поправкой на массовый коэффициент поглощения образца приведен выше, на рисунке 3.13. На рисунках 3.16 и 3.17 показаны аналогичные регрессионные

градуировочные графики для остальных основных фаз, также построенные по 26 образцам ОСО (для криолита по интегральной интенсивности).

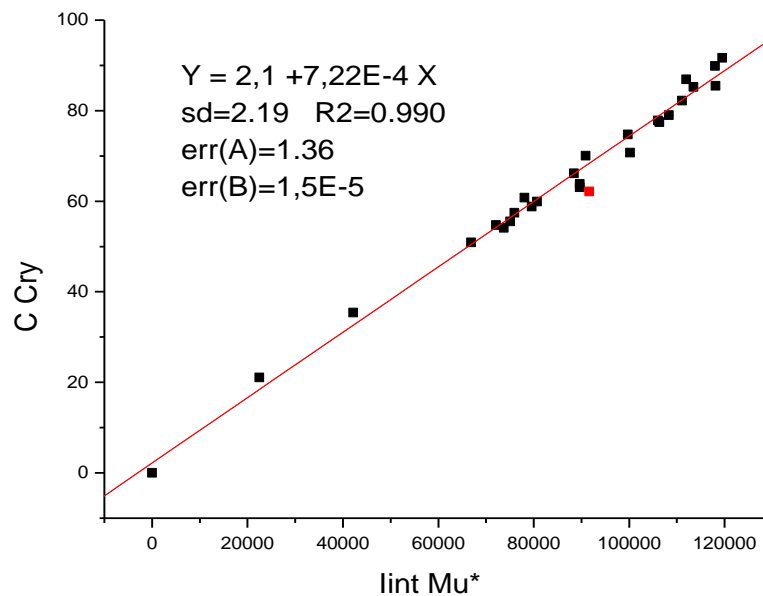


Рисунок 3.16. Регрессионный градуировочный график концентрации криолита от интегральной интенсивности его аналитической линии.

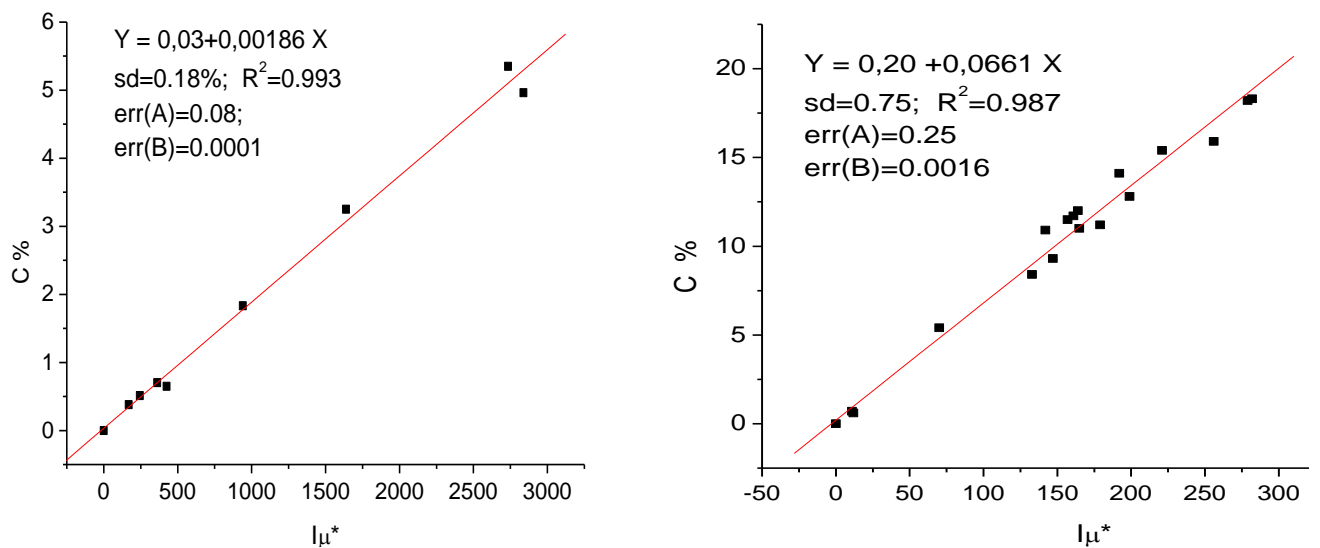


Рисунок 3.17 - Регрессионные градуировочные графики флюорита (слева) и кальциевого криолита 2 (справа) от интенсивности их аналитических линий

Стандартные отклонения регрессионных градуировочных графиков измеряемых фаз, а также графиков РСФА кальция и магния (рисунок 2.2) сведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Стандартные отклонения основных градуировочных графиков измеряемых фаз и элементов

СКО	Хиолит	Криолит	Кальциевый криолит №2	Флюорит	Кальций	Магний
% масс.	1,09	2,19	0,75	0,18	0,041	0,027
% отн.	7,07	3,21	7,32	7,38	0,62	2,20

Регрессионный график зависимости расчетных КО, вычисленных на основе полученных градуировочных графиков по усовершенствованному методу РФА, от аттестованных значений КО для комплекта из 26 ОСО представлен на рисунке 3.18. График линеен и проходит через нуль, а коэффициент B равен 1 (отклонения практически незначимы). Стандартное отклонение 0,016 ед.КО.

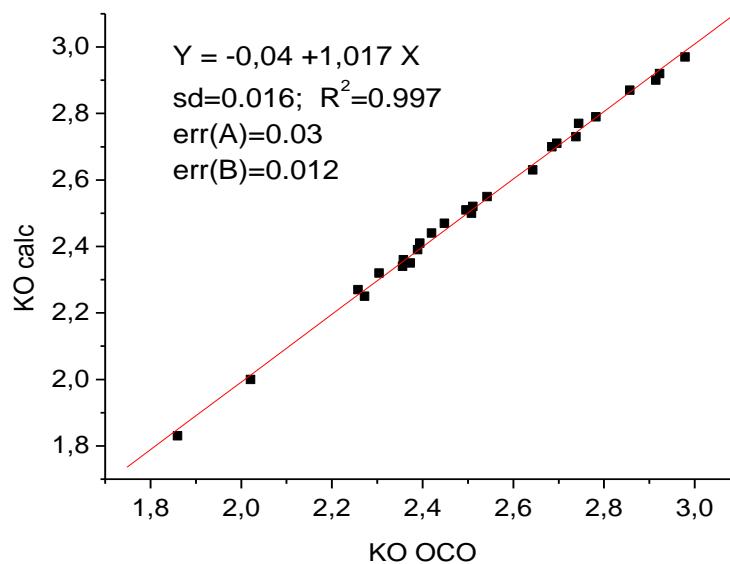


Рисунок 3.18 - Регрессионный график зависимости измеренных значений КО от аттестованных; sd - стандартное отклонение, error – стандартные ошибки коэффициентов регрессии

Таким образом, можно отметить как высокое качество градуировочных графиков фаз (все СКО < 7,5% отн.), так хорошую точность анализа КО по усовершенствованному методу РФА - без значимой систематической погрешности и с малой случайной погрешностью (СКО 0,016 ед.КО).

По итогам главы можно сделать следующие **выводы**.

1. Установлены основные факторы, приводящие к снижению точности контроля КО существующими методами РФА, и выработаны подходы для минимизации их влияния на точность.
2. Усовершенствован существующий градуировочный метод РФА, повышающий точность контроля КО по сравнению с прототипом, применяемым на алюминиевых заводах, за счет уточнения фазового состава по данным количественного РСФА кальция и магния, и минимизации факторов, влияющих на дифракционные характеристики фаз. Основными отличиями усовершенствованного метода от применяемого на алюминиевых заводах являются включение количественного рентгенофлуоресцентного анализа кальция и магния в пробах по градуировочным графикам итерационного, алгоритма уточнения концентрации фаз веберита и нейборита, анализ концентрации полуаморфного кальциевого криолита NaCaAlF_6 и учет массового коэффициента поглощения рентгеновского излучения пробами электролита за счет использования данных количественного рентгенофлуоресцентного анализа кальция и магния. Метод реализован в программно-техническом обеспечении рентгеновских приборов, используемых в алюминиевой отрасли для аналитического контроля состава электролита. Разработанный метод можно обобщить в виде следующей схемы, приведенной на рисунке 3.19 (элементы новизны выделены).



Рисунок 3.19 – Усовершенствованный метод рентгенодифракционного анализа КО

3. Разработан нестандартный 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 включает уточнение корундовых чисел, количественный рентгенофлуоресцентный анализ кальция и магния в пробах по градуировочным графикам, расчет концентраций основных фаз: криолита, хиолита, флюорита и кальциевого криолита №2 и расчет из них начального значения КО, определение концентрации магниевых фаз по зависимостям долевого распределения веберита и нейборита от КО, расчет суммы S концентраций магниевых фаз и глинозема и нормировку расчетных концентраций основных фаз с учетом S , итерационный расчет концентрации кальциевого криолита №1 из баланса между валовым фторидом кальция, определенным методом РСФА, кальциевого криолита №2 и флюорита, расчет значения КО из концентраций фторидных фаз.

Разработанный метод можно обобщить в виде схемы, приведенной на рисунке 3.20.

Метод может использоваться в качестве контрольного метода анализа КО совместно с градуировочным КРФА или независимо.

