

На правах рукописи

Юновидов Дмитрий Валерьевич

**Программно-аппаратный рентгенофлуоресцентно–оптический комплекс
для анализа сложных фосфорсодержащих удобрений**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2017

Работа выполнена в АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова» (АО «НИУИФ»)

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент, начальник отдела качества и стандартизации АО «НИУИФ»
Соколов Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: Еременко Юрий Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автоматизированных и информационных систем управления Старооскольского технологического института им. А.А. Угарова (филиал) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Багаев Кирилл Александрович, кандидат физико-математических наук, технический директор ООО «Ньюком-НДТ».

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра автоматизации процессов химической промышленности

Защита диссертации состоится 22 декабря 2017 года в 16.00 часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д002.034.01 при Институте аналитического приборостроения по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33, лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института аналитического приборостроения и на сайте <http://iairas.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор физико-математических наук



Буляница
Антон
Леонидович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Современное промышленное производство представляет сложный и многофакторный процесс, в котором участвуют три ключевых объекта: входящее сырье, промежуточные объекты и готовая продукция. Практика показывает, что без комплексного учета параметров и ключевых стадий производства невозможно добиться воспроизводимого и качественного конечного результата. Одним из наиболее информативных методов аналитического контроля является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Данный метод широко распространен в аналитической и производственной практике, поскольку обладает целым рядом необходимых качеств: широкий диапазон определяемых концентраций (от 0,0001 до 100 мас. %); простая пробоподготовка; возможность анализа широкого спектра элементов – от бора до урана; экспрессность; многоэлементность; простота автоматизации; возможность использования в промышленных и полевых условиях; разнообразная приборная реализация (от портативных и дешевых энергодисперсионных переносных приборов, до сверхточных и чувствительных стационарных волновых систем).

В то же время, несмотря на развитость математического аппарата и разнообразие приборного парка, рассматриваемый метод не нашел широкого применения в промышленном производстве минеральных удобрений. Одна из возможных причин этого кроется в сложности промышленных объектов. Такие продукты обладают комплексной матрицей, что значительно увеличивает погрешность прямого анализа.

Однако развитие компьютерной техники, математического аппарата и аналитических методов позволяет накапливать и обрабатывать практически любые объемы информации для получения более подробного представления о протекающих процессах. С помощью алгоритмов предобработки данных, методов классификации и множественной регрессии становится возможным проведение многомерного анализа образцов. Приведенные методы анализа больших данных (АБД) отлично подходят для энергодисперсионного (ЭД) РФА, который обладает высокой информативностью получаемого спектра. Дополнительной особенностью ЭД РФА является простота комбинирования получаемой информации с другими аналитическими и физическими методами контроля для комплексного описания производственного процесса.

Объект исследования: сложные фосфорсодержащие минеральные удобрения и их параметры качества.

Цель работы: создание программно-аппаратного комплекса на основе энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра и оптического регистратора для повышения эффективности, экспрессности и надежности контроля качества выпускаемых сложных фосфорсодержащих удобрений (многофакторного мониторинга физических и химических свойств исследуемых проб).

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи:**

1. Выделить значимые химические и физические параметры для эффективного учета сложной матрицы комплексных фосфорсодержащих удобрений.
2. Разработать конкурентную и экономически эффективную аппаратную систему экспрессного получения физико-химической информации об объектах анализа.
3. Разработать и автоматизировать алгоритм выделения и расчета информативных признаков при контроле качества производимой продукции.
4. Создать прототип единой аналитической базы исследуемых объектов и обеспечить возможность использования методов анализа больших данных.
5. Теоретически обосновать и разработать схему комплексного анализа сложных фосфорсодержащих удобрений для минимизации потерь сырья и энергоресурсов при переходе с одной производимой марки на другую.
6. Обеспечить удобство пользования данным методом в заводских лабораториях (упрощение программной, процедурной и аналитической части комплекса).

Научная новизна.

В результате выполнения диссертационной работы:

1. На основании полученных экспериментальных данных разработана ранее не применявшаяся программно-аппаратная схема оптического анализатора с ЭД рентгенофлуоресцентным (РФ) спектрометром для многофакторного экспрессного анализа свойств сложных фосфорсодержащих удобрений.
2. Разработаны и автоматизированы экспрессные методы определения содержания различных химических элементов, типа, марки, фракционного состава и степени обработки кондиционирующими добавками (к.д.) анализируемых объектов.
3. На основании данных рентгенофлуоресцентно-оптического комплекса создана оригинальная аналитическая база данных физических и химических свойств исследуемых объектов, позволяющая увеличить точность и быстродействие измерений.
4. Показана возможность проведения регрессионного и классификационного анализа марок выпускаемых удобрений по всем основным питательным элементам (N, P, K) и серы в широком концентрационном диапазоне.
5. На основе ЭД РФА и составленной базы данных предложен способ определения азота в минеральных удобрениях, прямое детектирование которого методом ЭД РФА невозможно.
6. Создано алгоритмическое и программное обеспечение для разработанного аппаратного комплекса, обеспечивающее автоматический расчет аналитических сигналов, поиск корреляций и статистический анализ больших массивов данных.
7. Разработан способ определения фракционного состава запрессованных проб для ЭД РФА с использованием системы оптического контроля.

Практическая значимость.

Разработанные методы контроля и приборы на их основе используются при производстве сложных фосфорсодержащих удобрений на предприятиях холдинга «ФосАгро». Разработанные алгоритмы обработки данных использованы в отечественных ЭД РФ спектрометрах производства АО «Научные приборы».

1. Для реализации метода измерения физико-химических свойств готовой продукции разработан программно-аппаратный комплекс, который позволил увеличить чувствительность, точность и быстродействие исследования качества выпускаемых сложных фосфорсодержащих удобрений.
2. Создан и автоматизирован ранее не применявшийся прототип программно-аппаратного комплекса для оценки качества производимой продукции и ее экспресс-анализу на химический состав по всем основным питательным элементам, сере и фракционному составу. Предложенное оборудование имеет широкие перспективы для анализа промышленных объектов как в лаборатории, так и непосредственно в производственных условиях.
3. Разработана и реализована оригинальная методика контроля таких физических свойств гранулированных минеральных удобрений, так гранулометрический состав и качество обработки кондиционирующими добавками.
4. Предложена схема комплексного анализа сложных фосфорсодержащих удобрений для минимизации потерь сырья и энергоресурсов при переходе с одной производимой марки на другую.

Достоверность научных положений и выводов подтверждается соответствием разработанных физико-математических моделей и теоретических расчетов с результатами большого объема экспериментальных исследований.

Положения, выносимые на защиту.

- Программно-аппаратный комплекс на основе ЭД РФ спектрометра и оптического регистратора, позволяющий проводить многофакторный экспрессный анализ сложных фосфорсодержащих удобрений.

- Алгоритм создания базы данных физико-химических свойств промышленных объектов, таких как: содержание различных химических элементов, тип, марка, фракционный состав и степень обработки кондиционирующими добавками.
- Оригинальная математическая модель экспрессного комплексного анализа пробы для определения:
 - физических свойств: тип, максимальная фракция и наличие кондиционирующей добавки.
 - химического состава и марки выпускаемых удобрений по всем основным питательным элементам и сере, включая азот, прямое определение которого методом ЭД РФА невозможно.
- Алгоритмическое и программное обеспечение «DSpectra» для разработанного аппаратного комплекса, обеспечивающее автоматизированный расчет аналитических сигналов, поиск корреляций и статистический анализ больших массивов данных.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы использованы при решении аналитических задач производства минеральных удобрений в лабораториях промышленных объектов холдинга «ФосАгро», АО «НИУИФ» и аналитических приборах, производства АО «Научные приборы».

