



Стратегия
комплексного
подхода

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ, СЫРЬЯ И
ПОЛУПРОДУКТОВ**

Содержание. О докладчике



Руководитель группы автоматизации и экспресс методов анализа в отделе качества и стандартизации АО «НИУИФ»,
к.т.н. Юновидов Дмитрий Валерьевич

1. Введение. Минеральные удобрения и методы анализа
2. Спектральные методы с индуктивно-связанной плазмой
3. Рентгенофлуоресцентный анализ
4. Прочие методы контроля
5. Заключение

Род деятельности:

- поиск, автоматизация и внедрение новых способов контроля качества (оптический контроль грансостава, РФА);
- анализ больших массивов данных;
- химическая технология и аналитическая химия;
- программирование.



Современные методы анализа минеральных удобрений, сырья и полупродуктов

Юновидов Д.В. | АО «НИУИФ» | 12.09.2019

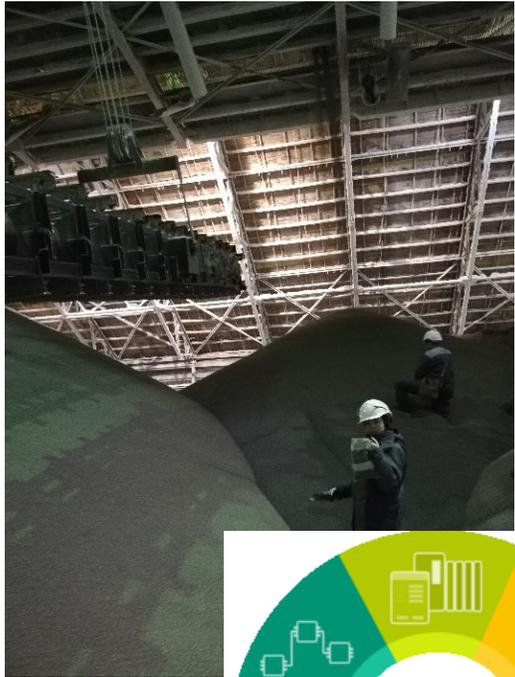


100 то,
У/7/9



**Раздел 1.
Введение**

Введение. Минеральные удобрения и методы анализа



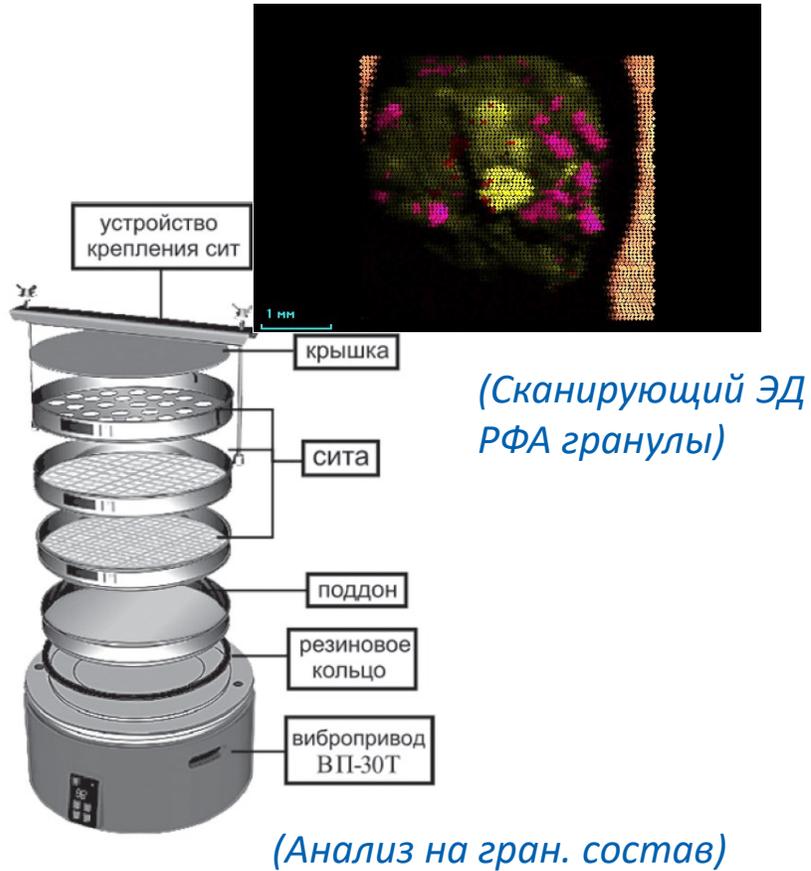
Минеральные удобрения – устойчивый и развивающийся рынок сельского хозяйства (потребление $P_2O_5 > 39$ млн.т.).
Необходимо обеспечить качество данного рынка.