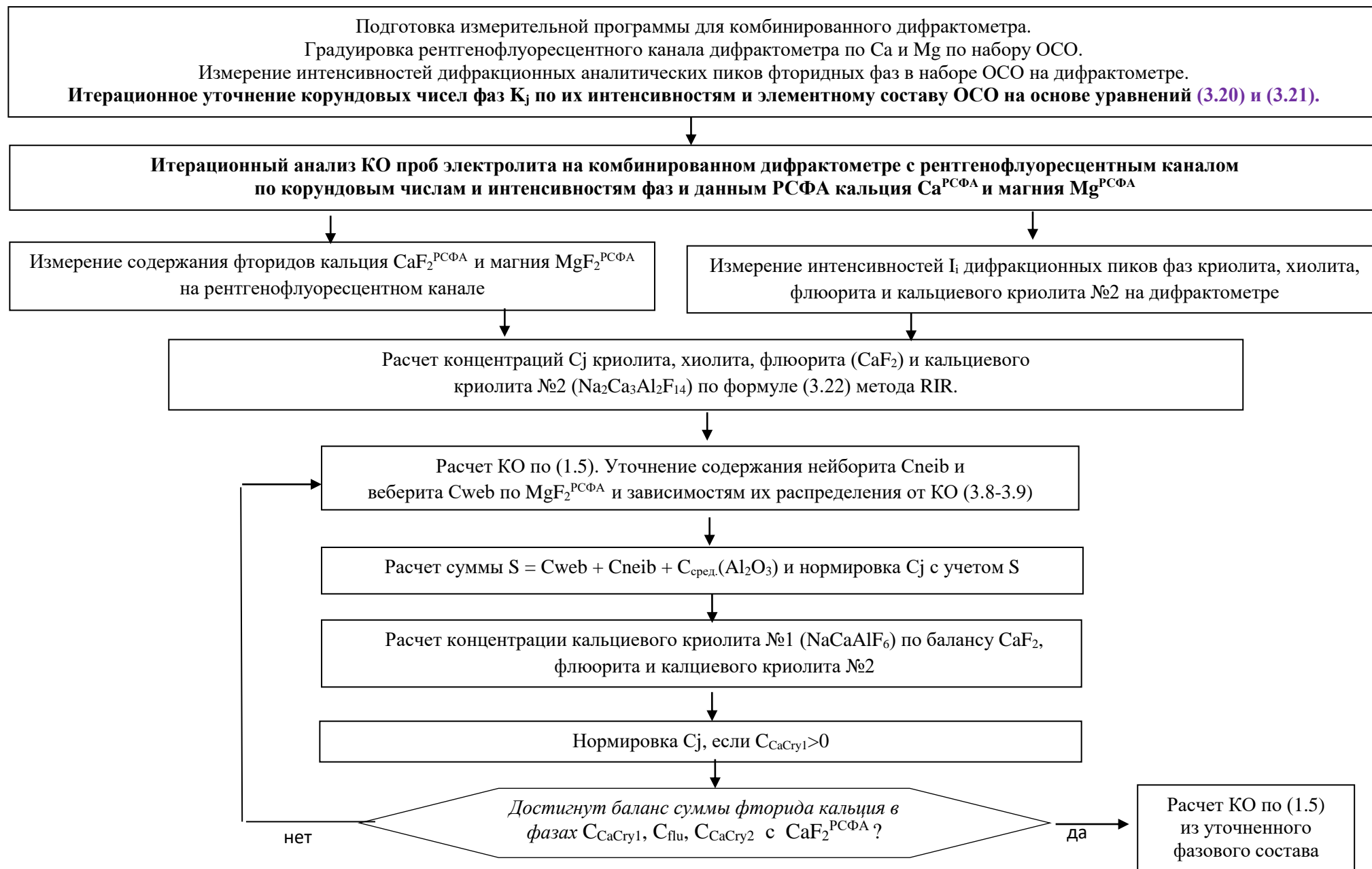


Рисунок 3.21 - Метод нестандартного рентгенодифракционного анализа криолитового отношения электролита

4 Результаты опытных испытаний новых методов анализа электролита

4.1 Результаты испытаний методов рентгенофлуоресцентного анализа КО содержания глинозема в электролите

Опытная эксплуатация рентгенофлуоресцентного способа определения криолитового отношения электролита [104-105] была проведена в физической лаборатории ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ Красноярск».

С использованием комплекта ОСО состава электролита на рентгенофлуоресцентном спектрометре Philips MagiX Pro были получены градуировочные характеристики для основных элементов электролита. В таблице 4.1 представлены их СКО, а сами градуировочные графики представлены в приложении Г.

Таблица 4.1 – Среднеквадратические отклонения градуировочных графиков, построенных на рентгенофлуоресцентном спектрометре Philips MagiX Pro в ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ Красноярск»

Элемент	F	Na	Al	Mg	Ca	O
СКО	0,12	0,072	0,038	0,03	0,06	0,21

Для оценки возможности количественного определения КО с использованием полученных градуировочных характеристик произведено сравнение аттестованных значений КО ОСО, не участвовавших в построении, со значениями КО для этих же ОСО, рассчитанных по формуле 2.16 (таблица 4.2).

Оцененная погрешность определения КО характеризуется величиной 0,025ед. КО, что соответствует точности рентгенодифракционного определения КО на «РУСАЛ Красноярск» -0,04 ед. КО [63].

Таблица 4.2 – Сравнение значений КО независимых ОСО, измеренных методом РСФА, и их аттестованными значениями

№ ОСО	C(Ca), %	C(Mg), %	C(Na), %	C(F), %	КО _{изм} , ед. КО	КО _{атт} , ед. КО	КО _{изм} - КО _{атт} , ед. КО
B1718	4,02	0,70	28,1	53,3	2,763	2,738	0,025
B1907	3,69	1,53	25,8	54,2	2,373	2,358	0,015
C1101	2,47	0,23	29,4	53,2	2,774	2,782	-0,008
C2102	2,43	0,24	29,6	52,6	2,878	2,857	0,021
C251	2,54	0,24	29,8	52,9	2,898	2,923	-0,025
C350	2,74	0,24	27,2	53,6	2,402	2,394	0,008
C363	2,35	0,34	24,7	55,4	1,902	1,860	0,042
H1060	4,62	1,37	26,2	53,7	2,530	2,508	0,022
H1257	4,87	0,52	25,6	53,8	2,336	2,356	-0,020
H803	4,02	0,51	27,6	53,2	2,647	2,643	0,004
K2014	4,14	0,26	27,0	53,2	2,522	2,542	-0,020
K717	3,12	0,19	26,6	54,3	2,274	2,272	0,002
K741	2,78	0,15	27,6	53,9	2,428	2,420	0,008
K752	2,87	0,15	28,1	53,9	2,510	2,511	-0,001
СКО							0,025
Среднее значение							0,003

Оценка межметодической погрешности производилась путем сравнения результатов определения КО рутинных проб промышленного электролита по методике, описанной в пункте 2.4 и по действующей методике РФА на дифрактометре PanAnalytical CubiX, а также с данными химического анализа КО. Результаты сравнения приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Оценка межметодической погрешности относительно действующего на ОАО «РУСАЛ Красноярск» рентгенодифракционного метода и химического анализа

№ пробы	c(Na) _{изм} , %	c(F) _{изм} , %	c(Ca) изм, %	c(Mg) _{изм} , %	КО _{расч}	КО _{дифр}	КО _{ХА}	dКО _{дифр}	dКО _{ХА}
319	26,1	54,8	3,42	0,29	2,188	2,162	2,17	0,026	0,017
	26,2	54,9	3,43	0,28	2,191			0,029	0,020
405	27,2	54,1	3,58	0,29	2,425	2,420	2,44	0,005	-0,015
	27,3	54,2	3,58	0,28	2,426			0,006	-0,014
1284	26,9	53,8	3,70	0,26	2,410	2,420	2,44	-0,010	-0,030
	27,1	54,0	3,71	0,25	2,420			0,000	-0,020

Продолжение таблицы 4.3

№ пробы	c(Na) _{изм.} %	c(F) _{изм.} %	c(Ca) изм, %	c(Mg) _{изм.} %	КО _{расч}	КО _{дифр}	КО _{ХА}	dКО _{дифр}	dКО _{ХА}
1288	26,9	54,1	3,61	0,26	2,365	2,380	2,40	-0,015	-0,035
	26,8	54,0	3,62	0,26	2,362			-0,018	-0,038
1502	25,4	53,7	3,70	0,30	2,262	2,227		0,035	
	25,4	53,7	3,70	0,30	2,262		0,035		
1506	25,6	54,6	3,59	0,31	2,144	2,120	2,15	0,024	-0,006
	25,5	54,7	3,59	0,31	2,126			0,006	-0,024
1508	25,5	53,8	3,53	0,24	2,25	2,168		0,082	
	25,5	53,8	3,53	0,24	2,239		0,071		
1509	25,9	53,7	3,61	0,23	2,324	2,338		-0,014	
	25,9	53,7	3,61	0,23	2,326		-0,012		
1510	25,3	53,8	3,44	0,27	2,219	2,165		0,054	
1513	26,1	53,7	3,57	0,27	2,357	2,372		-0,015	
	26,1	53,7	3,57	0,27	2,357		-0,015		
1515	25,6	53,4	3,68	0,30	2,307	2,404		-0,097	
1518	25,8	53,7	3,96	0,31	2,339	2,307		0,032	
	25,8	53,7	3,96	0,31	2,344		0,037		
1522	25,7	53,7	3,79	0,27	2,315	2,343		-0,028	
	25,7	53,6	3,79	0,27	2,315		-0,028		
1524	25,3	53,7	3,78	0,30	2,255	2,263		-0,008	
	25,3	53,6	3,78	0,30	2,26		-0,003		
1528	26,0	53,5	3,54	0,24	2,343	2,43		-0,087	
	25,9	53,4	3,54	0,24	2,347		-0,083		
1533	25,8	53,7	3,59	0,25	2,301	2,336		-0,035	
	25,7	53,6	3,59	0,24	2,303		-0,033		
1534	25,4	53,7	3,69	0,24	2,245	2,257		-0,012	
	25,4	53,7	3,69	0,24	2,253		-0,004		
1537	25,7	53,6	3,73	0,25	2,305	2,309		-0,004	
	25,7	53,6	3,74	0,25	2,304		-0,005		
1539	25,3	53,8	3,69	0,25	2,22	2,187		0,033	
	25,2	53,8	3,70	0,25	2,223		0,036		
1542	26,8	53,5	3,58	0,22	2,486	2,488		-0,002	
	26,7	53,4	3,59	0,22	2,479		-0,009		
1543	24,8	53,8	3,78	0,25	2,152	2,148		0,004	
	24,7	53,7	3,78	0,25	2,154		0,006		
1546	26,1	53,5	3,74	0,25	2,38	2,398		-0,018	
	26,1	53,4	3,74	0,25	2,387		-0,011		
1605	27,0	54,6	3,52	0,24	2,338	2,350	2,37	-0,012	-0,032
	26,9	54,5	3,51	0,24	2,333			-0,017	-0,037
1610	26,5	54,7	3,79	0,30	2,289	2,280	2,29	0,009	-0,001
	26,6	54,8	3,80	0,29	2,286			0,006	-0,004
СКО повторяемости					0,004	СКО _{метжметодическое}		0,036	0,025
						Среднее значение		-0,001	-0,015

Межметодическая погрешность определения КО промышленных проб электролита по предложенной схеме характеризуется СКО 0,036 ед.КО, что фактически соответствует точности контроля криолитового отношения рентгеновскими методами относительно арбитражного химического анализа в действующей системе контроля состава электролита [106]. Полученные результаты позволяют рекомендовать рентгенофлуоресцентный анализ КО по предложенному способу к использованию в ЦЗЛ в качестве независимого с целью контроля межметодической погрешности анализа КО рутинных проб электролита [107]. Положительные результаты опытной эксплуатации разработанного метода подтверждаются актом, приведенном в приложении Д.