Основные положения диссертационной работы доложены на конференциях и семинарах:

- «2 съезд аналитиков России», г. Москва, 2012 г.;
- научно-практический семинар «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты», г. Москва, 2013 и 2014 г.;
- «VIII международная конференция по рентгеноспектральному анализу», г. Иркутск, 2014 г.;
- научная конференция молодых ученых «Ломоносов», г. Москва, 2014 и 2015 г.г.,
- семинар «Новое в теории и практике рентгенофлуоресцентного анализа. Развитие программного и методического обеспечения рентгеновских аналитических приборов производства АО «Научные приборы»», г. С. Петербург, 2016 г.
- «3 съезд аналитиков России», г. Москва, 2017 г.

В соответствии с паспортом специальности (01.04.01 – «Приборы и методы экспериментальной физики») в диссертационной работе проведена разработка методов измерений физических величин, позволяющих существенно увеличить точность, чувствительность и быстродействие измерений для систем контроля качества выпускаемой продукции. Реализована автоматизация физического эксперимента. Разработан малогабаритный и эффективный прибор для получения комплексной физической и химической информации о качестве минеральных удобрений.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 2 в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК Российской Федерации, 4 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях и семинарах, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Список печатных работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Содержание диссертации изложено на 187 страницах и состоит из введения, шести глав, заключения, приложения и списка литературы, содержащего 116 наименований. Работа содержит 50 таблиц и иллюстрирована 65 рисунками.

Краткое содержание работы.

Введение (первая глава) посвящено обоснованию актуальности темы диссертации. Сформулированы цели и задачи, определены научная новизна и практическая значимость работы, выделены основные положения, выносимые на защиту.

Во второй главе дан обзор отечественной и зарубежной литературы, связанной с темой диссертации. Приведены характеристики современного промышленного производства сложных фосфорсодержащих удобрений. Выделены основные продукты, от которых зависит качество протекания производственного процесса: исходное сырье (апатит), экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) и различные типы и марки агрохимикатов. Так, тип удобрения отражает наличие тех или иных макро- и микрокомпонентов (МАФ – моноаммонийфосфат (NP), NPK, NPK(S), NP(S+S)+Zn – содержит в дополнении к общей еще и элементную серу и цинк). В свою очередь марка отражает количественное содержание компонентов, обозначенных в типе (12-52, 15-15-15, 4-30-15(16), 12-40(6+3)+1 соответственно). Описан основной объект исследования – сложные фосфорсодержащие минеральные удобрения. Рассмотрены физические и химические параметры матриц объектов и выделены маркеры качества готовой продукции. Исследованы способы обработки аналитической информации и выявлены тенденции современной промышленности к комплексности, экспрессности и удешевлению анализа. Проведен обзор методов аналитического контроля в производственной и экологической практике, оценены динамика их развития и критерии применимости. Обосновано использование ЭД РФ анализа (рис. 1) как наиболее информативного и экспрессного. Выделены необходимые пути программной и аппаратной доработки метода для охвата основных химических и физических параметров исследуемых объектов. Поставлены задачи исследования.

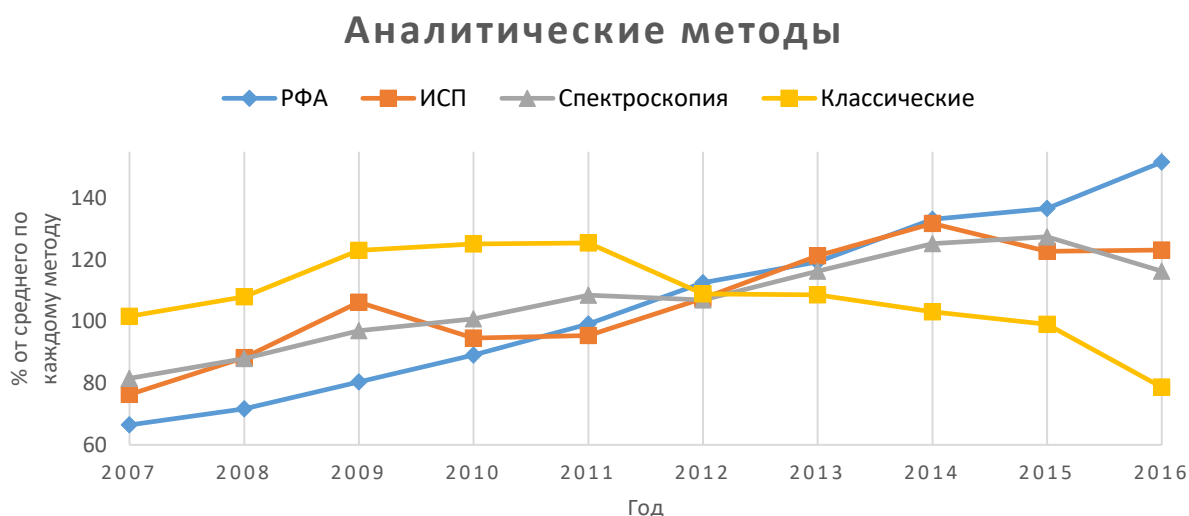


Рис. 1. Динамика количества статей, посвященных тому или иному аналитическому методу, нормированных на среднее количество статей в год. Выборка состоит из статей, опубликованных за последние 10 лет по результатам «Scopus». В «РФА» объединены ЭД и волновой методы РФ анализа; «ИСП» - различные виды спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСА); «Спектроскопии» - методы спектроскопии без использования ИСП; «классических» - титрование и гравиметрия.

Третья глава посвящена теоретическому обоснованию возможности проведения многофакторного контроля сложных фосфорсодержащих удобрений, их классификации, регрессии и кластеризации. Описаны способы математического и статистического учета свойств объектов. Приведены использованные в работе математические алгоритмы.

Чтобы добиться полноты и качества анализа промышленных объектов, сопоставимого с количественным анализом в аналитической химии, необходимо минимизировать шумовые составляющие спектров исследуемых объектов. Для этого проведен анализ существующих алгоритмов начальных математических преобразований данных:

- нормализация, балансировка и кодирование данных;
- сглаживание и расчет аномалий на изображениях с оптического регистратора;
- сглаживание РФ спектра различными алгоритмами (средний и медианный фильтры, Савицкого-Голея или Фурье-преобразование с отсечением шумовых частот);
- использование различных алгоритмов выявления и расчета интенсивностей характеристических линий (дифференцирование и алгоритм «нулевого фильтра»).

Основные признаки промышленных матриц и их типы, необходимые для построения общей базы данных «объекты-признаки», приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные признаки и типы данных, используемые в работе

Признак	Тип принимаемых значений
Интенсивности химических элементов в спектре	вещественный
максимальная фракция	категориальный*
предварительная сушка	бинарный
удельное количество артефактов карты поверхности	вещественный
удельная площадь артефактов карты поверхности	вещественный
тип пробы	категориальный*
марка удобрения по основным питательным элементам	вещественный

* признаки, значения которых определяют факт принадлежности к какой-то категории (так же известны как факторные или номинальные)

Для выявления недостающих бинарных и категориальных данных матрицы «объекты-признаки» приводятся различные модели классификации, использованные в работе: логистическая регрессия, регрессия с регуляризацией, случайный лес и наивный Байес. Классификация используется для отслеживания качества выпускаемого продукта и близости его химических и физических свойств к требуемым для соответствующего класса объектов. Данная информация особенно актуальна при контроле перехода производства с одной марки удобрений на другую. Точная и воспроизводимая классификация позволяет обеспечить быстрый и оптимальный выход промышленного комплекса на требуемый режим.