Для потребителя и производства **важны**: содержание форма и процент питательных элементов; содержание вредных примесей; растворимость; пылимость; слеживаемость (или рассыпчатость); солевой индекс и многие другие параметры.



Реализация: различные методы контроля качества сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений

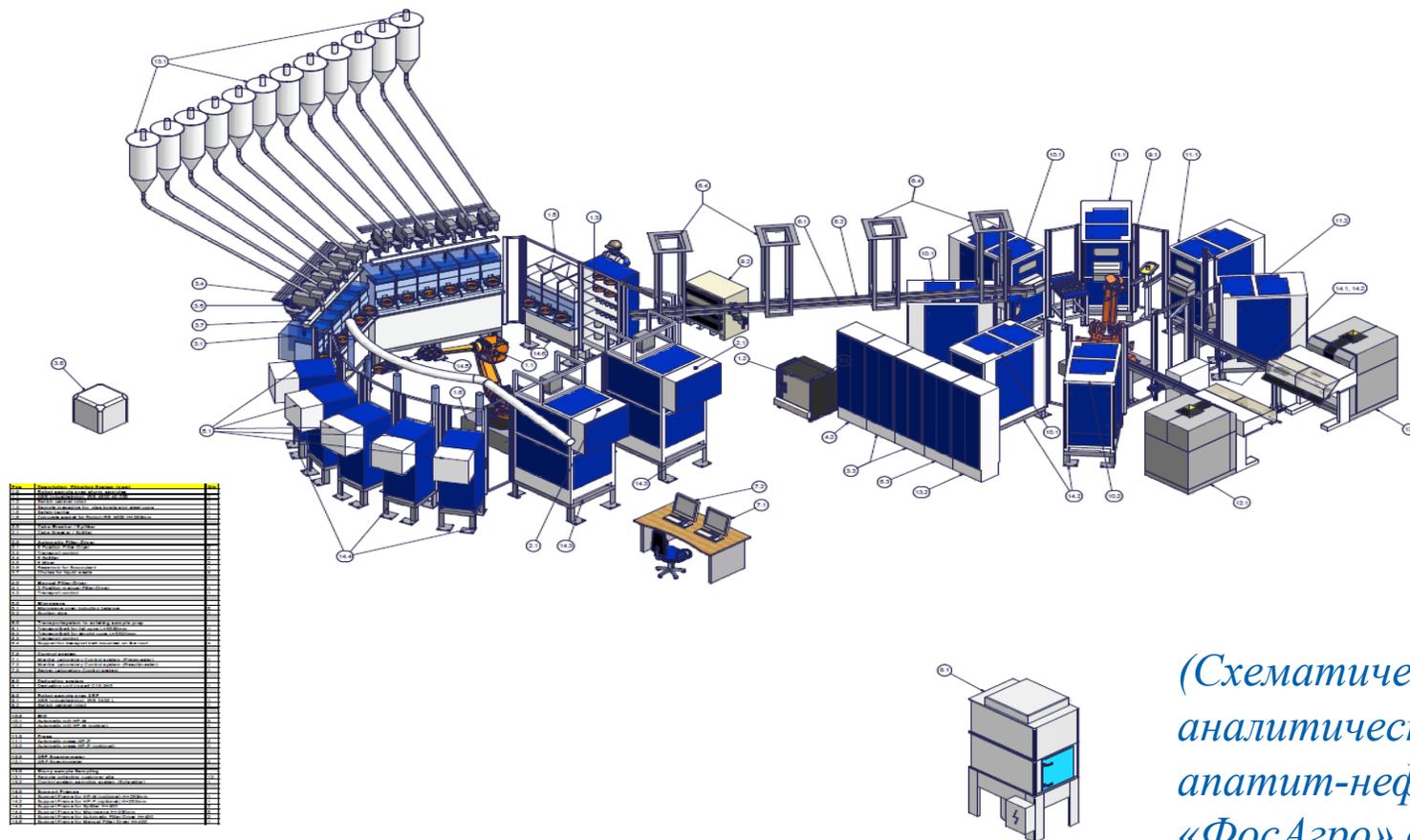
Введение. Проблемы существующих методов анализа



- Длительные и точечные физические и химические анализы показателей качества
- Отсутствие комплексного подхода к учету аналитической информации
- Сложность и неоднородность исследуемых матриц (более 30 физических и химических параметров)
- Широкие диапазоны изменения физических и химических свойств сложных фосфорсодержащих удобрений.

