

## ОТЗЫВ

официального оппонента Финкельштейна Александра Львовича  
на диссертацию **Безруковой Оксаны Евгеньевны**

"Комплексный аналитический контроль технологического состава электролита  
алюминиевого производства методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного  
анализа "

по специальности 05.11.13 - приборы и методы контроля природной среды, веществ,  
материалов и изделий на соискание учёной степени кандидата технических наук

*Актуальность темы диссертации.* Совершенствование рентгеновских методов анализа вещества обусловлено потребностью фундаментальных и прикладных исследований, в том числе запросами металлургической, горно-добывающей и многих других отраслей промышленности. Оперативный контроль состава электролита электролизных ванн в производстве алюминия с давних времен осуществляется с помощью комбинации метода рентгеновской дифракции и рентгеновской флуоресценции. Методики оперативного контроля, как правило, основаны на определении только трех параметров состава ванны – криолитового модуля (криолитового отношения, КО) и содержания фторидов кальция и магния. Однако эти три параметра не полностью отражают изменение фазового и элементного состава электролизных ванн. Развитие рентгеноспектрального флуоресцентного метода анализа (РСФА) и метода рентгеновской порошковой дифракции (рентгеновского фазового анализа, РФА) в последние десятилетия обусловленное совершенствованием аппаратуры, методов математической обработки результатов измерения, и создание обширных баз дифракционных данных, открывает новые возможности определения полного элементного и фазового состава электролита за время, необходимое для оперативного контроля. Несмотря на прогресс в области рентгеновского фазового анализа, его применение часто не обеспечивает необходимый уровень точности количественного определения фазового состава. Определение фазового состава сталкивается с рядом проблем, связанных процессом обработки дифракционных данных, трудностью идентификации рентгеноаморфных фаз, вариациями структурных характеристик некоторых фаз в конкретном технологическом процессе. Улучшение правильности РФА может быть достигнуто привлечением дополнительной информации о составе, получаемой с помощью рентгенофлуоресцентного метода элементного анализа. Метод рентгенофлуоресцентного анализа сталкивается с трудностью определения легких элементов в электролите, таких как фтор и кислород, связанный с фазами, содержащими оксид алюминия. Диссертационная работа, направленная на поиск возможностей определения полного элементного и фазового состава электролитов алюминиевых ванн с использованием комплекса методов рентгеновской дифракции и рентгеновской флуоресценции, представляется актуальной, поскольку повышение точности и информативности анализа электролита является одной из важных составляющих совершенствования технологии получения алюминия.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка литературы из 120 источников и приложений, в которых приведена графическая информация о градуировочных характеристиках методик, акт об опытной эксплуатации разработанного автором способа анализа. Диссертация изложена на 150 страницах, включает 31 рисунок и 29 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы задачи исследования, основные защищаемые положения, практическая значимость работы.

**В первой обзорной главе** диссертации приводится анализ литературы, отражающей современное состояние области исследований, представленных в работе. Из обзора логично следует постановка цели и формулировка основных задач исследования.

*Основная идея работы* заключается в исследовании возможности повышения достоверности и точности аналитического контроля химического состава промышленных электролитов алюминиевых ванн в технологических процессах производства алюминия с



помощью комплекса рентгеновских методов РФА и РСФА. Можно отметить, что исследования автора находятся в русле современных тенденций совершенствования методов анализа состава электролитов. Несмотря на многолетнее развитие рентгеновских методов контроля состава электролита в российских и зарубежных работах, вопросы, касающиеся повышения достоверности и информативности анализа с помощью комплекса методов РФА и РСФА, заслуживают дополнительного исследования.

**Вторая глава** посвящена разработке способа рентгенофлуоресцентного анализа состава электролита и оценке точности определения криолитового отношения, рассчитанного на основе данных об элементном составе. Разработка этого способа во многом опирается на созданную при участии автора диссертации коллекцию аттестованных стандартных образцов состава электролитов. К несомненным достоинствам исследований, выполненных в этой главе, следует отнести достигнутую хорошую точность рентгенофлуоресцентного определения фтора и кислорода в электролитах. Достигнутая в работе точность определения всех элементов электролита позволила оценить КО исходя из элементного состава, определяемого методом РСФА. Разработанная методика определения КО представляет собой альтернативу используемой на практике комбинации методов рентгеновской флуоресценции и рентгеновской дифракции и является одним из пунктов научной новизны работы.