После необходимой классификации рассмотрены варианты регрессионного анализа для определения химических свойств объектов: марки и химического состава. Коэффициенты регрессии оптимизируются с использованием регуляризаторов:

- L_1 (гребневый, Ridge): $w = \operatorname{argmin}_w \left(\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (\langle w, x_i \rangle - y_i)^2 + \lambda \sum_{j=1}^d w_j^2 \right)$;
- L_2 (лассо, Lasso): $w = \operatorname{argmin}_w \left(\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (\langle w, x_i \rangle - y_i)^2 + \lambda \sum_{j=1}^d |w_j| \right)$;

тогда как коэффициенты для метода наименьших квадратов без регуляризации:

- $w = \operatorname{argmin}_w \left(\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (\langle w, x_i \rangle - y_i)^2 \right)$.

где: w - коэффициент перед параметром, x_i - параметр, $\langle w, x_i \rangle$ - скалярное произведение вектора коэффициентов на вектор параметров, y_i - искомая величина (отклик), l - количество параметров, d и λ - оптимизационные параметры.

В результате проведенного обзора обоснован выбор тех или иных алгоритмов АБД и приведены формулы расчета метрик качества рассмотренных алгоритмов: точности,

полноты и F-меры для классификации; среднее квадратичное отклонение (СКО) и коэффициентов корреляции Пирсона и Спирмана для регрессии. По каждому из представленных алгоритмов описана процедура подбора оптимального набора параметров методом «поиска по сетке» (перебор всех возможных комбинаций с определенным шагом). Дополнительно приведены различные алгоритмы понижения размерности данных и визуализации кластеров на плоскости.

В **четвертой главе** описана постановка экспериментальной работы. Приведена принципиальная схема разработанного оборудования (рис. 2), а так же перечислены использованные ресурсы: приборы, реактивы и рабочие пробы.

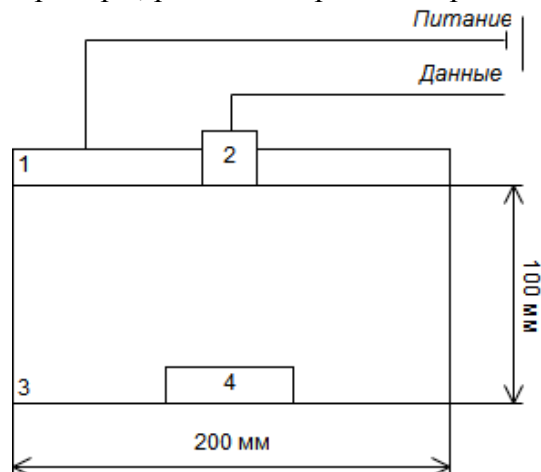


Рис. 2. Принципиальная схема оптического регистратора для оценки физических свойств излучателей. 1 – светодиодная лента освещения (с белым и УФ светом), 2 – оптический регистратор, 3 – поверхность, не пропускающая внешнего света, 4 – проба (излучатель).

Приведен план многофакторного эксперимента с использованием АБД для контроля перехода производственной линии с производства NP(S) удобрений марки 12-40(10) на производство NP(S+S)+Zn удобрений марки 12-40(6+3)+1 в промышленных условиях. Описаны основные процедуры подготовки проб для классификационного и регрессионного анализа. Составлены общие таблицы использованных в работе проб (7 типов объектов, порядка 170 проб в 3 параллелях). Описан алгоритм подбора оптимальных режимов работы оборудования для обеспечения наиболее информативного анализа.

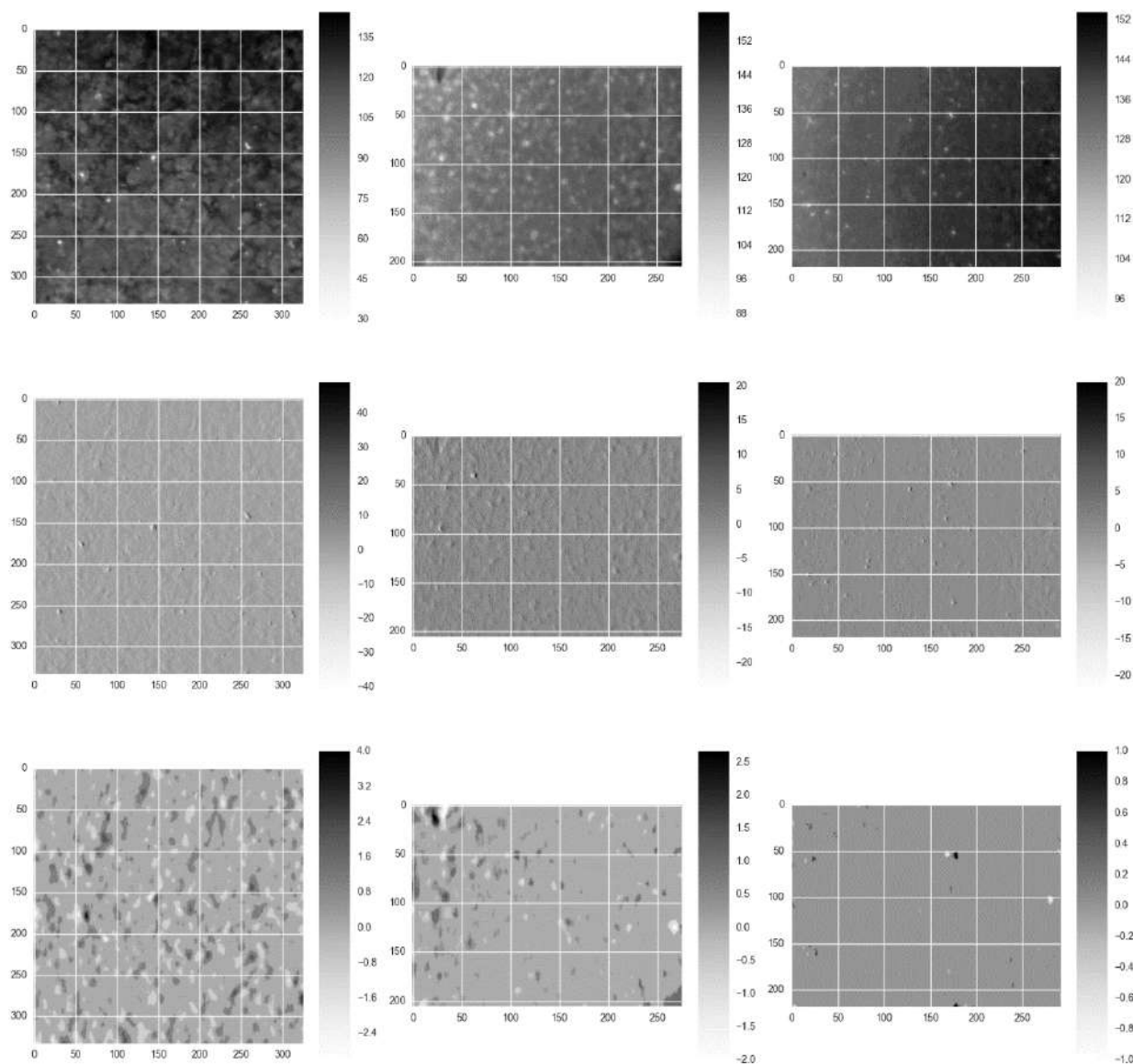
Составлена общая процедура подготовки проб (излучателей), которая включает в себя следующие стадии: отбор представительной пробы из массы готового продукта и пробоподготовка аналитической пробы. Для анализа пробу перетирали до различной крупности фракций и прессовали в таблетки диаметром 20 мм в виде «сэндвич-структуры» на подложке из борной кислоты. Далее описан общий алгоритм измерения оптических и физических свойств прессованных и гранулированных проб с помощью разработанного программно-аппаратного комплекса.