Необходимо: проведение анализа за 15 минут.

Введение. Современные способы автоматического контроля



Промышленность интересуется не одна конкретная цифра, а полнота и селективность извлечения информации.

Современные методы позволяют получать результаты каждые 15-40 минут и накапливать огромные массивы информации.

(Схематическое изображение автоматической системы аналитического контроля (АСАК), работающей на апатит-нефелиновой обогатительной фабрике АО «ФосАгро» в г. Кировске)

Введение. Современные методы контроля

Таблица 1. Группы методов аналитического контроля

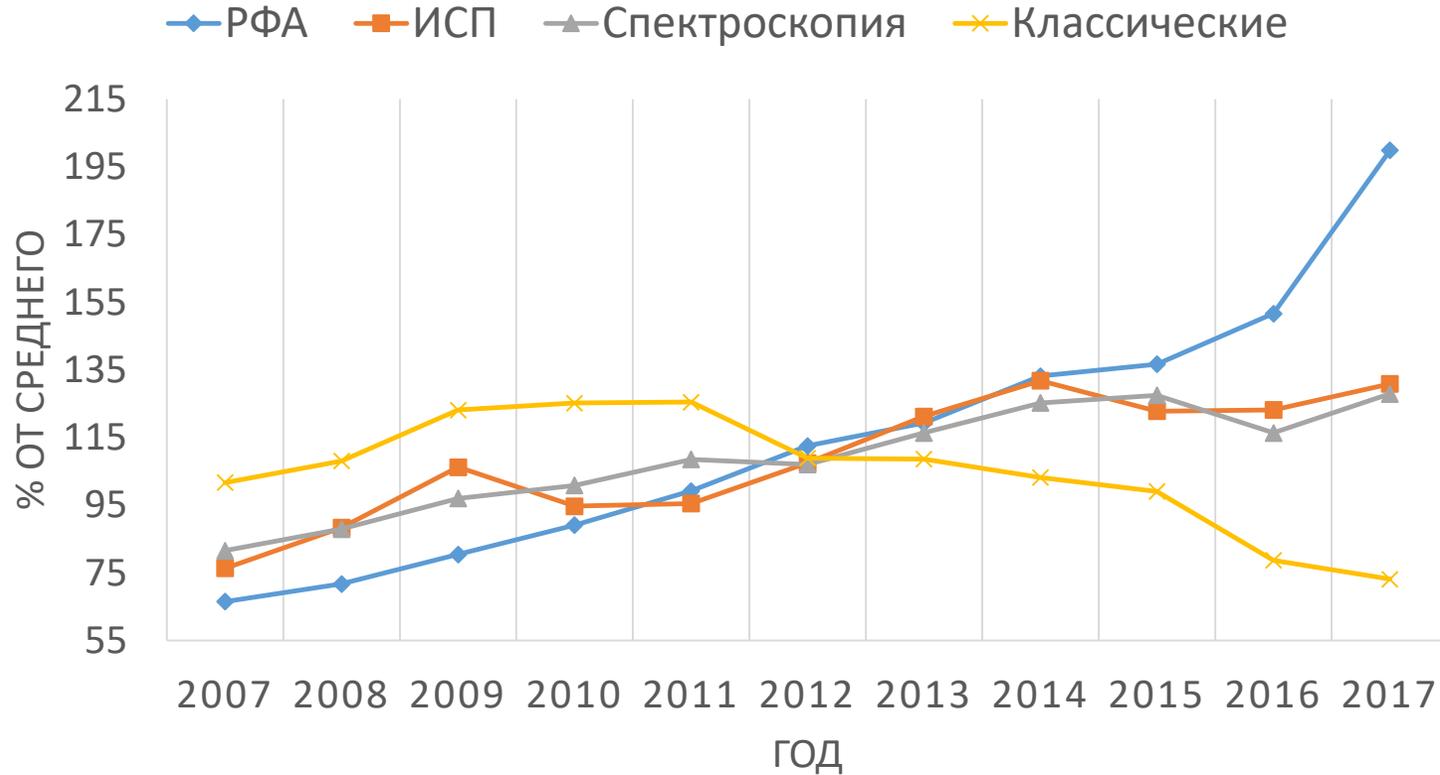
Тип метода	Чувствительность	Селективность	Многоэлементность	Автоматизация	Анализ*, мин	Пробоподготовка*, час
ЭД РФА	Средняя	Средняя	+	Высокая	0,2 - 10	0 - 3
ВД РФА	Высокая	Высокая	+	Высокая	0,2 - 10	0 - 3
ИСП-МС	Высокая	Средняя	+	Низкая	1	0,5 - 3
ИСП-АЭС+ААС	Высокая	Высокая	-	Средняя	1	0,5 - 3
ААС	Высокая	Высокая	-	Средняя	1	0,5 - 3
АЭС	Средняя	Средняя	-	Средняя	1	0,5 - 3
Титрование	Высокая	Средняя	-	Низкая	от 10	0,5 - 9
Гравиметрия	Высокая	Высокая	-	Низкая	от 30	1 - 9