Измерение КО и содержания добавок разными независимыми методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа могло бы обеспечить межметодический контроль погрешности, увеличить среднюю точность анализа и полностью исключить грубые ошибки измерений, а также создать возможность автоматизированного контроля качества работы всей аналитической системы с установлением и устранением причин сверхнормативной погрешности.

Разработанный метод рентгенофлуоресцентного анализа КО использовался, помимо прочего, в качестве эталонного при исследовании состава и разработке рентгенодифракционных методов анализа состава низкоплавких электролитов [108-115].

Также в ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ Красноярск» на независимых синтетических образцах электролита был апробирован способ прямого определения глинозема, предложенный в пункте 2.4. С помощью комплекта ОСО была построена градуировочная характеристика для кислорода (рисунок 4.1).

По построенной градуировочной характеристике была измерена концентрация кислорода в синтетических образцах электролита, и рассчитано содержание глинозема в них. В таблице 4.4 приведено сравнение содержания глинозема, определенного по предложенному способу (измеренное) и

рассчитанного по процедуре приготовления синтетических образцов. Ошибка определения глинозема, оцененная на независимых синтетических образцах электролита, характеризуется СКО=0,3%, что соответствует точности гравиметрического анализа содержания глинозема в электролите.

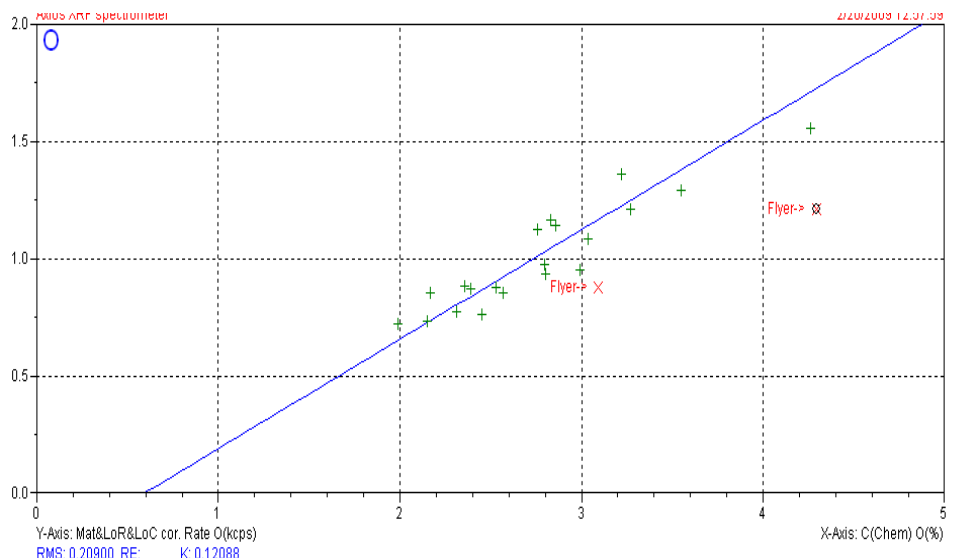


Рисунок 4.1 - Градуировочный график для кислорода, построенный с помощью ОСО на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Philips MagiX Pro: СКО~0,2%

Таблица 4.4 – Результаты определения глинозема прямым способом рентгенофлуоресцентного анализа 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

4.2 Результаты испытаний рентгенофазового анализа КО электролита с уточнением по данным рентгенофлуоресцентного анализа Са и Mg

В таблице 4.5 приведены результаты контрольного анализа независимых тестовых проб электролита ОАО САЗ с составом, определенным по данным межлабораторного химического анализа.

Таблица 4.5 - Результаты анализа контрольных проб электролита ОАО «САЗ»

№ тестовой пробы	Данные РФА, полученные на дифрактометре CubiX Philips		Данные межлабораторного химического анализа		Разность РФА CubiX - ХА	
	КО	CaF ₂ , % масс.	КО	CaF ₂ , % масс.	ΔКО	ΔCaF ₂ , % масс.
233	2,34	5,8	2,36	6,0	-0,02	-0,2
234	2,35	5,7	2,33	5,6	0,02	0,1
236	2,33	5,7	2,33	5,7	0	0
238	2,47	6,2	2,49	6,2	-0,02	0
243	2,54	6,0	2,54	5,7	0	0,3
245	2,32	6,2	2,3	6,3	0,02	-0,1
250	2,34	6,4	2,34	6,4	0	0
253	2,38	6,5	2,36	6,2	0,02	0,3
257	2,38	5,8	2,38	5,6	0	0,2
260	2,42	6,2	2,41	6,1	0,01	0,1
Среднее значение					0,003	0,07
СКО					0,015	0,16

Можно отметить отсутствие систематической погрешности (средние отклонения 0,003 ед.КО и 0,07% масс. СаF₂ - незначимы) и малость случайной погрешности (стандартные отклонения - 0,015 ед.КО и 0,16% масс. СаF₂, что примерно вдвое лучше технологически требуемой точности).

4.3 Результаты испытаний бесстандартного рентгенофазового анализа КО электролита по методу RIR

Опытные испытания бесстандартного рентгенофазового анализа КО по описанному в пункте 3.2.2 алгоритму метода RIR были проведены на рабочих пробах электролита ОАО «РУСАЛ Красноярск». Дифрактограммы проб регистрировались на дифрактометре Cubix Pro Panalytical в физической лаборатории ЦЗЛ «РУСАЛ Красноярск». Полученные рентгенограммы были использованы для анализа КО рабочих проб по разработанному бесстандартному методу рентгенофазового анализа RIR.

Для оценки точности метода в химической лаборатории ЦЗЛ «РУСАЛ Красноярск» по стандартной методике был выполнен химический анализ КО проб в 2 параллельных определения, анализ фторидов кальция и магния в в 2 параллельных определения на рентгенофлуоресцентном спектрометре Philips MagiX Pro в физической лаборатории ЦЗЛ. Для опытных испытаний использовались усредненные результаты анализов химического анализа, представленные в таблице 4.6, номера проб упорядочены по значениям КО.

Таблица 4.6 - Результаты химического анализа КО, фторидов кальция и магния рабочих проб электролита в ЦЗЛ

№ пробы	Результаты ХА		
	КО	C(CaF ₂), % масс.	(MgF ₂), % масс.
746	1,982	7,12	0,67
2359	2,149	7,86	0,83
750	2,150	6,48	0,56
722	2,183	6,49	0,56
719	2,208	6,69	0,72
1129	2,218	8,01	0,60
121	2,229	4,92	0,65
2360	2,288	7,94	0,53
2062	2,296	7,34	0,51

Продолжение таблицы 4.6

№ пробы	Результаты ХА		
	КО	C(CaF ₂), % масс.	(MgF ₂), % масс.
725	2,296	5,60	0,48
716	2,325	6,45	0,55
2327	2,389	7,89	0,70
714	2,434	9,27	0,68
715	2,439	5,66	0,42
486	2,468	7,59	1,98
1819	2,470	11,86	0,62
717	2,523	5,86	0,39
2361	2,542	7,61	0,59
1163	2,582	8,58	0,76
461	2,706	7,80	0,78
318	2,844	7,42	0,60

На рисунке 4.2 приведено сравнение результатов бесстандартного анализа с результатами химического анализа.

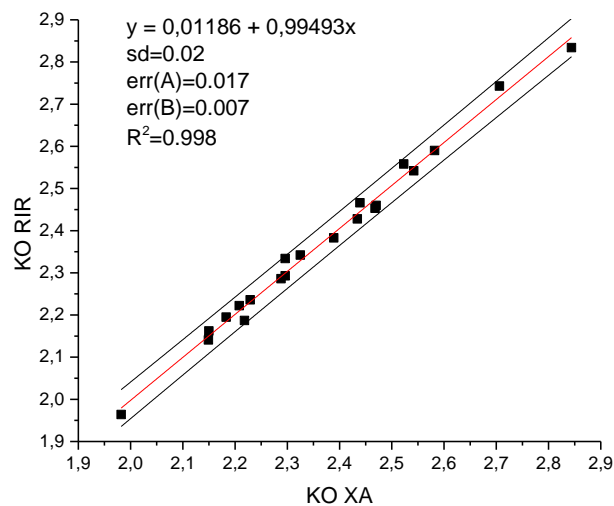


Рисунок 4.2 - График соответствия результатов анализа КО по методам RIR и химического анализа (красная линия) и доверительный интервал $\pm 2\sigma$ ($P=0,95$)

Равенство регрессионных коэффициентов А и В, соответственно, нулю и единице в пределах стандартной ошибки их определения показывает, 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) менее 0,02 ед.КО., что вдвое лучше точности регламентированной на КрАЗе методики рентгенофазового анализа КО.

4.4 Рекомендации по комплексному применению разработанных методов и методик контроля состава электролита на алюминиевых заводах

В первой главе (пункт 1.3) был рассмотрен вопрос о влиянии ошибок технологического контроля КО на эффективность производства алюминия. В частности, было отмечено особенно сильное влияние грубых ошибок измерения КО в случае корректировки по их данным состава электролита в ваннах, приводящих к отклонению состава электролита от технологического оптимума. Экспериментально установлено, что грубые ошибки возникают в нескольких процентах измерений при использовании любых методов рентгеновского анализа. Чаще всего это происходит из-за плохо оптимизируемой процедуры пробоотбора в конусные изложницы и «человеческого фактора», но имеет место и вклад от процедур пробоподготовки, методик анализа и аппроксимации состава в промежутках между анализами. Основные физические факторы, влияющие на точность контроля КО, обсуждались также в п. 3.1.1 третьей главы.

Надежную систему технологического контроля электролита, по-видимому, невозможно создать без независимого межметодического контроля измерений каждой пробы (химический анализ для этого не подходит из-за его высокой трудоемкости). Совокупность вышеописанных исследований позволяет сформулировать принципы организации системы технологического контроля электролита с надежным межметодическим контролем измерений одновременно тремя разработанными в работе методами [116-120]:

- 1) чисто рентгенфлуоресцентный контроль химического состава и КО;
- 2) рентгенодифракционный контроль КО с уточнением по данным рентгенфлуоресцентного анализа Ca и Mg;
- 3) нестандартный контроль КО по методу RIR, возможно, с уточнением по данным рентгенфлуоресцентного анализа Ca и Mg.