В результате составлен экспериментальный план для набора данных и их последующего анализа с использованием ранее выбранных алгоритмов.

Пятая глава посвящена процедуре разработке макетных образцов оборудования и единой базы данных исследуемых объектов. Приведены характеристики работы оптического анализатора для оценки физических параметров исследуемых проб (таких как максимальная фракция и наличие кондиционирующей добавки (к.д. – органические соединения, флуоресцирующие в УФ диапазоне, количество кондиционера – показатель расхода самого дорогого реагента на производстве). Для выявления необходимых признаков используется фотография поверхности пробы (в обычном и УФ свете), разрешением не менее 640×420 пикселей и выделяется область поверхности объекта анализа размером не менее 100×100 пикселей. По выделенной области строится «карта поверхности» (рис. 3) – интенсивность яркости каждого пикселя, рассчитанная по формуле:

$$I = \frac{I_R + I_G + I_B}{3}$$

где: I , I_R , I_G , I_B – общая яркость и интенсивности по красному, зеленому и синему каналам соответственно.



а)

б)

в)

Рис. 3. Пример работы алгоритма обработки фотографий поверхности излучателей. По осям отложена ширина и длина изображения в пикселях. а) – запрессованные гранулы, б) – запрессованный порошок фракции менее 500 мкм, в) – запрессованный порошок фракции менее 100 мкм. Первый ряд – необработанное изображение, второй ряд – продифференцированное изображение, третий ряд – продифференцированное и сглаженное изображение, формирующее «карту поверхности».

По сглаженной карте поверхности выделяется удельная площадь артефактов. Теоретические расчеты, выполненные для целого ряда исследуемых объектов, показали, что данный параметр хорошо согласуется с признаками: обработки кондиционирующими добавками в случае работы при УФ освещении (бинарный признак - 0 и 1) и максимальной фракцией порошка в случае работы в видимом свете (категориальный признак: гранулы, 500 мкм и 100 мкм). Проведен подбор параметров выделения аналитической информации

по усилению монотонной корреляции с целевой переменной – фракцией объекта (рис. 4). Таким образом выделены оптимальные параметры работы алгоритма по количеству и размерам аномалий (окно медианного фильтра 10 пикселей и константа поиска контуров 0,5).

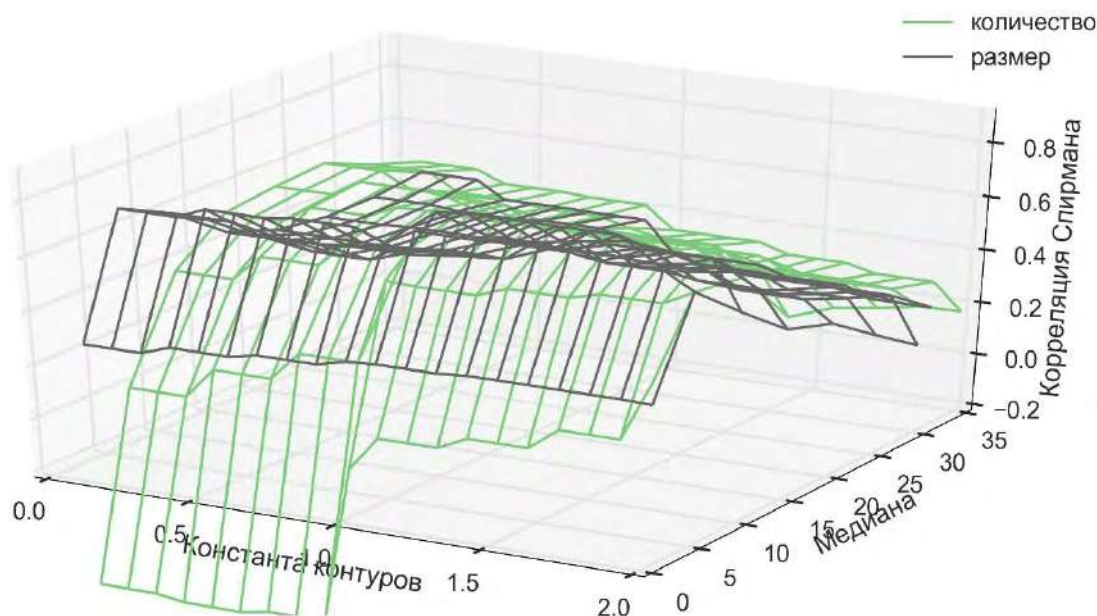


Рис. 4. Корреляционная поверхность для удельного среднего размера и количества распознанных аномалий на карте поверхности. По оси x – величина окна сглаживания, по оси y – величина константы контуров – используется для первоначального приближения алгоритма поиска контура, по оси z – коэффициент корреляции Спирмана, отражающий силу монотонной взаимосвязи количества или размера найденных аномалий с максимальной фракцией пробы.

Затем проводился подбор условий выделения аналитической информации из РФ спектров исследуемых объектов для нивелирования уровня шума и уменьшения искажения информации. По каждому исследованному типу минерального удобрения при разных условиях работы алгоритмов оценены такие метрики качества как: сила сглаживания, удельное СКО сигналов в спектре, величина сдвига характеристической линии по шкале энергий, количество автоматически найденных линий. Для выделения физико-химических признаков пробы из спектра обоснован выбор следующих алгоритмов:

1. Сглаживания спектра по Савицкому-Голею, как наиболее быстрому и не изменяющему форму и положения пика, с шириной окна в 10 точек и аппроксимацией полиномом 4 степени.

$$y(i)^l = \sum_{i=-\frac{m-1}{2}}^{\frac{m-1}{2}} 1 + P^{or}[C(i)y(j+i)]$$

$$\frac{m+1}{2} \leq j \leq n - \frac{m-1}{2}$$

где: $y(i)^l$ – исправленное значение спектра, $y(i)$ – исходное значение спектра, P^{or} – полином, or – заданная степень полинома, $C(i)$ – оптимизационные коэффициенты, n – количество точек в окне, m – полуширина окна.

2. Автоматический поиск характеристических линий и выделение фоновой составляющей алгоритмом «нулевого фильтра» с шириной окна (v) в 10 единиц и шириной сдвига (w) в 10 единиц, который является наиболее гибким и точным.

$$y(i)^l = \sum_{k=-v-\frac{w}{2}}^{v+\frac{w}{2}} h(k)y(i+k)$$

$$h(k) = \begin{cases} \frac{-1}{2v}, & -v - \frac{w}{2} \leq k < -\frac{w}{2} \\ \frac{1}{w}, & -\frac{w}{2} \leq k \leq \frac{w}{2} \\ \frac{-1}{2v}, & \frac{w}{2} < k \leq \frac{w}{2} + v \end{cases}$$

где: $y(i)^l$ – исправленное значение спектра, $y(i)$ – исходное значение спектра, $h(k)$ – коэффициент, v – первый параметр окна, w – второй параметр окна (характеризует сдвиг относительно первого, должен быть четным).

Результат работы описанных алгоритмов в полностью автоматическом режиме приведен на рис. 5.