* продолжительность для объектов типа горные породы, почвы, минеральные удобрения (одна проба).



Введение. Современные методы контроля

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ



(Динамика количества статей с использованием разных аналитических методов)

Таблица 2. Процент статей от общего числа за 10 лет по тематике «Environmental Science», «Earth and Planetary Sciences» и «Agricultural and Biological Sciences»

Аналитический метод*	Процент статей от общего числа, %
РФА	18,57
ИСП	21,50
Спектроскопия	5,81
Классические методы	7,42

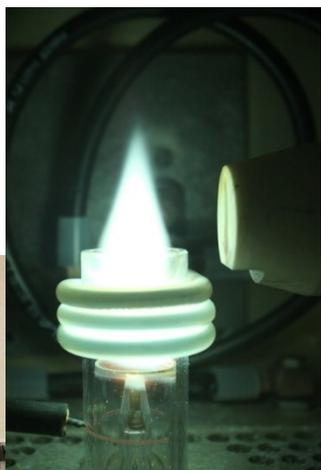


Раздел 2.

Спектральные методы с индуктивно- связанной плазмой



Спектральные методы с индуктивно-связанной плазмой



Плюсы	Минусы
<ul style="list-style-type: none">• Высокая чувствительность• Высокая точность• Высокая воспроизводимость• Простота использования	<ul style="list-style-type: none">• Чувствительность к агрегатному состоянию объекта и концентрации элементов (позволяет работать только с разбавленными жидкостями)• Требуется дополнительных реагентов• Сложность пробоподготовки• Невозможность работы в производственных условиях

(Индуктивно-связанная плазма)

Метод активно используется на предприятиях «ФосАгро»

Раздел 3. Рентгенофлуоресцентный анализ.



Рентгенофлуоресцентный анализ. Общая информация



Плюсы	Минусы
<ul style="list-style-type: none">• Высокая чувствительность• Относительно высокая точность• Высокая воспроизводимость• Простота использования• Простота пробоподготовки• Легкость автоматизации• Мало расходных материалов	<ul style="list-style-type: none">• Чувствительность к матричным эффектам• Чувствительность к поверхности и однородности пробы• Относительно сложный математический аппарат

(РФА метод)

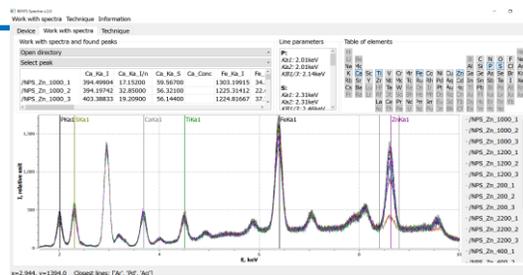
Метод активно используется на предприятиях «ФосАгро»: КФ АО «Апатит», АО «НИУИФ», ВФ АО «Апатит»

АО «НИУИФ» разработано 5 отраслевых методики, 2 готовятся к внесению в федеральный реестр.