Схема предлагаемой модернизированной системы технологического контроля представлена на рисунке 4.3.

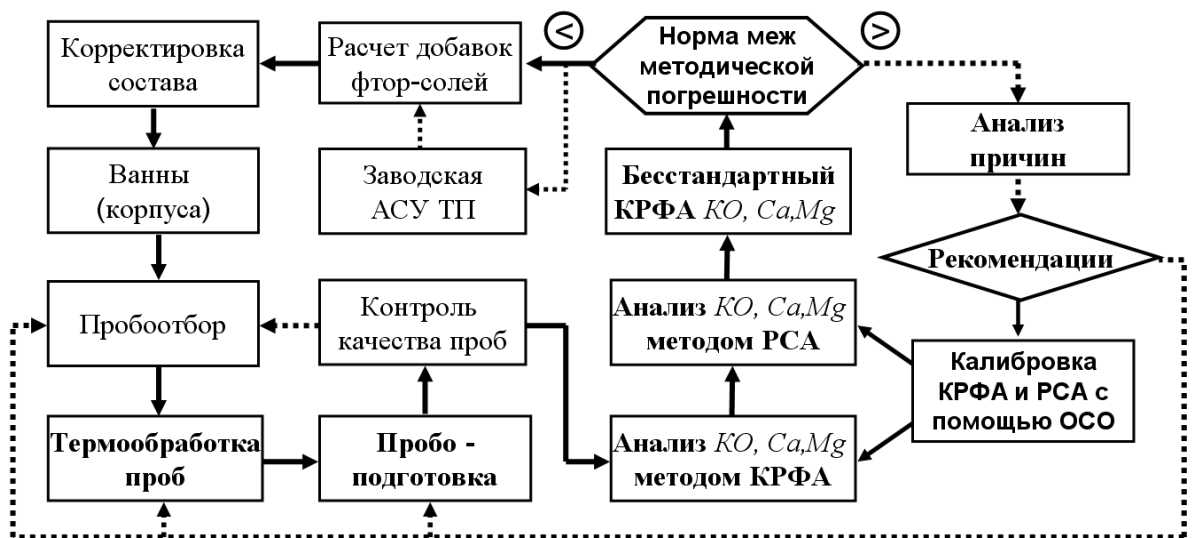


Рисунок 4.3 - Схема модернизированной системы рентгеновского технологического контроля состава электролита

Жирным выделены предлагаемые новые или модернизируемые компоненты. Важнейшим фактором точности первых 2-х способов является использование высококачественных стандартных образцов состава промышленного электролита (ОСО) для калибровки рентгеновского оборудования по элементному и фазовому составу.

В случае превышения нормы межметодической погрешности можно сделать повторный отбор и измерение пробы из данной ванны, либо выбрать наиболее достоверное измерение. Так, анализ профиля дифрактограммы, сопоставление измерений элементного и фазового состава пробы разными методами, а, также,

анализ статистики измерений ряда проб во многих случаях могут позволить выявить причины межметодического расхождения результатов. Например, регистрация большой концентрации кальциевого криолита №1 (NaCaAlF_6) в пробе будет свидетельствовать о нарушении режима пробоотбора, высокий коэффициент текстуры криолита при завышении стандартного рентгенодифракционного измерения КО относительно рентгенофлуоресцентного – о нарушении режимов прессования, увеличенная ширина дифракционных линий – о чрезмерном перемоле пробы. Выполнение более глубоких исследований в этом направлении, по-видимому, могло бы дополнить предложенную на рисунке 4.3 систему процедурой автоматизированного контроля качества работы в различных ее звеньях и выдачи рекомендаций о действиях по их гармонизации.

Таким образом, можно сделать следующие **выводы**.

1. Проведены опытные испытания разработанных методов и методик на рабочих пробах промышленного электролита в ЦЗЛ АО «Русал – Красноярск», показавшие возможность и целесообразность использования разработанных методов для технологического контроля состава электролита электролизных ванн.
2. Разработанные методы могут быть тиражированы и адаптированы для применения на крупных алюминиевых заводах, имеющих комбинированные рентгеновские приборы для РСФА и РФА.
3. Разработаны рекомендации по комплексному применению разработанных рентгеновских методов РФА и РСФА на алюминиевых заводах для повышения точности и достоверности оперативного технологического контроля состава промышленного электролита.

Выводы и основные результаты работы

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 нестандартный 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.

Список использованных источников

1. Троицкий, И.А. *Металлургия алюминия* / И.А. Троицкий, В.А. Железнов. – М.: *Металлургия*, 1984. – 398 с.
2. Дубинин, П. С. *Разработка отраслевых стандартных образцов химического и фазового состава электролита алюминиевых электролизеров для калибровки рентгеновских измерительных приборов: дисс. ... канд. техн. наук : 05.11.13 / Дубинин Петр Сергеевич. – Красноярск. – 2009. – 158 с.*
3. *Методы определения криолитового отношения электролита алюминиевых электролизеров. Методические рекомендации. – Ленинград: ВАМИ, 1974 – 36 с.*
4. *Дифрактометрическое определение криолитового модуля закаленных и медленноохлажденных электролитов алюминиевых ванн с добавками фторидов кальция и магния: Временная инструкция. – Ленинград: ВАМИ, 1982 – с. 27.*
5. Кирик, С.Д. *Промышленное внедрение дифрактометрического контроля электролита в отечественном производстве алюминия* / С.Д. Кирик, Н.Н. Куликова, И.С. Якимов, В.Ю. Бузунов // *Цветные металлы*. – 1996. – №9. – С. 75-77.
6. Финкельштейн, А. Л. *Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9800 ТАХА с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминиевых ванн* / А.Л. Финкельштейн, Н.М. Почуев, Л.Ю. Павлов, Г.А. Шипицын, И.А. Солнцева // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2001. – №7. – С. 73-76.
7. Кирик С.Д., Якимов И.С. *Технологический контроль электролита в алюминиевом производстве // Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота: Сб. материалов межд. конф. – Красноярск, 2006.*
8. Кирик С.Д., Якимов И.С. *Контроль состава электролита: методы анализа и результаты ROUND ROBIN // VII Высшие Российские Алюминиевые Курсы. – Красноярск, 2004.*
9. Feret, F.R. *Characterization of bath electrolyte by x-ray fluorescence* / F.R. Feret //

Light Metals. – 1988. – P. 697-702.

10. Павлова, Т.О. Рентгенофлуоресцентное определение главных элементов электролита алюминиевых ванн / Т.О. Павлова, А.Л. Финкельштейн // Журнал Аналитика и контроль. – 2003. – Т.7, №1. – С. 45-49.

11. Потапова, Л. А. Совершенствование аналитического контроля процесса получения алюминия: дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Потапова Лилия Анатольевна. – Иркутск. – 2009. – 119 с.

12. 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; заявитель и патентообладатель ОАО «СибВАМИ». – № 2007123494/02; заявл. 22.06.2007; 10.06.09, Бюл. № 16. – 6 с.

13. Wang, X. Alcoa STARprobe / X. Wang, B. Hosler, G. Tarcy // Light Metals. - 2011. - P. 483-489.

14. Wang, X. Active pot control using ALCOA STARprobe / X. Wang, G. Tarcy, E. Batista, G. Wood // Light Metals. - 2011. - P. 491-496.

15. Silva, A.F. Implementation of STARprobe measurements & integrated pot control at Alumar [Электронный ресурс] / A.F. Silva, N. Nagem, E. Costa, L. Paulino, E. Batista. – 2012. – Режим доступа: <http://www.stas.com/images/stories/Document/STARprobe/implementation%20of%20starprobetm%20measurements%20%20integrated%20pot%20control%20at%20alumar.pdf>

16. Wang, X. ALCOA STARprobe – update in further development for measuring cryolite properties / X. Wang // Light Metals. - 2016. - P. 397-402.

17. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld / J.Appl.Cryst. - 1969. - V.2. - P. 65-71.

18. Kirik, S. An evaluation of XRD and XRF methods used in an aluminium bath analysis / S. Kirik, I. Yakimov // Advances in X-ray Analysis. - 2001. - V.44. - P. 85-90.

19. Knorr, K. Present progress in fast XRD analysis applying the Rietveld method for

bath control / K. Knorr // The 19th International Symposium and Exhibition of ICSOBA (International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium): Proceedings. – Brazil, 2012.

20. Feret, F.R. Phase Quantification of Alumina Using Rietveld-XRD Analysis / F.R. Feret // The 19th International Symposium and Exhibition of ICSOBA (International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium): Proceedings. – Brazil, 2012.

21. Feret, F.R. Breakthrough in analysis of electrolytic bath using Rietveld-XRD method / F.R. Feret // Light Metals. – 2008. – P. 343-346.

22. Alcan non-metallic standards. Electrolytic Bath. Technical Information. – Quebec: ALCAN International Ltd. – 1999. – 24 с.

23. Yakimov, I.S. Method of evolutionary structure-sensitive quantitative X-ray phase analysis of multiphase polycrystalline materials / I.S. Yakimov, A.N. Zaloga, L.A. Solov'ev, and Y.I. Yakimov // Inorg. Materials. - 2012. - V.48, № 14. - P.1285–1290.

24. Якимов, И.С. Автоматизированное определение криолитового отношения нестандартным методом эволюционного полнопрофильного рентгенофазового анализа / И.С. Якимов, А.Н. Залого // XXXI Международная конференция «ИКСОБА» – XIX Международная конференция «Алюминий Сибири»: Сборник докладов V международного конгресса. – Красноярск, 2013. – С. 798-801.

25. Tjahyono, N.I. Improving XRD analysis for complex bath chemistries: investigation and challenges faced / N.I. Tjahyono, T. Groutso, D.S. Wong, P. Lavoie, M.P. Taylor // Light Metals. – 2014. - P. 573-578.

26. Kvande, H. Inert anodes for Al smelters: Energy balances and environmental impact / H. Kvande, W. Haupin // Journal of the minerals, metals and materials society. - 2001. – V. 53, №5. - P. 29-33.

27. Berchmans, L.J. Evaluation of Mg^{2+} -substituted $NiFe_2O_4$ as a green anode material / L.J. Berchmans, R.K. Selvan, C.O. Augustin // Materials letters. - 2004. – V. 58, №12-13. - P. 1928-1933.