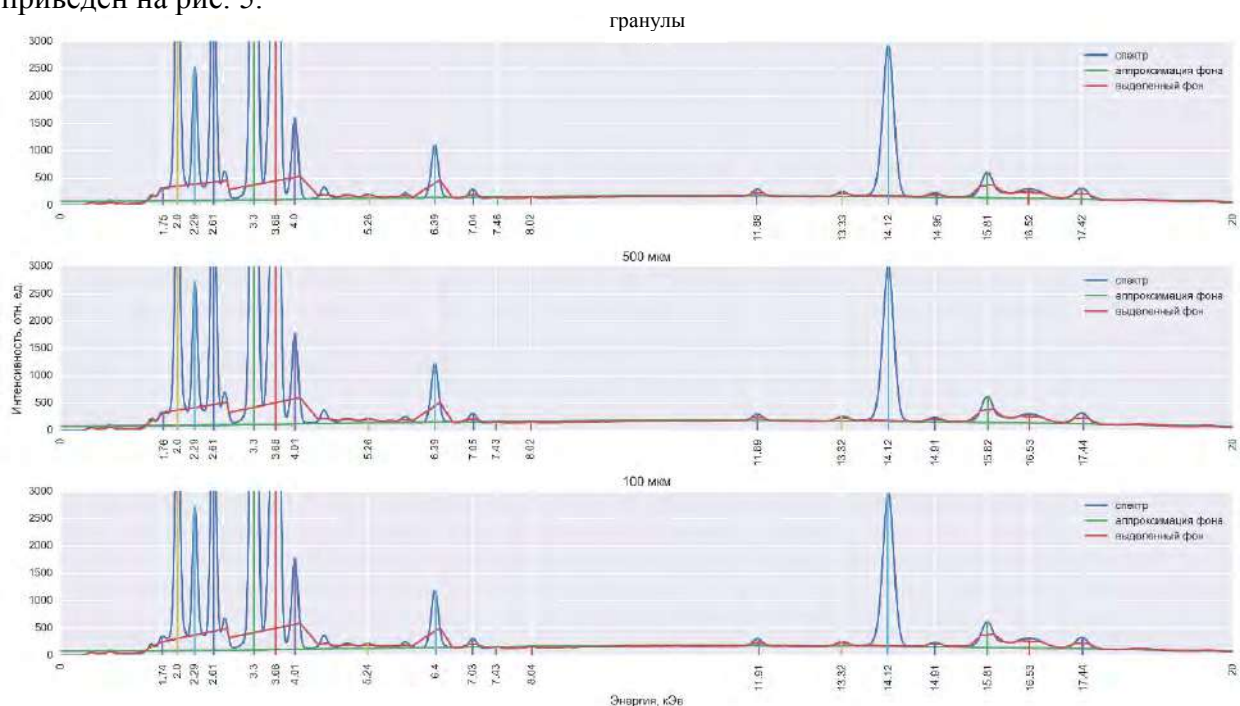


Рис. 5. Работа алгоритма подготовки и выделения аналитического сигнала из РФ спектров исследуемых объектов на примере различных запрессованных фракций NPK(S) удобрения.

По найденным оптимальным параметрам выделена наиболее значимая информация по результатам анализа рентгено-оптическим комплексом и проведена ее предобработка (балансировка, нормализация и кодирование). С использованием полученной информации составлена единая база данных «объекты-признаки».

Шестая глава посвящена работе с полученной базой данных - преобразованию выделенных свойств проб в полезную аналитическую информацию. Проводился анализ различных моделей классификации, регрессии и кластеризации по выделенным свойствам минеральных удобрений (табл.1) для расчета параметров, характеризующих качество сложных фосфорсодержащих удобрений. Приведены оценки предложенных моделей на основании метрик точности, полноты, F-меры, СКО и коэффициента корреляции Пирсона.

Проведена поиск оптимальных параметров работы пяти классификационных алгоритмов: регрессии и регрессии с регуляризацией (L1 и L2), случайного леса и наивный Байес. Описанные алгоритмы использованы для определения типа пробы, фракционного состава и наличия предварительной сушки исследуемых объектов. Проведено сравнение

качества работы алгоритмов по каждому из частей аппаратного комплекса (оптической и ЭД РФ) и обосновано использование обобщения данных. Наиболее универсальной оценкой качества работы классификации является F-мера (гармоническое среднее точности и полноты, табл. 2):

$$F = \frac{2 \times \text{точность} \times \text{полнота}}{\text{точность} + \text{полнота}}$$

Показано, что алгоритм случайного леса, как правило, является более точным и полным, таким образом обосновано его дальнейшее использование.

Таблица 2. Качество работы классификаторов по F-мере (%).

Классификатор	Марка по азоту	Марка по фосфору	Марка по калию	Марка по сере	Фракция	Наличие предварительной сушки
Регрессия	99,31	99,78	99,59	99,56	92,40	72,94
Регрессия с L1 регуляризацией	99,65	99,78	99,57	98,87	92,51	73,08
Регрессия с L2 регуляризацией	99,65	99,78	100,0	98,99	91,33	68,46
Случайный лес	100,0	100,0	100,0	98,99	98,40	73,37
Наивный Байес	71,12	60,71	66,84	73,72	53,32	73,04

По обобщенным данным проведен поиск оптимальных параметров алгоритмов регрессии для определения химического состава исследуемых удобрений. В качестве метрик качества выбраны СКО и коэффициент детерминации.

С использованием подходов классификации заполнены все недостающие физические параметры в исходной матрице. Далее, по всему набору признаков, строилась модель регрессии для расчета содержания основных питательных элементов в объекте. Результатом работы алгоритма является возможность непрямого определения содержания азота. Результаты работы алгоритмов регрессии с оптимальными параметрами для проб любой крупности по всем типам исследованных удобрений приведены в табл. 3.

Таблица 3. Качество работы алгоритмов регрессии по R², %

Регрессия	Концентрация азота	Концентрация фосфору	Концентрация калию	Концентрация серы
Диапазон концентраций, масс. %	[0; 16]	[15; 52]	[0; 20]	[0, 20]
Линейная регрессия	98,78	98,00	99,61	98,17
Регрессия с L1 регуляризацией	97,04	97,10	99,26	95,79
Регрессия с L2 регуляризацией	98,78	97,70	99,61	98,17

Таким образом предложенные алгоритмы классификации и регрессии работают с достаточной точностью (в общем случае более 98 % по выбранным метрикам качества), автоматизированы и обеспечивают быструю оценку качества выпускаемой продукции по основным маркам сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений.

В заключительной части главы проведена процедура кластеризации данных для их более наглядного представления. Используются алгоритмы линейного и нелинейного понижения размерности всей совокупности свойств сложных фосфорсодержащих

удобрений любой фракции для построения «карты типов» - двумерного представления исследуемых объектов по типу и марке удобрения. Установлено, что использование линейного алгоритма проекции на главные компоненты дает точные и наиболее интерпретируемые результаты (рис. 6).

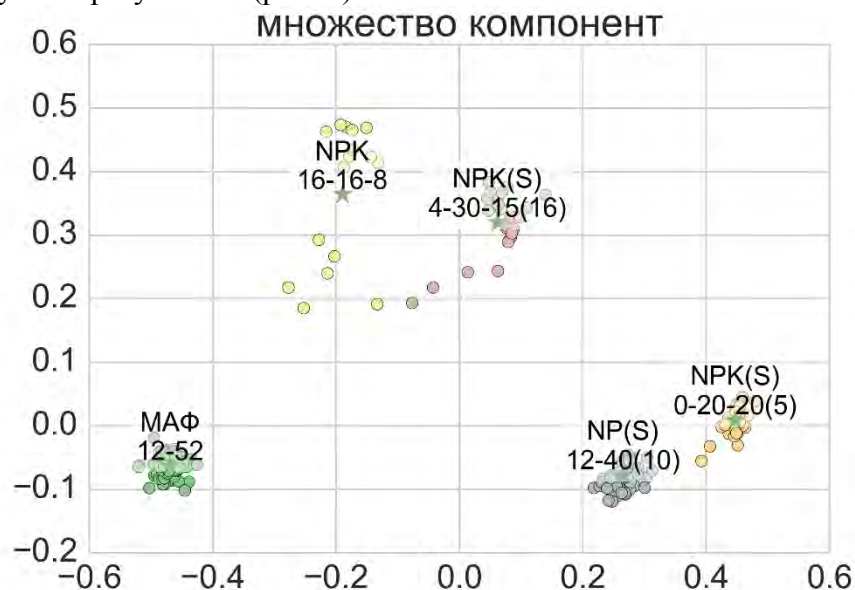


Рис. 6. Проекция найденных свойств основных марок удобрений на главные компоненты и кластеризация по марке. Звездочками отмечены центры кластеров, рассчитанные по алгоритму к-средних.