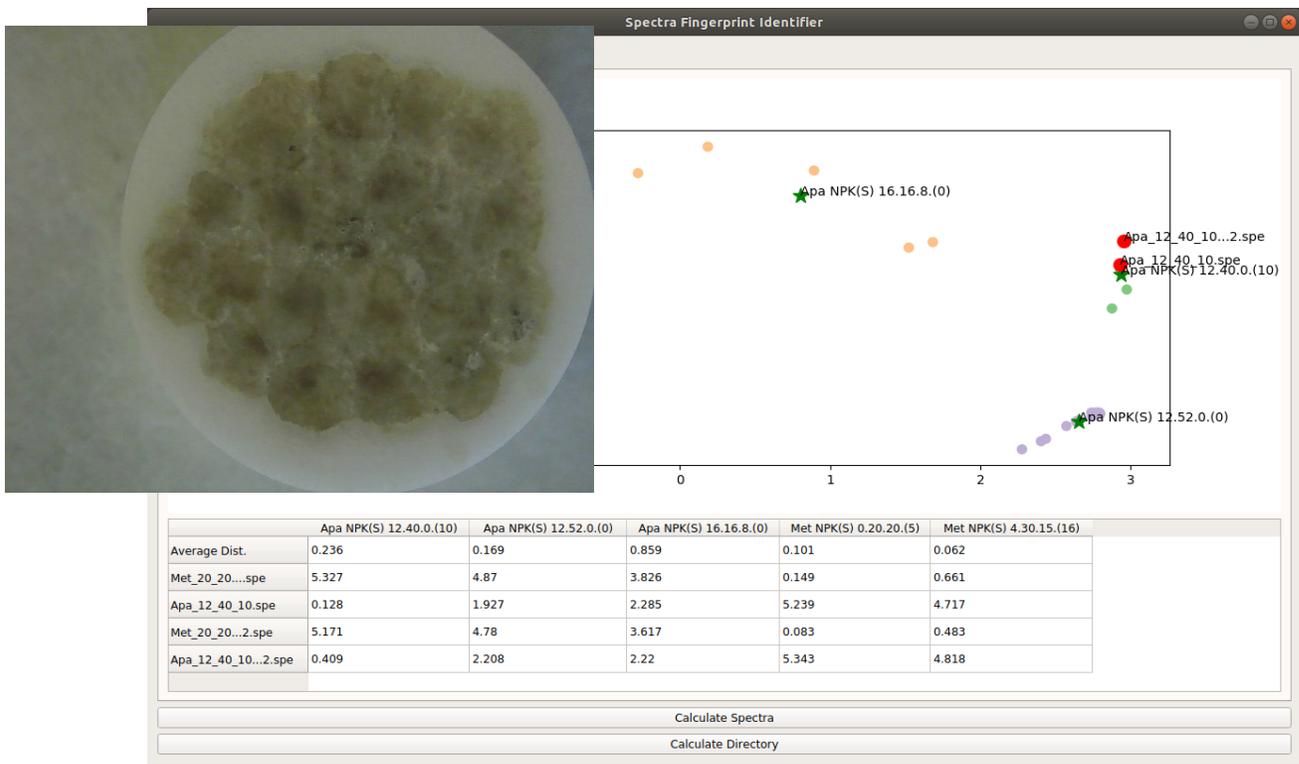
Рентгенофлуоресцентный анализ. Методики

Название методики	Диапазон измерений, мас. %	Показатель относительной точности $\pm\delta$, %
Анализ фтора в пересчете на AlF_3 во фтористом алюминии техническом	93,0 – 98,0	1,1
Анализ примесей Si в AlF_3 техническом	0,08-0,40	24
Анализ P_2O_5 в кристаллическом МАФ	48,0 – 62,0	1,0
Анализ P, S, K в PKS удобрениях	P_2O_5 12,5 – 25,0 K_2O 13,5 – 33,0 S 4,0 – 12,0	1,5 3,0 3,6
Анализ P_2O_5 в апатитовом концентрате	37,0 – 40,0	1,2
Анализ Al_2O_3 в нефелиновом и сиенитовом концентратах	26,0 – 30,0	1,0



Рентгенофлуоресцентный анализ. Классификация удобрений

Цель: построение модели «производитель-качество» для идентификации удобрений по брендовой и территориальной принадлежности.



Методы: энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА), понижение размерности данных и кластеризация методом k-means.

Нет необходимости определять конкретные концентрации, достаточно использовать весь полученный спектр и провести кластеризацию полученной информации.