28. Cassayre, L. Oxidation of stoichiometric nickel ferrites used as inert anodes for aluminium electrolysis in molten cryolite mixtures / L. Cassayre, P. Chamelot, L.

Arurault, Massot, L. Massot, P. Taxil // High temperature corrosion and protection of materials 7, pts 1 and 2. - 2008. – V. 595-598. - P. 593-600.

29. Yuchun, L. An explanation of the "grey system" analysis methodology for the evaluation of inert anode materials / L. Yuchun, H. Hanwei, Z. Tao, Z. Fang, W. Hongmei, L.B. Song // Anti-corrosion methods and materials. - 2008. – V. 55, №4. - P. 191-194.

30. Helle, S. Ball-milled Cu-Al based materials as inert anode for aluminum production in KF-AlF₃ low-temperature electrolyte / S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roue // Light Metals. – 2010. - P. 935-941.

31. Zarrabian, P. Fabrication and Characterization of Nickel Ferrite Based Inert Anodes for Aluminum Electrolysis / P. Zarrabian, M. Kalantar, S.S. Ghasemi // Journal of materials engineering and performance. - 2014. – V. 23, №5. - P. 1656-1664.

32. Zheng, Y. Low-temperature Electrolysis of Aluminium from 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids with Inert Anode / Y. Zheng, YJ. Zheng, DY. Tian, Y. Zuo // International journal of electrochemical science. - 2016. – V. 11, №7. - P. 6095-6109.

33. Tian, Z.L. Effect of sintering atmosphere on corrosion resistance of NiFe₂O₄ ceramic in Na₃AlF₆-Al₂O₃ melt / Z.L. Tian, K. Yang, Y.Q. Lai, K. Zhang, J. Li // Journal of Central south university. - 2017. – V. 24, №9. - P. 1929-1933.

34. Meyer, P. Comparative study on the chemical stability of Fe₃O₄ and NiFe₂O₄ in molten salts / P. Meyer, M. Gibilaro, L. Massot, I. Pasquet, P. Tailhades, S. Bouvet, P. Chamelot // Materials science and engineering B. - 2018. – V.228. - P. 117-122.

35. Yasinskiy, A. S. Motion dynamics of anodic gas in the cryolite melt-alumina high-temperature slurry / A.S. Yasinskiy, P.V. Polyakov, A.B. Klyuchantsev // Russian journal of non-ferrous metals. - 2017. – V.58, №2. - P. 109-113.

36. Crottaz, O. Development of techniques for measuring the composition of low temperature electrolytes / O. Crottaz, R.G. Haverkamp, R. Yellepeddi and V. de Nora // Light metals. - 2001. - P. 1195-1199.

37. Feng, N. Research and application of energy saving technology for aluminum

- reduction in China / N. Feng, J. Peng, Y. Wang, Y. Di, J. You, X. Liao // *Light Metals*. – 2012. - P. 563-568.
38. Gao, B. Phase composition and its impacts on bath ratio determination of aluminum electrolyte with additives of KF and NaCl / B. Gao, D. Li, X. Hu, Z. Shi, Z. Wang // *World Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference (WNWEC) - China, Nanjing, 2010*.
39. Metson, J.B. Impacts of impurities introduces into the aluminum reduction cell / J.B. Metson, D.S. Wong, J.H. Hung, and M.P. Taylor // *Light Metals*. – 2013. - P. 9-13.
40. Gao, B. Determination of cryolite ratio of aluminum electrolytes / B. Gao, D. Li, Z. Shi, B. Ren // *Light Metals*. - 2010. – P. 569-573.
41. Hou, J. Influence of additives on Bath Analysis in Aluminum Electrolysis / J. Hou, D. Shi, Z. Wang, B. Gao, Z. Shi and X. Hu // *Journal of Metals*. - 2017.– V. 69, № 10. – P. 2057-2064.
42. Якимов, И.С. Эффективность и проблемы внедрения рентгенографического контроля состава электролита / И.С. Якимов, С.Д. Кирик // «Алюминий сибиря-99»: сб. трудов конф. - Красноярск, 1999.
43. Berge, B. Operational Characteristics and Current Efficiency of Aluminum Reduction Cells / B. Berge, K. Grjotheim, C. Krohn, R. Neumann, and K. Tørklep // *Light Metals*. – 1975. – V. 1. – P. 37-43.
44. Grjotheim, K. Aluminium electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2nd editon / K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky. – Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1982. – 443 с.
45. Бузунов, В.Ю. // *Алюминий Сибири-2000*: сб. трудов конф. - Красноярск, 2000.
46. Кирик, С.Д. Результаты Round Robin технологического контроля состава электролита / С.Д. Кирик, И.С. Якимов // *Алюминий Сибири-2003*: сб. трудов конф. - Красноярск, 2003.
47. Lossius, L.P. Analysis of excess AlF_3 – Harmonization in Hydro Aluminium / L.P. Lossius, H. Hoie, H.H. Pedersen, T. Foosnaes. // *Light Metals*. – 2000. – P. 265-270

48. Spec Sheet XRD 27. LynxEye – Super Speed Detector for X-ray Powder Diffraction. — Germany : Bruker AXS, 2008.— 4 с.
49. Кюн, А.В. Контроль криолитового отношения электролизных ванн с использованием рентгеновского спектрометра ARL 9900 / А.В. Кюн // *Алюминий Сибири-2008: сб. трудов конф.* - Красноярск, 2008.
50. Доронина Л.Л., Прохорова Н.Г., Ружников С.Г., Хлыстунова Л.И., Якимов И.С. Внедрение дифрактометра CubiX 3 Potflux для анализа химического состава электролита на ОАО «РУСАЛ Красноярск» // *Цветные металлы – 2011: Сборник докладов V международного конгресса.* – Красноярск, 2011г. – с. 272-277.
51. Отраслевые решения для алюминиевой промышленности. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.uni-lab.ru/ru/solutions/aluminium/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 05.06.2015).
52. Контроль состава электролита алюминиевого производства. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.sinstr.ru/Download/Pribory/Difray-401/Prim/03_electrolyte.pdf – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 17.08.2014).
53. 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.
54. ГОСТ 8.532-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 11 с.
55. ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 15 с.
56. Solovyov, L. A. Derivative difference minimization method / L. A. Solovyov // *J. Appl. Cryst.* - 2004. – V. 37. – P. 743-749.
57. Паньков, С. Д. Рентгенофлуоресцентное определение примесей в

промышленных гидроксиде и оксиде алюминия / С.Д. Паньков, А.Н. Смагунова, Л.М. Панькова, В.И. Писарева // Заводская лаборатория. - 1987. - Т. 53, № 12. - С. 79-81.

58. Shimadzu sequential X-ray fluorescence spectrometer LAB CENTER. PCXRF-E software for XRF-1800. Instruction manual P/N305-32003-01. – Kyoto: Shimadzu Corporation. – 2000. – 404 с.

59. X-ray fluorescence sequential spectrometer Panalytical Axios. Instructional Manual 1017-155-0940. - Almelo: 2010. – 321 с.

60. Смагунова, А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. – Ростов н/Дону: Феникс, 2012. – 346 с., с ил.

61. ГОСТ 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. - М.: Стандартинформ., 2014. – 59 с.

62. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по межгосударственной аттестации. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. - М.: Стандартинформ., 2011. – 16 с.

63. СТП 9.51-2012. Электролит электролизеров производства алюминия. Криолит вторичный смешанный. Рентгеновский метод определения криолитового отношения, фторида кальция на дифрактометрах PW 1800, CubiX 3. – Красноярск: Красноярский алюминиевый завод. – 2012. – 19 с.

64. Якимов, И. С. Разработка методов и математического обеспечения рентгенодифракционного структурно-фазового анализа : дисс. ... докт. физ.-мат. наук : 02.00.04 / Якимов Игорь Степанович. – Новосибирск. – 2013. – 270 с.

65. Use of Shainin on 2 problems at Elkem Aluminium Lista // VVS Conference – 2000: Proceedings. – Haugesund, 2000.

66. Ginsberg, H. Thermochemische Untersuchungen am system NaFAlF₃ / H. Ginsberg, K. Wefers // Zeitschrift fuer Erzbergbau und Metallhuettenwesen. – 1967. – V. 20, № 4. – P. 156-161.

67. Foster, P.A. Phase equilibria in the sodium fluoride enriched region of the reciprocal system $\text{Na}_6\text{F}_6\text{-Al}_2\text{F}_6\text{-Na}_6\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / P.A. Foster // *J. Chem. Eng. Data.* – 1964. – V.9, № 2. – P. 200-203.
68. Foster, P.A. Phase diagram of a portion of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / P.A. Foster // *J. Ceram. Soc.* – 1975. – V. 58, № 7-9. – P. 288-291.
69. Holm, J.L. The phase diagram of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$, and the constitution of the melt in the system / J.L. Holm // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – V. 22. – P.1004-1012.
70. Chrencova M., Danek V., Silny A. Solid solutions in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$ // Ninth International Symposium on Light Metals Production. – Norway, Trondheim, 1997.
71. Craig, D.F. Phase equilibria in the System $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Part of the System $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ / D.F. Craig, J.Brawn, Jr. // *J. Ceram. Soc.* – 1980. – V. 63, № 5-6. – P. 254-261.
72. Ануфриева, Н.И. Новые данные по тройным диаграммам состояния систем $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-MgF}_2$ / Н.И. Ануфриева, З.Н. Балашова, В.Н. Веретинский // *Цветные металлы.* – 1985. – № 8. – С. 66-71.
73. Pfundt, H. The quasi binary system NaF-CaAlF_5 , an investigation from the ternary system $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ / H. Pfundt, N. Zimmermann // *Erzmetall.* – 1972. – V. 25, № 11. – P. 564-567.
74. Baggio, S. Calcium Cryolites / S. Baggio, G. Massiff // *J. Appl. Crystallogr.* – 1985. – V. 18. – P.537-539.
75. Hemon, A. The $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$ system: structures of $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ and $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ / A. Hemon, G. Courbion // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V. 84. – P. 153-164.
76. Courbion, G. $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$: A new example of a structure with “independent F” — A new method of comparison between fluorides and oxides of different formula / G. Courbion, G. Ferey // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V. 76. – P. 426-431.