**Третья глава** посвящена разработке способов повышения точности определения КО в комбинации методов РФА и уточнения концентраций фаз на основе данных РСФА. К важным и новым результатам исследований этой главы следует отнести установление зависимости относительной доли магнийсодержащих фаз в рабочем диапазоне изменения КО и способ определения магнийсодержащих фаз по данным РСФА. Предложен способ оценки содержания рентгеноаморфного кальциевого криолита, на основе данных РФА для хорошо кристаллизующихся фаз и данных РСФА для общего содержания кальция. В качестве наиболее значимого результата следует отметить предложенный автором способ нестандартного рентгенофазового анализа, основанный на методе корундовых чисел, использующий данные рентгенофлуоресцентного определения элементов электролита. Предложен итерационный алгоритм, сочетающий определение фазового и элементного состава, уточнение корундовых чисел фаз, введение коррекции на поглощение при определении фазового состава, уравнение баланса элементного и фазового состава.

**В четвертой главе** приведены результаты опытных испытаний разработанных методов анализа лаборатории ОАО «РУСАЛ Красноярск». Разработанные автором альтернативные используемому на практике способу рутинного определения КО позволили оценить межметодическую погрешность и тем самым повысить достоверность определения. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные методики определения КО, фторидов кальция и магния, глинозема на алюминиевых заводах для оперативного контроля. Следует отметить хорошую сходимость результатов определения КО с помощью разработанного автором нестандартного количественного РФА и результатов химического определения, достигнутую на этапе опытных испытаний (стандартное отклонение 0.02).

Достоверность полученных автором результатов подтверждается измерениями на нескольких различных типах современных рентгеновских дифрактометров и спектрометров, применением математических методов обработки экспериментальных данных, подробной статистической обработкой, сравнением с данными независимых методов анализа, публикацией данных в рецензируемых изданиях.

Следует отметить внушительный список публикаций с участием автора диссертации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в российских журналах, рекомендованных ВАК; и 7 статей в иностранных периодических изданиях, реферируемых в базе Web of Science и Scopus. Результаты исследований автора были представлены на нескольких российских и международных конференциях, и опубликованы в сборниках научных трудов и тезисов докладов. Имеются также 4 патента на изобретения.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

В качестве замечаний к работе можно отметить следующее.



1. В главе второй, посвященной рентгенофлуоресцентному определению элементов в электролитах, ничего не говорится о возможном влиянии гранулометрического состава порошков на интенсивность аналитических линий легких элементов – фтора, натрия, да и других. Процедура измельчения на предприятиях обычно регламентирована и стандартизирована, однако образцы сравнения для калибровки методики, созданные при участии автора, могут и не соответствовать по гранулометрическому составу реальным пробам.

2. В п. 2.5 приведены условия измерения для аналитических линий (табл. 2.9). Однако в предыдущем п. 2.4, посвященном определению глинозема по К-линии кислорода, аппаратные условия определения кислорода не приведены. Это важно, поскольку имеет место наложение второго порядка NaK-линии на ОК-линию. Имеет ли используемый спектрометр, специальный многослойный монохроматор для измерения линии кислорода?

3. В п. 3.1.3 описан способ определения магний содержащих фаз по данным РСФА. Приведена верхняя граница определения фторида магния - 3% масс. Какова нижняя граница определения MgF<sub>2</sub>? Неплохо было бы указать нижнюю границу определения кальциевых криолитов и флюорита. Хотя при низких содержаниях они не оказывают влияния на определение КО.

4. Текст диссертации не свободен от незначительных погрешностей стиля и неточностей. Например, не расшифрована аббревиатура PCA, хотя ее смысл в тексте очевиден. Используется разные термины для обозначения одной величины - массовый абсорбционный коэффициент и массовый коэффициент поглощения. В русскоязычной литературе, на мой взгляд, правильнее использовать второй. В табл. 2.9 не приведены единицы измерения экспозиции.

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего благоприятного впечатления о диссертационной работе.

Диссертация Безруковой Оксаны Евгеньевны соответствует специальности 05.11.13 - приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной задачи повышения точности и достоверности аналитического контроля состава электролитов алюминиевых ванн, имеющей важное значение для оптимизации процесса производства алюминия.

Диссертация соответствует требованиям п.9 "Положения о присуждении учёных степеней" постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а её автор Безрукова О.Е. заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук.

Заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
доктор технических наук,  
Дата

А.Л.Финкельштейн

адрес: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова 379/5, кв. 45.  
тел. 8964 6516240  
e-mail: [finkel@igc.irk.ru](mailto:finkel@igc.irk.ru)

09.06.2018г.



Подпись *Финкельштейн А.Л.*  
ЗАВЕРЯЮ \_\_\_\_\_  
Зав. канцелярией  
ИГХ СО РАН *Горюхов*