Результатом данной части работы является выбор и оптимизация способов расчета необходимой аналитической информации с использованием базы данных «объекты-признаки» с достижением точности, удовлетворяющей требованиям промышленного контроля. Так в качестве наиболее точного алгоритма классификации выбран алгоритм случайного леса, для алгоритмов регрессии – линейная или L2 регуляризация (табл. 3), в качестве алгоритма понижения размерности данных – проекция на главные компоненты. Предложена схема для расчета расстояния между классами объектов после представления в пространстве двух компонент.

Седьмая глава описывает алгоритм работы программного обеспечения (ПО) аналитического комплекса, а также проведение различных опытно-промышленных испытаний в рамках предприятий холдинга «ФосАгро». Рассматривается использование описанных подходов для решения производственных и аналитических задач промышленности минеральных удобрений, таких как:

- расчет физических и химических свойств удобрений, характеризующих качество выпускаемой продукции;
- оптимизация условий пробоподготовки сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений;
- расчет и мониторинг оптимального пути перехода промышленного комплекса на выпуск новых типов и марок удобрений;
- расчет зависимостей дополнительных признаков объектов от информации, хранящейся в базе данных.

Структура ПО, основанная на ранее выбранных алгоритмах работы с физико-химическими признаками удобрений приведена на рис. 7. Дополнительной особенностью программного обеспечения является возможность отслеживания качества работы лаборанта при подготовке проб к анализу по значению максимальной фракции и качеству классификации типа удобрения.

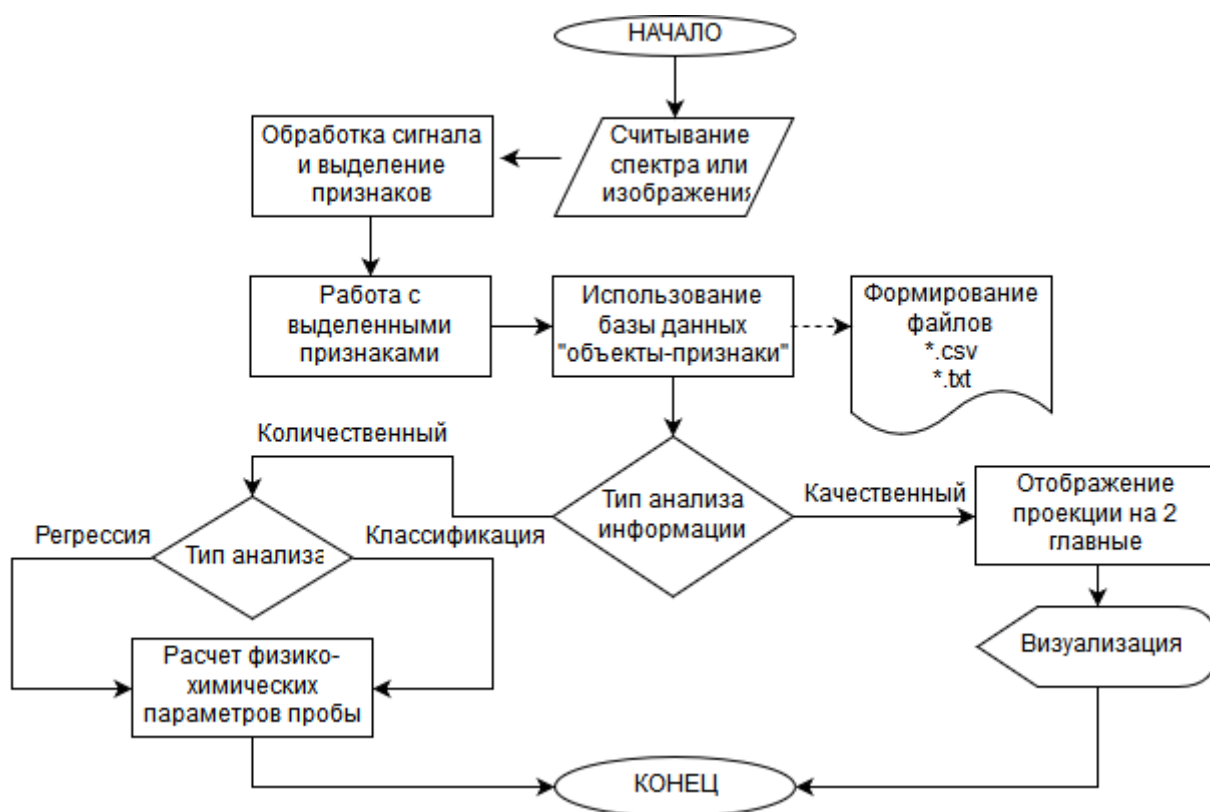


Рис. 7. Структура ПО «DSpectra»

Задача оптимизации времени пробоподготовки различных фосфорсодержащих комплексных удобрений для РФ анализа решалась с использованием разработанного ПО следующим образом: проводилась оценка статистических параметров каждой из возможных стадии (табл. 4).

Таблица 4. Стадии пробоподготовки, нуждающиеся в оптимизации.

Тип пробоподготовки	Истирание до < 500 мкм	Истирание до < 100 мкм	Сушка	Затраченное время, мин*
1**	-	-	-	-
2	+	-	-	15
3	+	+	-	40
4	+	-	+	30
5	+	+	+	45

* ориентировочное время для приготовления 20 г продукта

** запрессованные гранулы

Установлено, что предварительная сушка объектов и их перетирание до 100 мкм оказывают незначительное влияние на качество анализа, проводимого с использованием рентгено-оптического комплекса. В таблице 5 и 6 приведены статистические показатели интенсивностей различных характеристических линий при разной пробоподготовке на примере самого неоднородного объекта исследования – NPK(S) удобрения марки 4-30-15(16).

Таблица 5. Статистические показатели проб без предварительного высушивания

Интенсивность пика	гранулы NPKS			NPKS < 500 мкм			NPKS < 100 мкм		
	среднее, имп.	СКО, %	размах, %	среднее, имп.	размах, %	СКО, %	среднее, имп.	размах, %	СКО, %
максимум фона	198,7	5,120	15,636	203,9	1,121	4,505	204,2	2,137	7,696
фосфора	5316,7	6,128	21,316	5002,1	1,336	5,611	5021,9	2,141	7,832
серы	2506,0	7,324	35,408	2672,2	1,859	7,347	2688,5	2,976	9,696
калия	12827,4	7,098	32,519	14438,9	1,345	6,085	14406,7	2,740	9,692
железа	1092,1	7,623	27,286	1195,8	2,329	7,582	1176,6	3,967	15,411
некогерентного рассеяния	307,9	6,814	23,705	317,9	3,346	12,373	321,6	4,737	19,592
когерентного рассеяния	297,5	6,395	22,405	304,1	2,980	11,070	305,2	5,030	19,330

Таблица 6. Статистические показатели проб с проведением предварительного высушивания

Интенсивность пика	NPKS < 500 мкм			NPKS < 100 мкм		
	среднее, имп.	размах, %	СКО, %	среднее, имп.	размах, %	СКО, %
максимум фона	204,5	0,285	1,046	206,7	0,677	2,733
фосфора	5034,6	0,886	3,330	5046,8	0,853	2,721
серы	2674,6	0,973	3,377	2706,8	1,009	3,916
калия	14510,4	0,752	2,481	14550,4	0,543	2,098
железа	1229,6	6,261	22,257	1196,3	2,754	10,115
некогерентного рассеяния	320,5	3,191	12,270	323,3	2,901	9,896
когерентного рассеяния	295,1	3,328	13,442	316,4	14,54	4,330

По рассчитанным показателям размаха и среднеквадратичного отклонения имеется определенное различие между высушенными и не высушенными объектами. С другой стороны наблюдается аномальное уменьшение статистических показателей для фракции 500 мкм по сравнению с фракцией 100 мкм. Данный эффект можно объяснить большей неустойчивостью поверхности таблеток из порошка фракции 100 мкм к внешним факторам, например, более быстрому набору влаги и меньшей физической прочностью. Исходя из полученных данных для каждого типа удобрения предложена процедура пробоподготовки, включающая в себя перетирание до 500 мкм без предварительной сушки, что позволило сократить время анализа с 45 минут до 10.