77. Le Bail, A. Structure of α -NaCaAlF₆ determined ab initio from conventional powder diffraction data / A. Le Bail, R.A. Neron, G. Courbion // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1998. – V. 35. – P. 265-272.
78. Зайцева, Ю. Н. Физико-химические аспекты контроля электролита алюминиевого производства: дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Зайцева Юлия Николаевна. – Красноярск. – 2010. – 156 с.
79. Тема №101: Отчет о НИР / Аракелян О.И., Белецкий М.С. – Ленинград: ВАМИ, 1960. – 81 с.
80. Тема №5-75-ПА-61: Отчет о НИР / Ануфриева Н.И., Балашова З.П. и др. — Ленинград: ВАМИ, 1975. – 76 с.
81. Усовершенствование методики рентгенографического определения криолитового модуля электролитов применительно к медленноохлажденным образцам. Тема №5-79-773, этап 20: Отчет о НИР / Мауритс А.А., Меньшиков В.И., Соколов А.П. – Ленинград: ВАМИ, 1981. – 73 с.
82. Компаниец, М. Ф. Кристаллооптический анализ в алюминиевом производстве / М. Ф. Компаниец. // Заводская лаборатория. – 1953. – №6. – С. 671-678.
83. Якимов, И. С. Разработка методов и математического обеспечения рентгенодифракционного структурно-фазового анализа : дисс. ... докт. физ.-мат. наук : 02.00.04 / Якимов Игорь Степанович. – Новосибирск. – 2013. – С. 301.
84. Якимов, И. С. Разработка методов и математического обеспечения рентгенодифракционного структурно-фазового анализа : дисс. ... докт. физ.-мат. наук : 02.00.04 / Якимов Игорь Степанович. – Новосибирск. – 2013. – С. 306.
85. Yang, H. X. Ferroelastic phase transition in cryolite, Na₃AlF₆, a mixed fluoride perovskite: high temperature single crystal X-ray diffraction study and symmetry analysis of the transition mechanism / H. X. Yang, S. Ghose, D.M. Hatch // Physics and Chemistry of Minerals. - 1993. - V. 19, № 8. - P. 528-544.
86. **Piksina, O.** Combined control of aluminum bath composition by X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis / Oksana Piksina, Eugene Andruschenko, Petr Dubinin,

Sergey Kirik, Sergey Ruzhnikov, Alexandr Samoilo, Igor Yakimov and Alexandr Zaloga // X-Ray Spectrom. – 2017. – V.46, №5. – P. 63–68.

87. **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.

88. 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.

89. Hubbard, C. R. The Reference Intensity Ratio for Computer Simulated Powder Patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, and D. K. Smith // J. Appl. Cryst. - 1976. – V.9. – P. 169-174.

90. Rius, J. A standardless X-ray diffraction method for the quantitative analysis of multiphase mixtures / J. Rius, F. Plana and A. Palanques. // J. Appl. Cryst. - 1987. - V.20. - P. 457-460.

91. Zangalis, K.P. A standardless method of quantitative mineral analysis using X-ray and chemical data / K.P. Zangalis // J. Appl. Cryst. - 1991. – V.24 - P. 197-202.

92. Esteve, V. Quantitative Phase Analysis of Mixtures of Three Components using Rietveld and Rius Standardless Methods / V. Esteve, L.E. Ochando, M.M. Reventós, G. Peris, J.M. Amigó // Cryst. Res. Technol. – 2000. - V.35, №10. - P. 1183-1192.

93. Якимов, И.С. Бесстандартный групповой рентгенофазовый анализ / И.С. Якимов, П.С. Дубинин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. - Т. 74, №11. - С. 28-32.

94. Зевин, Л.С. Количественный рентгенографический фазовый анализ / Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. - М.: Недра, 1974. - 183 с.

95. Madsen, I.C. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis / I.C. Madsen, N.

- V. Y. Scarlett, L.M. D. Cranswick, T. Lwin // *J. Appl. Cryst.* - 2001. – V.34 - P. 409-426.
96. Scarlett, N.V.Y. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 2, 3, 4, Synthetic Bauxite, Natural Granodiorite and Pharmaceuticals / N.V. Y.Scarlett, I.C. Madsen, L.M.D. Cranswick, T. Lwin, N. Agron-Olshina // *J. Appl. Cryst.* - 2002. – V.35 - P. 383-400.
97. Якимов, И.С. Регуляризованный мультирефлексный метод ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов / И.С. Якимов, **О.Е. Пиксина**, П.С. Дубинин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. - Т.76, №12. – С. 21-26
98. 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, **О.Е. Piksina** // *Inorganic Materials.* – 2011. - V.47, №15. - P. 1681-1686.
99. 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
100. Yakimov, I.S. Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis / I.S. Yakimov, A. N. Zaloga, P.S. Dubinin, **О.Е. Piksina**, Ya. I. Yakimov // *Journal of Structural Chemistry.* – 2011. – Vol. 52, № 2. – P. 319–325.
101. Yakimov I.S. RETRIEVE – a system for XRPD phase and structure analysis / I.S.Yakimov, **О.Е. Piksina**, Y. I. Yakimov, P.S. Dubinin, A. N. Zaloga // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2009. – v. 30. – P. 209 –214.
102. Якимов, И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., **Пиксина О.Е.**, Якимов Я.И. Регуляризация методов бесстандартного рентгенофазового анализа // 1-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов»: Сборник докладов. – Новосибирск, 2009.
103. 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; 10.06.2016, Бюл. № 16. – 6 с.: ил.

104. 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.: ил.

105. **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.

106. Якимов И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., **Пиксина О.Е.** и др. 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.

107. 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.

108. 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; 20.05.2015, Бюл. № 14. – 4 с.: ил.

109. 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.
110. 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.
111. 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.
112. 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.
113. 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.
114. 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.

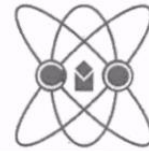
115. Самойло А.С., Зайцева Ю.Н., Дубинин П.С., **Пиксина О.Е.**, Ружников С.Г., Якимов И.С., Кирик С.Д. Особенности дифрактометрического контроля калий–содержащих электролитов // Цветные металлы и минералы – 2015: Сборник докладов VII международного конгресса. – Красноярск, 2015. – С. 572.
116. Якимов, 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.
117. **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.
118. 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.
119. **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.
120. 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.

Приложение А Сертификат соответствия отраслевых стандартных образцов электролита

Система добровольной сертификации стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов «Метрон-СО»

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ

№ РОСС RU. МУ01.0011



171000
Код материала СО

Настоящий сертификат удостоверяет, что на основании:

- экспертного заключения органа по сертификации;
- технического задания на разработку СО, утвержденного 5.05.2005;
- научно-технического отчета о разработке СО;
- паспорта на СО

органом по сертификации установлено соответствие метрологических характеристик комплекта стандартных образцов состава электролита требованиям технического задания на разработку СО.

Комплект стандартных образцов состава электролита, изготовленный НТЦ «Легкие металлы» г. Красноярск, может применяться в соответствии с назначением, изложенным в обязательном приложении к настоящему Сертификату на алюминиевых заводах.

Сертификат выдан: Центральным органом по сертификации ФГУП «УНИИМ»
620000 г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Дата выдачи сертификата: 27.12.2005 г.



Руководитель органа  В.В. Леонов

Эксперт  Д.П. Налобин

Обязательное приложение

к Сертификату соответствия № РОСС RU. МУ01.0011
(обязательное)

ОПИСАНИЕ ТИПА ОСО

ВНЕСЕН В РЕЕСТР СИСТЕМЫ ДССО
В КАЧЕСТВЕ ОСО

Регистрационный № РОСС RU. МУ01.0011

НД НА ВЫПУСК И ФОРМА ВЫПУСКА: Техническое задание на разработку СО, утвержденное 5.05.2005. Форма выпуска - единичное производство.

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СО: СО предназначен для калибровки, градуировки средств измерений, метрологической аттестации методик выполнения измерений, контроля погрешностей методик выполнения измерений при определении массовой доли кальция фтористого магния фтористого и криолитового отношения на рентгеновском дифрактометрическом оборудовании на алюминиевых заводах.

ОПИСАНИЕ: Комплект ОСО должен быть изготовлен в виде дисперсного материала крупностью не более 40 микрон. Каждый экземпляр ОСО надлежащим образом маркируется и герметически упаковывается. Масса экземпляра ОСО не менее 75г.

НОРМИРОВАННЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ:

Аттестуемые характеристики комплекта ОСО, диапазоны допускаемых значений и допускаемые значения погрешностей аттестованных значений СО приведены в таблице 1

Таблица 1 - Нормируемые метрологические характеристики СО

Аттестуемая характеристика	Допускаемый диапазон аттестованных значений СО	Допускаемая погрешность при $P=0,95$
Массовая доля кальция фтористого, %	Св. 3,0 до 10,0 вкл.	0,12-0,3
Массовая доля магния фтористого, %	Св. 1,0 до 5,0 вкл..	0,2-0,3
Криолитовое отношение, единицы КО	Св. 1,7 до 3,30 вкл.	0,02-0,025

Срок годности экземпляра СО – 15 лет.

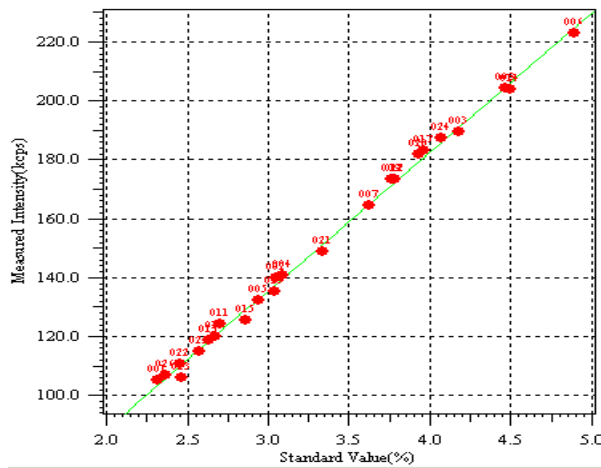
ДАТА ВЫПУСКА ПАРТИИ СО: декабрь 2005 г.