Современные методы анализа минеральных удобрений, сырья и полупродуктов

Рентгенофлуоресцентный анализ. Мониторинг переходного процесса



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

Промышленный эксперимент по сопровождению перехода с марки NP(S) 12-40(10) на марку NP(S)+S+Zn 12-40(5)+5+1:

- Проводился в цеху № 3 Балаковского филиала АО «Апатит».
- Продолжительность 3 дня.
- Отбор проб каждые 60 мин.
- Время анализа 10 мин., вместо 240 мин.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Поточный анализ ЭФК

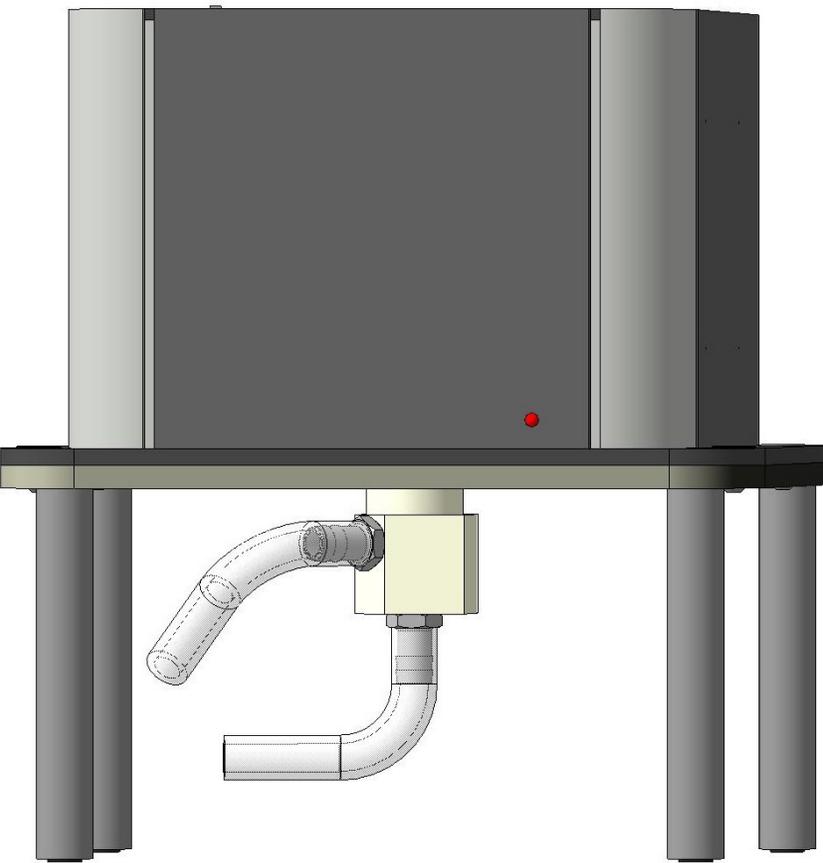
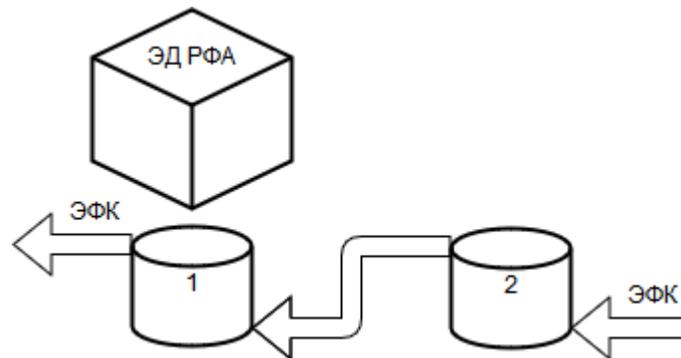


Таблица 3. Стабильность работы ЭД РФА системы с проточной кюветой

Параметр	Среднее значение интенсивности характеристической линии, имп	СКО интенсивности, %	Размах интенсивности, %
P ₂ O ₅	416,97	4,01	10,07
S	35,31	4,35	14,11
Ca	395,22	3,54	13,05
Fe	1721,70	1,72	5,67