Далее приводятся результаты промышленного эксперимента по переходу производства с марки NP(S) 12-40(10) на марку NP(S+S)+Zn 12-40(6+3)+1 с элементной серой, проведенного в Балаковском филиале АО «Апатит». Процесс перехода занял трое суток при отборе пробы каждые 60 минут. В то время, как классический химический анализ одной пробы занимал около 4 часов, разработанный программно-аппаратный комплекс позволил получить информацию уже через 10 минут, а также описать качество переходного процесса в режиме «online». Использование автоматической кластеризации для описания промышленного процесса представлено на рис. 8.



Рис. 8. Пример понижения размерности и автоматической кластеризации переходного процесса. 0 – конечный продукт, 1 – исходный продукт, 2 – значимые выбросы, проблемы в технологии, 3 – процесс перехода.

В заключении седьмой главы приводятся варианты использования разработанного комплекса для решения «нетривиальных» задач анализа качества. В рамках работы исследованы различные марки сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений, для которых определялся не только химический состав, но и такие важные показатели качества, как гранулометрический состав, фактор формы, степень обработки кондиционирующими добавками и проводимость разбавленных растворов (солевой индекс) гранул удобрений.

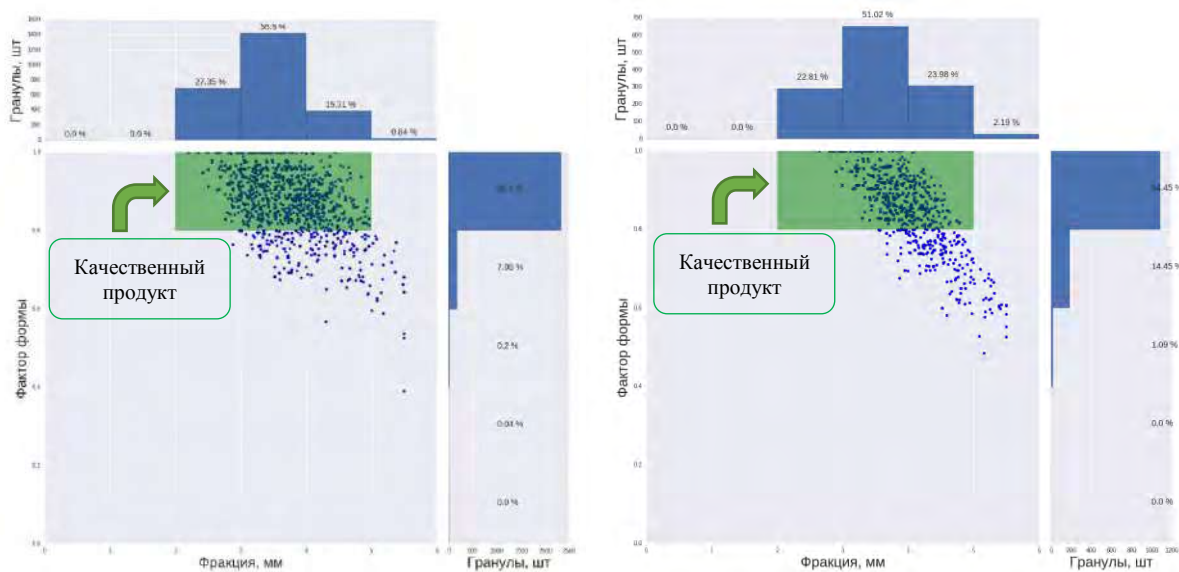
Предложена методика работы оптического анализатора как самостоятельного блока контроля качества. Точность работы алгоритмов расчета гранулометрического состава проверены в сравнении с наиболее распространенными альтернативными

методами (табл. 7). Видно, что предложенный оптический метод анализа хорошо согласуется с результатами анализа на плетеных ситах по европейским стандартам.

Таблица 7. Сравнение данных разных методов по определению гранулометрического состава. Продукт МАФ 12-52, Балаковский филиал АО «Апатит».

фракция, мм	прибор camsizer, %	круглые сита, %	плетеные сита, %	оптический, %	абсолютное отклонение оптического метода от, %		
					прибор camsizer	круглые сита	плетеные сита
0-1	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02	0,03
1-2	0,27	0,09	0,16	0,00	0,27	0,09	0,16
2-3	20,57	11,05	40,29	27,35	6,78	16,30	12,94
3-4	75,13	81,14	56,12	56,50	18,63	24,64	0,38
4-5	3,93	7,52	3,35	15,31	11,38	7,79	11,96
>5	0,10	0,19	0,05	0,84	0,74	0,65	0,79

Составлены «карты качества» выпускаемых гранулированных продуктов, характеризующие удобрения по гранулометрическому составу и фактору формы. Примеры карт приведены на рис. 9. Видно, что технология производства в случае МАФ дает удовлетворительный результат, в то время как для ДАФК возможно требуется доработка существующей методики.



а).

б).

Рис. 9. Карты качества гранулированных продуктов выражающие зависимость фактора формы от гранулометрического состава, а) – МАФ, производства Балаковский филиал АО «Апатит», б) – ДАФК, производства АО «ФосАгро Череповец». Область качественного продукта отмечена прямоугольником.

При работе в УФ диапазоне становится возможным определение количества кондиционирующей добавки на гранулах. На рис. 10 представлены результаты анализа количества к.д. в разных удобрениях в зависимости от их марки и места производства. Можно обратить внимание, что количество кондиционера на гранулах (прямо пропорциональное удельной площади свечения) зависит не только от количества вводимой к.д., но и от таких параметров как тип удобрения и способ нанесения к.д..

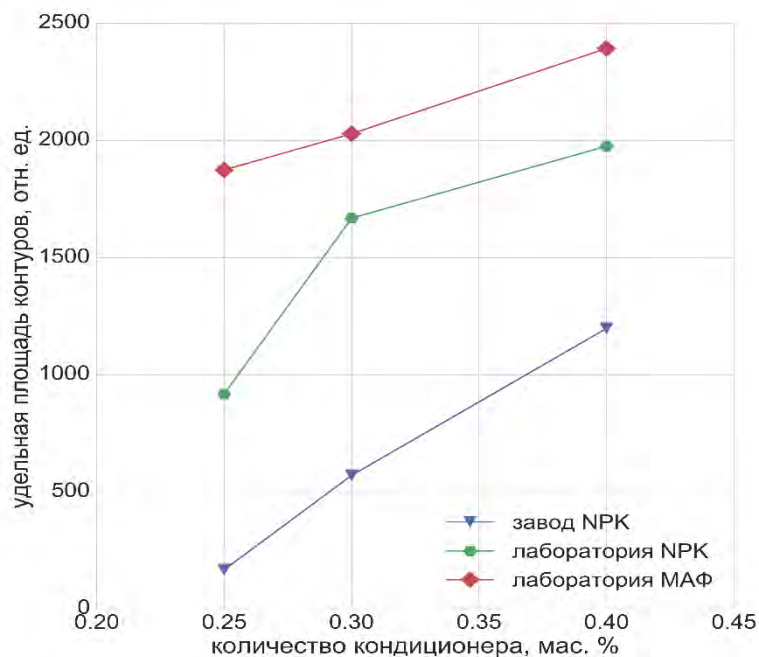


Рис. 10. Удельная площадь артефактов (контуров) на карте поверхности в зависимости от количества кондиционера, типа объекта и способа обработки.