Руководитель органа *Леонов* В.В. Леонов

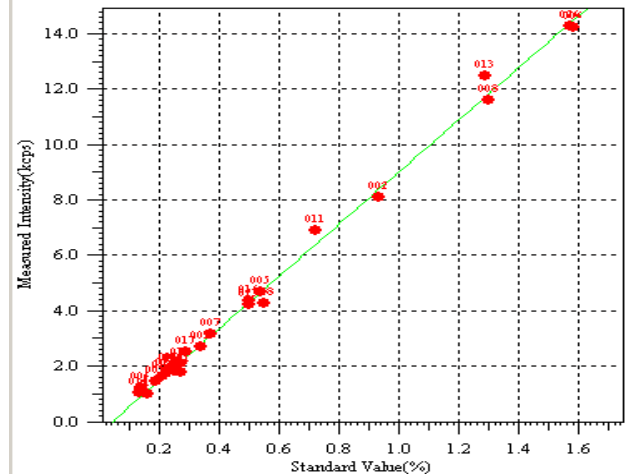
Эксперт *Налобин* Д.П. Налобин

**Приложение Б Градуировочные графики, построенные для
определения основных элементов электролита на
рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Shimadzu
XRF-1800**



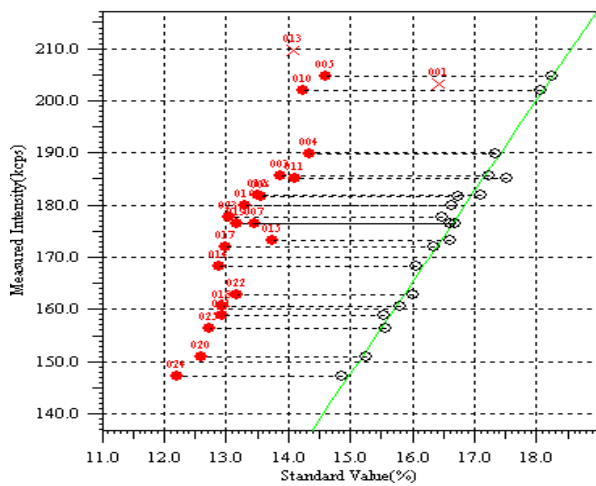
Ca, СКО = 0,041 масс. %

(а)



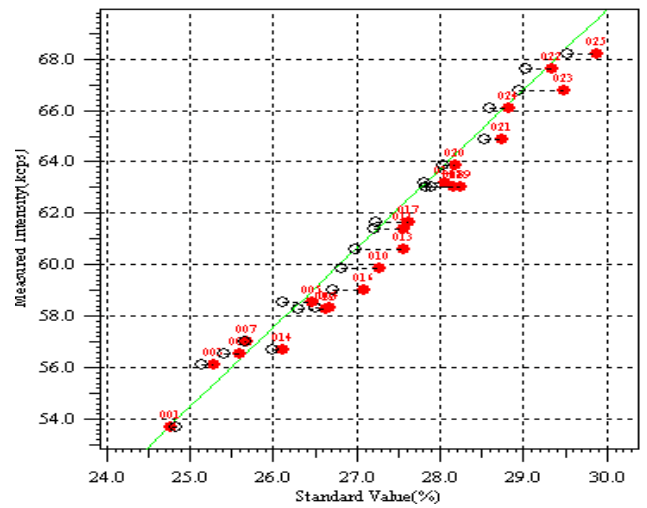
Mg, СКО = 0,027 масс. %

(б)



Al, СКО = 0,13 масс. %

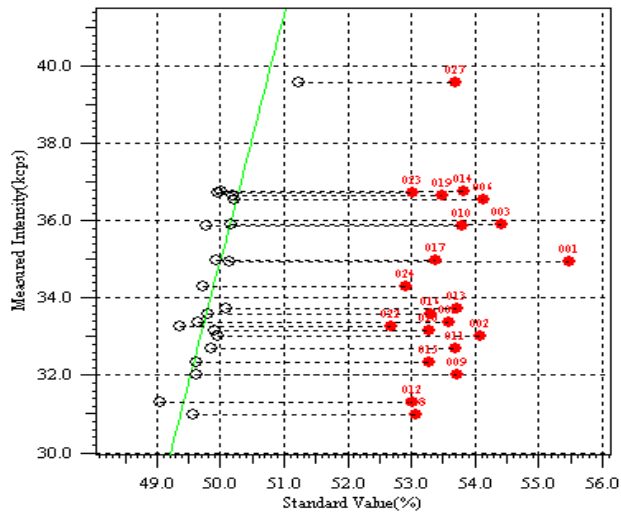
(в)



Na, СКО = 0,19 масс. %

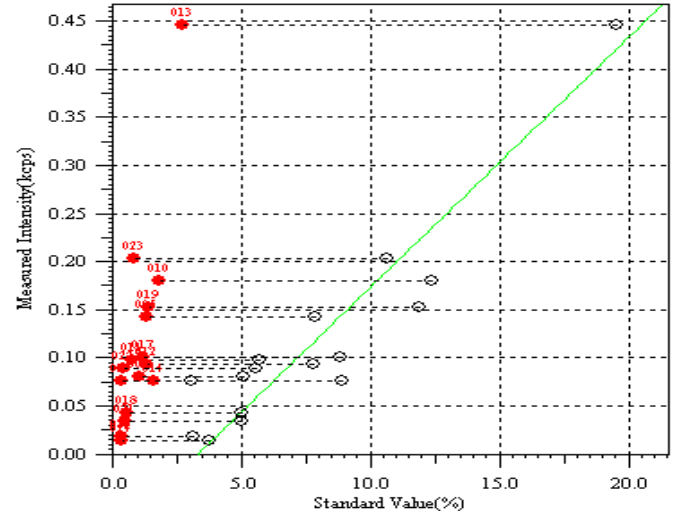
(г)

Рисунок А.1 - Градуировочные графики для кальция (а), магния (б), алюминия (в), натрия (г)
(красные точки – без коррекции, белые – с коррекцией)



F, СКО = 0,18 масс. %

(а)



O, СКО = 0,23 масс. %

(б)

Рисунок А.2 - Градуировочные графики для фтора (а) и кислорода (б) (красные точки – без коррекции, белые – с коррекцией)

**Приложение В Градуировочные графики, построенные для
определения основных элементов электролита на
рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Axios
PA analytical**

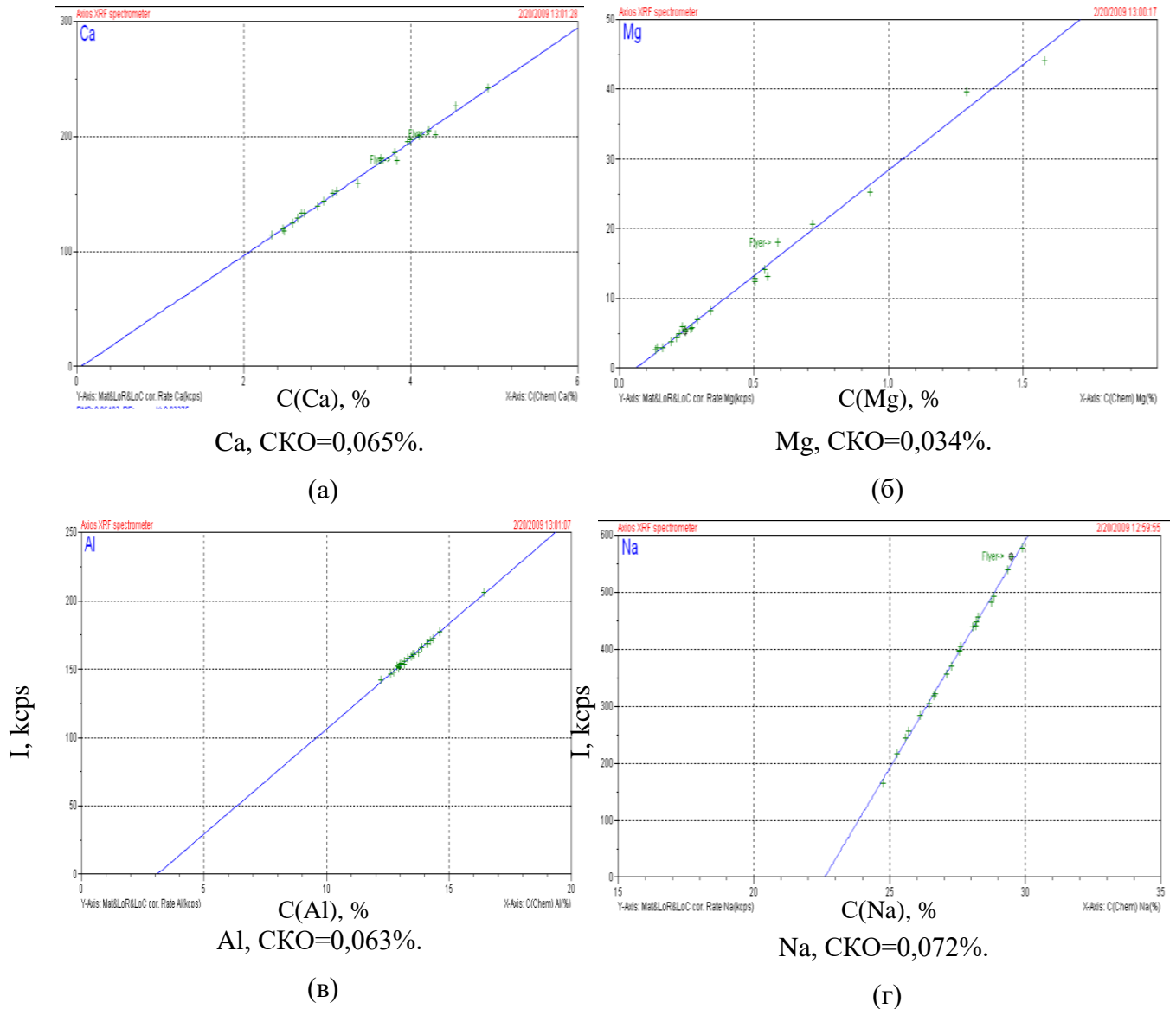
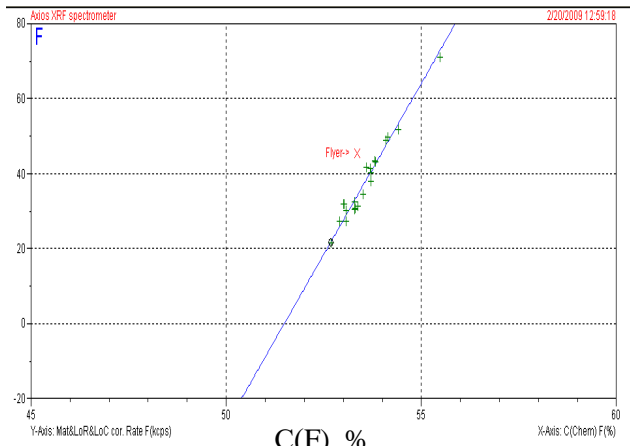
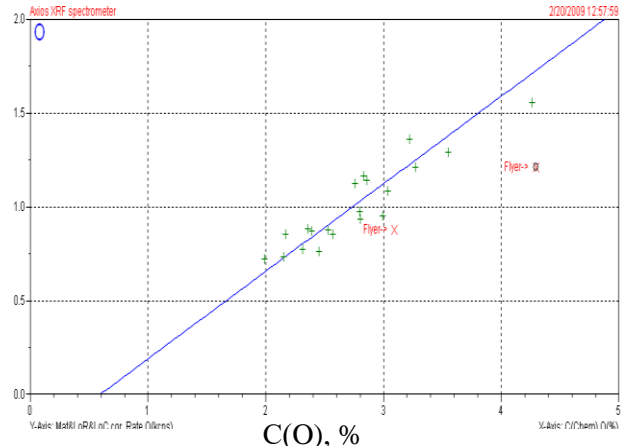


Рисунок Б.1 - Градуировочные графики для кальция (а), магния (б), алюминия (в), натрия (г).
Графики представлены с коррекцией межэлементных влияний



F, СКО=0,13%.

