

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Безруковой Оксаны Евгеньевны «Комплексный аналитический контроль технологического состава электролита алюминиевого производства методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий

**Актуальность темы диссертационной работы.** На алюминиевых заводах технологический контроль состава электролита выполняется в его охлажденных пробах автоматическими рентгеновскими методами: определение криолитового отношения (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 химического и фазового состава электролита. Использование РФА обусловлено тем, что определение криолитового отношения из рентгенодифракционных характеристик фазового состава является более точным, чем из данных РСФА в связи с недостаточной точностью анализа легких элементов. Однако, контроль криолитового отношения 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 криолитового отношения градуировочными методами РФА и к скрытым потерям выхода металла на единицу электротока в результате корректировки состава электролита в ваннах по неточным данным его контроля. Диссертационная работа Безруковой О.Е., направленная на повышение точности и достоверности аналитического контроля технологического состава электролита электролизных ванн улучшенными и новыми неразрушающими

рентгеновскими методами является актуальной и значимой для алюминиевой отрасли народного хозяйства.

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

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

Основная идея диссертации состоит в разработке методов комплексного рентгеновского оперативного контроля состава проб электролита, которые позволяют повысить точность анализа состава по сравнению с применяемой на алюминиевых заводах аналитической схемой за счет использования данных рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. Для этой цели в диссертационной работе предложен ряд новых рентгеновских методов и оригинальных подходов к их комплексному применению в системе оперативного анализа. Ни один из предложенных подходов ранее не применялся в рентгеновском контроле состава электролита ни в России, ни за рубежом. При этом, повышение точности не требует больших капитальных вложений и нового аналитического оборудования, поскольку разработанные методы могут быть реализованы на существующем рентгеновском оборудовании, уже установленном в заводских лабораториях, с использованием предустановленного производителями аналитического программного обеспечения.

**Научная новизна и достоверность.** Научная новизна заключается в том, что в диссертационной работе разработан 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 линий с использованием градуировочных характеристик и на экспериментально выбранном оптимальном способе

математической коррекции межэлементных влияний на интенсивности линий. Разработана методика выполнения измерений, позволившая достичь точности определения криолитового отношения в промышленном электролите методом РСФА, удовлетворяющей технологическим требованиям производства. В диссертационной работе предлагается использовать данные рентгенофлуоресцентного анализа для расчета криолитового отношения электролита по интенсивности аналитических линий и корундовым числам фторидных фаз, уточняемым по данным количественного элементного анализа представительной группы проб электролита. Разработан итерационный алгоритм уточнения корундовых чисел фторидных фаз в группе проб, входящий в программно-техническое обеспечение метода.

**Практическая значимость результатов работы** заключается в разработке методов и алгоритмов рентгеновского анализа, обеспечивающих существенное повышение точности аналитического контроля химического состава электролитов в технологических процессах производства алюминия. Метод РФА с уточнением концентрации кальциевых, калиевых и магниевых фаз электролита по данным РСФА используется в аналитическом контроле криолитового отношения в ЦЗЛ ОАО «РУСАЛ Красноярск» и ООО «ИТЦ РУСАЛ». Метод РСФА анализа фторидов, глинозема в электролите используется в опытном производстве алюминия по проекту «Инертный анод». Все разработки, представленные в диссертации Безруковой О.Е., используются в лаборатории рентгеновских методов исследования ЦКП СФУ и могут быть внедрены на разных алюминиевых заводах ОК РУСАЛ.

**Апробация результатов работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались 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).

**Степень обоснованности и достоверности полученных положений, выводов и заключений, содержащихся в диссертации.**

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. Обоснованность научных результатов подтверждается использованием апробированных компьютерных программ, методов статистической обработки данных, а также сходимостью результатов лабораторного анализа и результатами промышленных испытаний.

**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).

**Оформление.** Диссертация и автореферат написаны грамотно, стилистика соответствует современному литературному языку. Основные научные положения изложены четко и ясно. При оформлении диссертации применены графические материалы, выполненные на достаточно высоком уровне. Содержание автореферата соответствует положениям и выводам диссертационной работы.

### По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В схеме разработанного градуировочного рентгенофлуоресцентного метода, приведенной на рисунке 2.5 (глава 2, стр. 68), выполняется измерение характеристических линий шести элементов: Na, F, Ca, Mg, K, O. В работе показано, что эти элементы позволяют определять все характеристики состава электролита, включая криолитовое отношение и глинозем. Однако, алюминий также является одним из основных элементов электролита. В связи с этим возникает вопрос: почему в работе не осуществлялось измерение содержания алюминия в электролите?

2. В таблице 3.1 (глава 3, стр. 70) приведен фазовый состав проб промышленного электролита, определенный на основании экспериментальных исследований электролитов различных составов. Показано, что в технологическом интервале значений криолитового отношения могут кристаллизоваться доли процента эльпасолита ( $K_2NaAlF_6$ ). Однако, в соответствии со схемой усовершенствованного метода рентгенодифракционного анализа криолитового отношения, приведенной на рисунке 3.19 (глава 3, стр. 110) концентрация эльпасолита не измеряется, а связанные в нем фториды натрия и алюминия не учитываются в расчете криолитового отношения из фазового состава. Почему эльпасолит не включен в схему усовершенствованного рентгенодифракционного анализа? Как концентрация эльпасолита влияет на точность измерения криолитового отношения этим методом?

3. Преимуществом и новизной предложенного алгоритма нестандартного рентгенофазового анализа (рисунок 3.20, стр. 112) является уточнение корундовых чисел по элементному составу группы проб электролита. В диссертации точность анализа оценена только путем сравнения данных фазового анализа с химическим, без учета реальной структуры проб. Насколько универсален предложенный метод нестандартного анализа? Будет ли анализ по методу корундовых чисел в соответствии с предложенным алгоритмом обеспечивать требуемую

технологией точность анализа криолитового отношения электролитов, отличающихся по составу от рассмотренных в диссертации?

4. На схеме усовершенствованного метода рентгенофазового анализа криолитового отношения, приведенной на рисунке 3.19, указано, что измеряются интенсивности дифракционных пиков фаз криолита, хиолита, флюорита, кальциевых криолитов, а также, магниевых фаз - веберита, нейборита. Но диссертантом в этом методе для анализа магниевых фаз предложено использовать только данные рентгенофлуоресцентного анализа фторида магния. В связи с этим, неясно, для чего же требуется измерение веберита и нейборита.

5. В диссертации отсутствует обоснование ограничений, накладываемых на области применения разработанных методов, таких, как составы электролита, режимы отбора и подготовки проб, используемого оборудования.

### **Заключение.**

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 на основании выполненных автором 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, имеющей существенное значение для металлургической отрасли и развития методов контроля природной среды.

Диссертация «Комплексный аналитический контроль технологического состава электролита алюминиевого производства методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа», соответствует требованиям п.9 "Положения о присуждении учёных степеней"