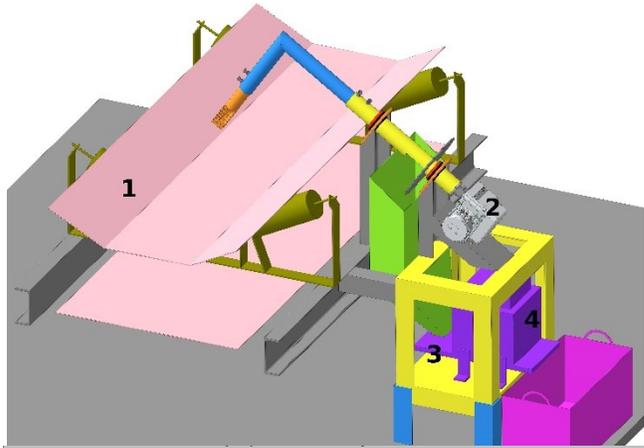


Схематичное изображение системы с переливом. 1 и 2 – проточные ячейки. Измерение спектров происходит с поверхности 1 ячейки

Раздел 4. Прочие методы контроля



Прочие методы контроля. Оптический контроль грансостава



Гранулометрический состав отвечает за качество протекания технологического процесса, качество транспортировки и хранения минеральных удобрений и агрономический эффект.

1. Запись изображения пробы с разрешением не менее 640×480.

2. Перевод изображения в оттенки серого.

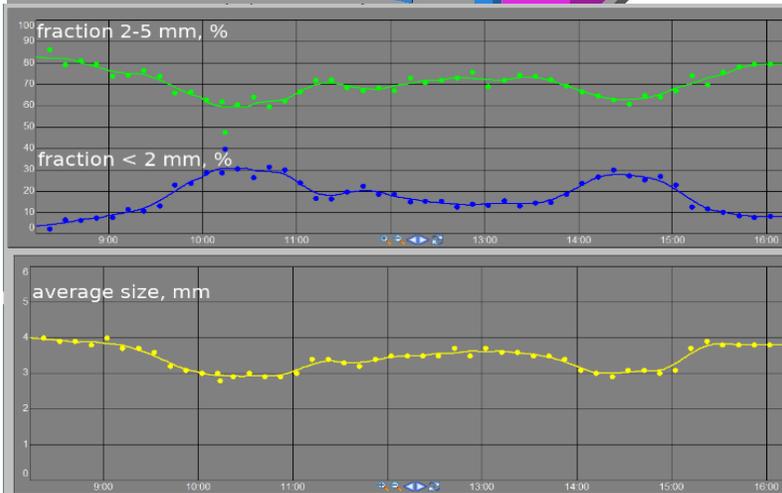
3. Сглаживание, бинаризация и морфология изображения.

4. Определение контуров.

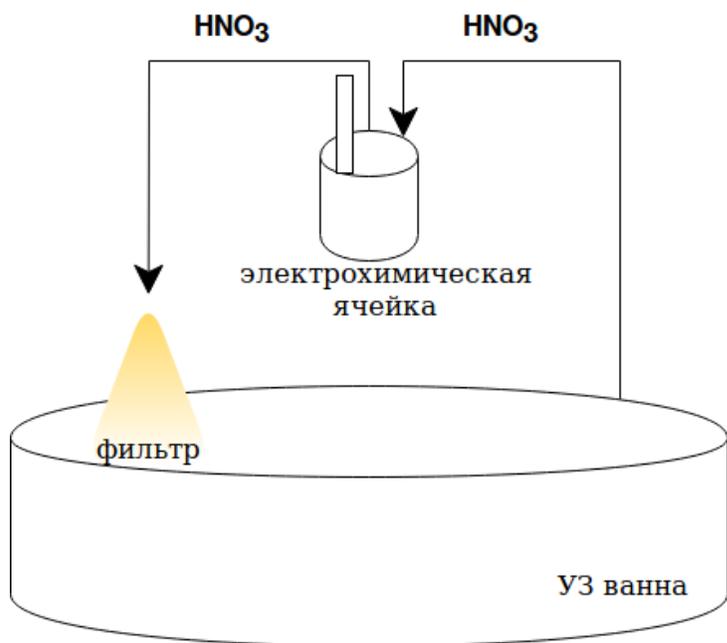
5. Аппроксимация каждого контура эллипсом и расчет его параметров (длинная и короткая оси, отношение короткой к длинной оси и средняя RGB интенсивность пикселей внутри эллипса).

6. Формирование текстового файла с данными (csv формат).