(a)

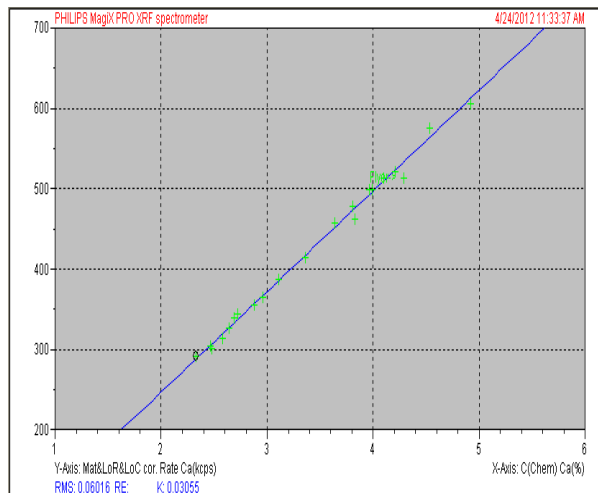


O, СКО=0,21%.

(б)

Рисунок Б.2 - Градуировочные графики для фтора (а) и кислорода (б). Графики представлены с коррекцией межэлементных влияний

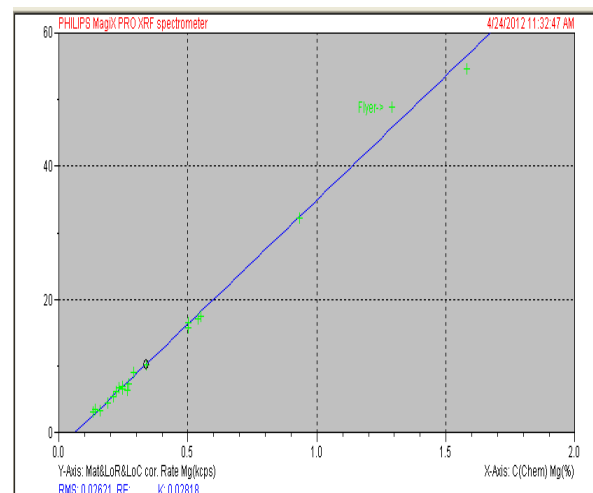
**Приложение Г Градуировочные графики, построенные для
определения основных элементов электролита на
рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Philips
MagiX Pro в ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ-Красноярск»**



C(Ca), %

Ca, SKO=0,06%.

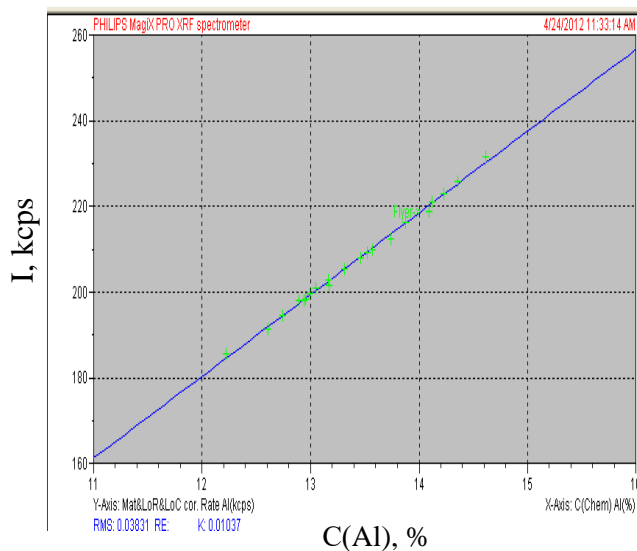
(а)



C(Mg), %

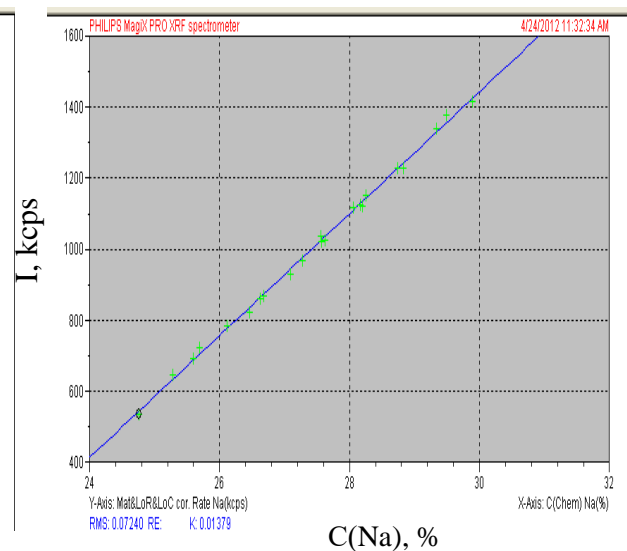
Mg, SKO=0,026%.

(б)



Al, SKO=0,04%.

(в)

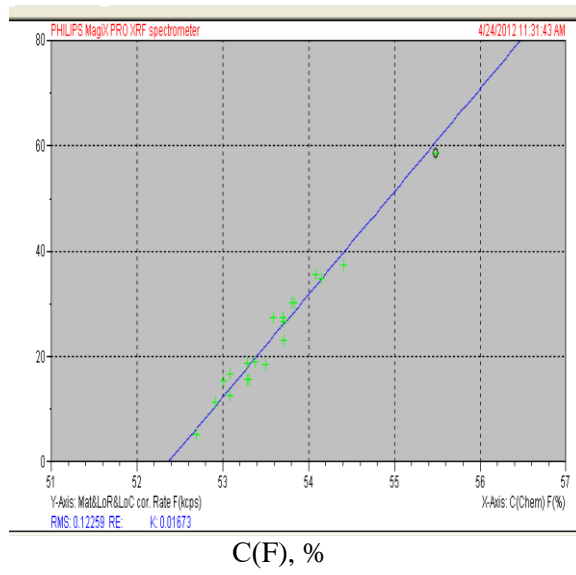


Na, SKO=0,07%.

(г)

Рисунок В.1 - Градуировочные графики для кальция (а), магния (б), алюминия (в), натрия (г).

Графики представлены с коррекцией межэлементных влияний



F, СКО=0,12%.

Рисунок В.2 - Градуировочный график для фтора. График представлен с коррекцией межэлементных влияний

Приложение Д Акт о проведении опытной эксплуатации рентгенофлуоресцентного способа определения криолитового отношения электролита



АКТ о проведении опытной эксплуатации рентгенофлуоресцентного способа определения криолитового отношения электролита

Настоящий акт удостоверяет, что в период с 03.2012 по 04.2012 сотрудником Сибирского федерального университета инженером Пиксиной О.Е. получены положительные результаты опытной эксплуатации рентгенофлуоресцентного способа определения криолитового отношения электролита (патент РФ №2424379) в ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ Красноярск».

Результаты опытной эксплуатации показали следующее:

1. Применение данного способа позволяет проводить количественное определение криолитового отношения алюминиевых электролитов на рентгенофлуоресцентном оборудовании с точностью, характеризуемой среднеквадратической погрешностью 0,03ед. КО, определенной по комплекту отраслевых стандартных образцов электролита.
2. Применение данного способа обеспечивает среднюю межметодическую среднеквадратическую погрешность определения криолитового отношения 0,04ед. КО относительно действующего рентгенодифракционного метода, определенную в результате анализа текущих проб электролита на приборах Philips MagiX Pro и PanAlytical QbiX.

Полученные результаты позволяют рекомендовать рентгенофлуоресцентный способ определения криолитового отношения для внедрения в действующую систему технологического контроля состава электролита на современных рентгенофлуоресцентных приборах в качестве независимого дополнительного метода. Это позволит исключить грубые ошибки анализа КО в результате межметодического контроля погрешности, а также создаст возможность анализа в электролите глинозема, примесей фторидов кальция и других, повысит качество работы всей аналитической системы в целом.

Акт выдан для приложения к диссертационной работе Пиксиной О.Е.

Директор по ЭИК
ОАО «РУСАЛ Красноярск»



/А..В. Белянин/

Приложение Е Акт внедрения разработанных методов в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ:
 Директор ИЦМиМ ФГАОУ ВО
 «Сибирский
 федеральный университет»
 В.Н. Баранов
 «31» сентября 2018 г.

А К Т

внедрения в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что метод рентгенофлуоресцентного определения криолитового отношения электролита (патент РФ № 2424379), нестандартный метод рентгенофазового определения криолитового отношения электролита (патент РФ № 2586167), усовершенствованный градуировочный метод дифракционного рентгенофазового контроля КО в промышленном электролите алюминиевого производства, разработанные коллективом авторов, включая инженера-исследователя госбюджетной темы ОПНИ НИЧ Безрукову О.Е., сотрудников кафедры «Композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов» д-ра физ.-мат. наук, профессора Якимова И.С. и канд. техн. наук, доцента Дубинина П.С., внедрены в учебный процесс и применяются для обучении студентов направлений 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов» и 22.03.02 «Металлургия» при проведении лабораторных и практических занятий по дисциплинам «Металлургические технологии», «Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия», «Методы спектрального анализа», «Методы контроля и анализа веществ», «Физико-химические методы исследования процессов и материалов». Указанные методы внедрены также в лаборатории рентгеновских методов исследования и анализа ЦКП при Институте цветных металлов и материаловедения и применяются при выполнении ряда научно-исследовательских работ, курсовых и дипломных работ студентов, кандидатских и докторских диссертационных исследований.

Заведующий лабораторией РМИиА

С.Г. Ружников