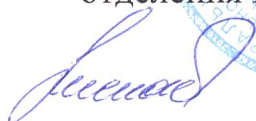


"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель директора по научно-
организационной работе
Федерального исследовательского центра
«Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук»,



Чесноков Николай Васильевич

"30" мая 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу *Безруковой Оксаны Евгеньевны «Комплексный аналитический контроль технологического состава электролита алюминиевого производства методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа»*, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий

Диссертационная работа О.Е.Безруковой посвящена вопросам повышения точности и достоверности аналитического контроля состава электролита алюминиевого производства. Эффективность технологического процесса электролиза алюминия существенно зависит от обеспечения оптимального состава электролита в электролизных ваннах. К сожалению, в настоящее время не существует универсального метода для оперативного аналитического контроля состава электролита. Арбитражные химические методы выполняются недостаточно быстро из-за длительной пробоподготовки, приборные физико-химические методы имеют недостаточно удовлетворительные метрологические характеристики. Несмотря на многолетнее развитие оперативного контроля технологического процесса методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, до сих пор не обеспечена технологически требуемая точность такого контроля, что приводит к скрытым потерям металла за счет неправильной корректировки состава электролита. Автором предложены усовершенствованные методы, основанные на

интеграции рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов с применением методов математической коррекции межэлементных влияний.

Для компенсации факторов, снижающих эффективность применяемых методов анализа, автором разработаны методики комплексного выполнения измерений содержания фторидов и глинозема в пробах электролита, алгоритмы повышения точности определения количественных характеристик, эффективность которых проверена в производственных условиях и при анализе стандартных аттестованных образцов состава электролита. Выбраны оптимальные методы математической коррекции межэлементных влияний на интенсивности линий. Предложена методика точного измерения концентраций кальцийсодержащих и магнийсодержащих фаз по данным рентгенофлуоресцентного определения магния и кальция. Предложен нестандартный метод рентгенофазового анализа для независимого параллельного контроля результатов градуировочного рентгенофазового метода. Для апробации и оценки точности предложенных способов анализа были разработаны и аттестованы стандартные образцы состава из проб промышленного электролита в пределах рассматриваемого диапазона концентраций. Проведена метрологическая аттестация разработанного комплекта стандартных образцов, которые приняты в качестве отраслевых стандартов.

Актуальность работы определяется возможностью обеспечения технологически необходимой достоверности оперативного контроля и корректировки состава криолитового электролита в производстве алюминия. А также повышения за счет этого эффективности всего процесса (в частности выхода по току), что представляет несомненный экономический интерес для народного хозяйства. В этой связи тема, выбранная автором диссертации, является перспективной и представляет, как научный, так и практический интерес.

Диссертация изложена на 139 стр. машинописного текста, содержит 31 рисунок и 30 таблиц, и состоит из Введения (7 стр.), обзора литературы на 28 стр., и 3 глав, посвященных изложению экспериментальных результатов на 84 стр., четырех основных выводов и списка использованных литературных источников (120 наименований).

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы и определены задачи, которые необходимо решить для ее достижения. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их

апробации и приведены положения, выносимые на защиту.

В Литературном обзоре проведен анализ сведений о современном состоянии исследований в области анализа состава и технологического контроля состава электролита алюминиевого производства. Особое внимание уделено методу рентгеновской дифракции с использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда и специализированной аппаратуре для совместного проведения рентгенофазового и рентгено-флуоресцентного анализа образцов. На основании критического анализа литературы определены факторы, снижающие эффективность градуировочных и безэталоных способов определения криолитового отношения, корректно выполнена постановка задачи исследования.

Вторая глава посвящена разработке методов рентгенофлуоресцентного определения технологических характеристик промышленного электролита алюминиевого производства. На основе ранее полученных стандартных образцов определены градуировочные характеристики для разных приборов, предложены методики определения и корректировки криолитового отношения и глинозема, приведшие к существенному снижению погрешности анализа, проведено определение и сравнение метрологических параметров для разных способов расчета криолитового отношения.