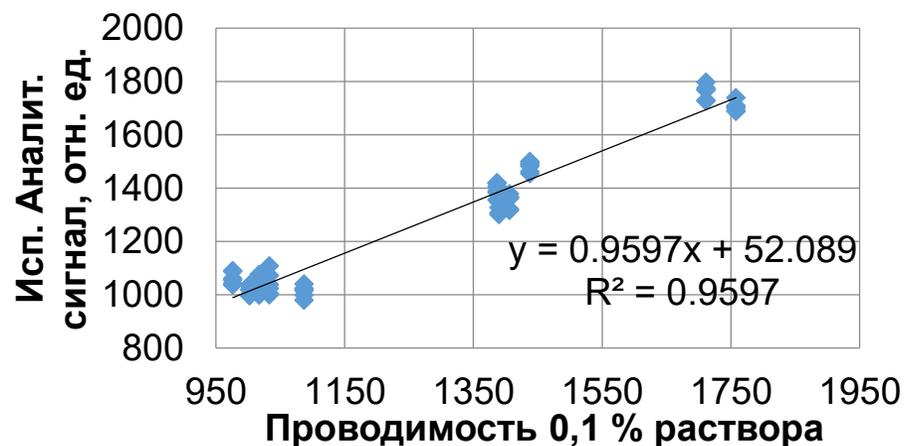
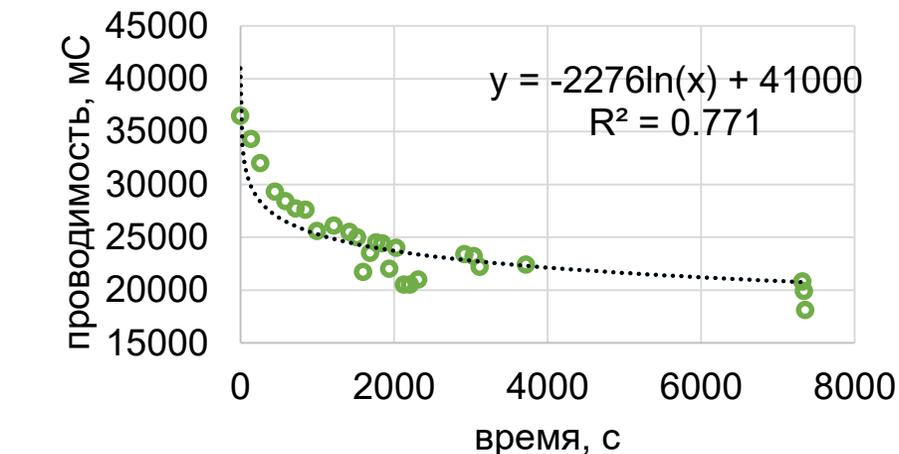
7. Передача файла в PISystem.



Прочие методы контроля. Солевой индекс, рН, проводимость



$$SI = \frac{EC(0.1\%)}{EC(0.1\% \text{ NaNO}_3)}$$



- Методы отлично подходят для поточного контроля.
- Не селективны.
- Позволяют анализировать широкий спектр проб и процессов.
- Отлично подходят для промышленного контроля.



100 то,
У/7/9



**Раздел 5.
Заключение**

Заключение

Современные методы автоматизированного экспресс контроля качества минеральных удобрений находят все большее и большее применение на практике.

Группа экспресс-методов анализа и автоматизации технологических процессов АО «НИУИФ» проводит активное внедрение данных подходов в практику компаний «ФосАгро».

- За 2018-2019 гг разработано порядка 5 новых методик, 2 из которых готовятся к включению в федеральный реестр.
- Метод РФА анализа и оптического контроля гранулометрического состава внедрены в производственную практику.
- Разработаны инновационные подходы к комплексному анализу минеральных удобрений (по «отпечаткам пальцев»).



Современные методы анализа минеральных удобрений, сырья и полупродуктов

Юновидов Д.В. | АО «НИУИФ» | 12.09.2019

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

Череповец



Санкт-Петербург



Кировск



Балаково



Спасибо
за
ВНИМАНИЕ



162622, Российская Федерация, Вологодская область, город Череповец, Северное шоссе, д. 75
Тел.: +7 (8202) 59 37 96, факс: +7 (8202) 59 30 59, E-mail: info@niuif.ru, www.niuif.ru
ОКПО 00209438, ОГРН 1027700150257, ИНН/КПП 7736032036/352801001