Еще один параметр качества производимой продукции, известный как «солевой индекс» (величина проводимости 0,1 % раствора удобрения), может быть выражен через химический состав объекта. Регрессия для определения проводимости разбавленных растворов для различных удобрений, приведена на рис. 11. Коэффициент корреляции между параметрами спектра и проводимостью разбавленных растворов составляет 95,9% что является хорошим показателем для анализа на физические свойства сложных химических систем.

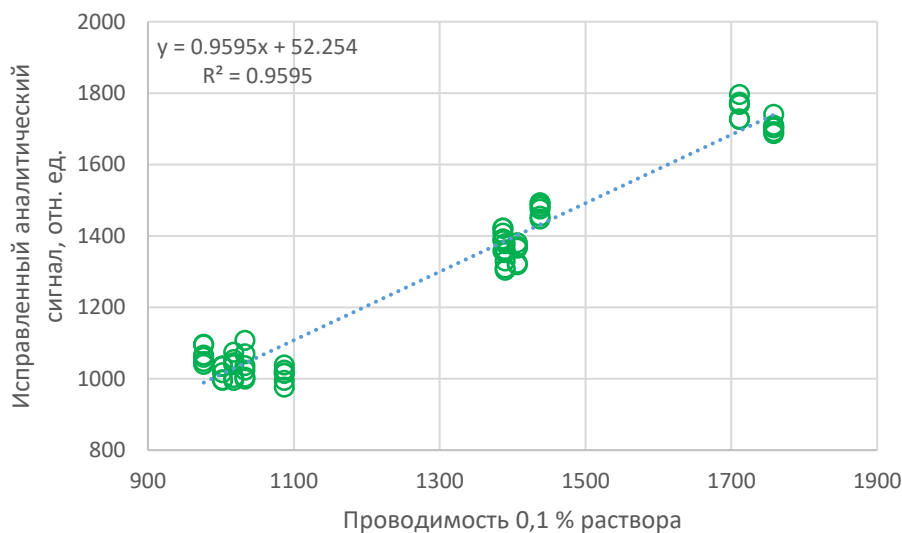


Рис. 11. Регрессионная кривая для определения проводимости разбавленных растворов минеральных удобрений по их РФ спектру.

Результаты апробации разработанного метода и оборудования представлены в работе [1] – анализ сложных фосфорсодержащих удобрения, [2] – анализ апатитового концентрата с использованием методов АБД, [3] – свидетельстве о регистрации программы для ЭВМ [4] – [9] – построение регрессионных моделей и математический аппарат для работы с РФ спектрами, и в двух заявках на патенты.

Результаты и выводы

Основные результаты диссертационной работы:

1. Выделены значимые химические и физические параметры для эффективного учета сложной матрицы исследуемых объектов, такие как: аномалии на карте поверхности (оптический регистратор), интенсивности линий химических элементов, площадь фона и интенсивность когерентного и не когерентного рассеяния рентгеновской трубки (рентгенофлуоресцентный анализ).
2. Доказана возможность определения содержания азота в сложных фосфорсодержащих удобрениях по косвенным признакам.
3. Обоснована и разработана экспрессная и мало затратная система получения информации об объектах анализа с оптимизацией стадий пробоподготовки.
4. Разработан автоматический алгоритм выделения и расчета информативных признаков при контроле качества производимой продукции.
5. Создан прототип единой аналитической базы исследуемых объектов с возможностью использования методов анализа больших данных.
6. Доказана возможность решения расширенного спектра задач разработанным в настоящей работе аппаратно-программным комплексом по сравнению с классическим методом РФА.
7. Показана возможность выявления значимых признаков объектов анализа с использованием рентгенофлуоресцентно-оптического анализатора при отсутствии явных аналитических решений поставленной задачи.
8. Разработано и внедрено программное обеспечение, обеспечивающее удобную и простую реализацию всех алгоритмов, приведенных в данной работе.

Публикации по теме диссертации.

Публикации в журналах, включенных в перечень ВАК РФ

1. **Юновидов Д.В.**, Соколов В.В., Бахвалов А.С.. Метод оценки влияния стадий пробоподготовки NPKS удобрений на результаты рентгенофлуоресцентного анализа по спектру пробы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 9 с. 15-21.
2. **Юновидов Д.В.**, Соколов В.В., Бахвалова Е.В, Донских В.А. Разработка стандартного образца апатитового концентрата. Эффективный контроль однородности с помощью рентгенофлуоресцентных методов анализа // ГИАБ. 2016. № 7. с. 131-144.

Свидетельства на программы для электронных вычислительных машин

3. Свидетельство № 2017617704 Российская Федерация. Программа «DSpectra» / **Юновидов Д.В.**; заявитель и правообладатель Юновидов Д.В. - № 2017614722; заявл. 19.05.2017; зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 11.07.2017 – [1] с.

Статьи и материалы конференций

4. **Юновидов Д.В.**, Соколов В.В., Осолок К.В., Болотоков А.А.. Рентгенофлуоресцентное определение церия в экстракционной фосфорной кислоте и фосфатных концентратах // Мир серы, N, P и K. 2012. №4. с. 10-13.
5. **Юновидов Д.В.**, Соколов В.В., Осолок К.В., Болотоков А.А.. Рентгенофлуоресцентное определение редкоземельных элементов после сорбционного выделения и концентрирования из экстракционной фосфорной кислоты // Фосфатное сырье: производство и переработка. 2013. с. 147 – 151.
6. **Юновидов Д. В.**, Эль-Салим С.З., Осолок К.В. Восстановление спектра гомогенной системы по временным зависимостям интенсивностей линий в зарождающейся и развивающейся гетерогенной системе на примере экстракционной фосфорной кислоты // VIII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 22 - 26 сентября 2014 г. Тезисы докладов. — Иркутск. Институт земной коры СО РАН, 2014. - С. 139–139.
7. **Юновидов Д. В.**, Эль-Салим С. З., Осолок К. В. Техника виртуального эксперимента и её применение для количественного рентгенофлуоресцентного анализа экстракционной фосфорной кислоты // VIII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 22 - 26 сентября 2014 г. Тезисы докладов. — Иркутск. Институт земной коры СО РАН, 2014. - С. 140–140.
8. **Юновидов Д.В.**, Ребрикова А.Т., Осолок К.В., Соколов В.В. Рентгенофлуоресцентное определение технологически важных элементов в экстракционной фосфорной кислоте // Второй съезд аналитиков России. Москва, 23 - 27 сентября 2013 г. Тезисы докладов. - Москва. - С. 289–289.
9. **Юновидов Д.В.**, Ребрикова А.Т., Осолок К.В., Соколов В.В. Техника виртуального эксперимента для количественного рентгенофлуоресцентного анализа экстракционной фосфорной кислоты // Второй съезд аналитиков России. Москва, 23 - 27 сентября 2013 г. Тезисы докладов. - Москва. - С. 290–290.