Третья глава посвящена вопросам разработки методов комплексного (рентгенофазового + рентгено-флуоресцентного) количественного анализа состава электролита. Определены фазовые превращения при различных температурах соединений NaCaAlF_6 , $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, Ca_2AlF_7 и CaAlF_5 . На основе анализа фазового состава субсолидусной части области кристаллизации криолит-содержащих систем $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ решена актуальная для автоматизации определения криолитного отношения задача корректного измерения содержания кальциевых криолитов в электролите. Разработан итерационный способ определения магнийсодержащих фаз по данным рентгено-флуоресцентного анализа.

Четвертая глава посвящена опытным испытаниям предложенных методов.

Работа хорошо структурирована, присутствуют выводы по каждой главе.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1) В табл.1.2 (с.16 диссертации) названия минеральных фаз приведены на английском, тогда как по тексту используются русскоязычные названия. Не приведены ориентировочные диапазоны концентраций (что было бы логично).

Кроме того, некоторые названия являются названиями не минеральных фаз, а химических соединений. Далее по тексту используются именно названия фаз, не привязанные к табл.1.2.

2) Регрессионные зависимости и корректировки содержания фаз приведены для достаточно узких диапазонов КО (например, для магнийсодержащих фаз – 2,65-2,85 ед. КО). Что происходит с уравнениями за границами диапазонов? Хотя бы в пределах КО, определяемых комплектом стандартных образцов.

3) По результатам анализа рис.3.7 (с.83 диссертации) делается вывод об отсутствии четких функциональных зависимостей долевого распределения фаз кальциевого криолита от криолитного отношения. Почему нельзя использовать корреляционные? Явно прослеживаются два участка: горизонтальный и наклонный. Какова будет точность такого определения? Автор отбрасывает эту возможность без достаточного обоснования. Хотя бы предоставьте расчетные кривые и коэффициенты корреляции.

4) Обозначения на рисунках (особенно на дифрактограммах) крайне мелкие. Это не является проблемой для электронного варианта. Но разобрать что-либо в бумажном варианте совершенно невозможно!

Выводы. Сделанные замечания, однако, не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы и не снижают оценки выполненной работы. Достоверность и корректность представленных результатов не вызывает сомнений. Сделанные выводы обоснованы. Автореферат вполне отражает содержание диссертационной работы. Результаты достаточно полно опубликованы в реферируемых изданиях, прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Новизна предлагаемых решений защищена четырьмя патентами РФ. О.Е.Безруковой представлено законченное целостное научное исследование, оформленное надлежащим образом.

Диссертантом решена важная научно-техническая задача повышения точности и достоверности количественного рентгенофазового анализа и минимизации факторов, влияющих на дифракционные характеристики минеральных фаз на примере промышленного электролита производства алюминия за счет корректировки результатов по данным рентгено-флуоресцентного спектрального анализа.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в заводских аналитических лабораториях алюминиевых заводов, проводящих контроль состава текущего электролита ванн электролиза. А именно: КрАЗ, САЗ, БрАЗ, НкАЗ и др.

По формальным признакам, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, установленным п.9 Положения, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Безрукова Оксана Евгеньевна заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

Диссертационная работа Безруковой Оксаны Евгеньевны «Комплексный аналитический контроль технологического состава электролита алюминиевого производства методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа» обсуждена на научном семинаре «Физическая химия, методы исследования и анализа» Института химии и химической технологии СО РАН. Протокол №2 от 17 мая 2018 г.

Заведующий лабораторией рентгеновских и спектральных методов анализа ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», канд.техн.наук

Жижаев Анатолий Михайлович

660036, г.Красноярск,

Академгородок 50, строение 24,

Институт химии и химической технологии СО РАН,

Тел.: +7(391)205-19-34

E-mail: zhyzhaev@icct.ru

Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН).