ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНО-ОПТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ

Диссертация на соискание
ученой степени
кандидата технических наук

Выполнил:

Юновидов Д.В.

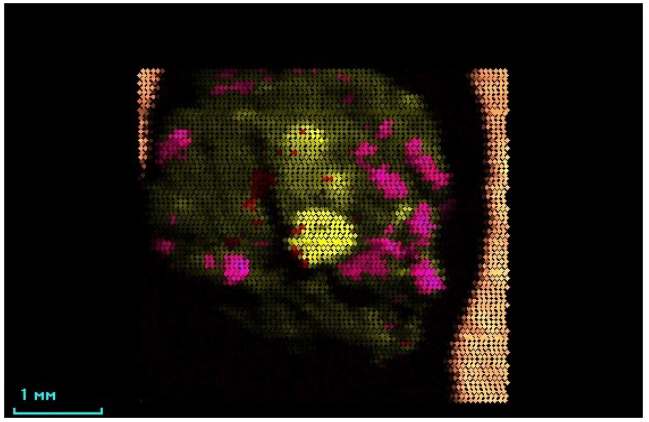
Руководитель:

к.т.н., доц. Соколов В.В.

Постановка работы

Постановка работы

Актуальность



(Сканирующий ЭД РФА гранулы)

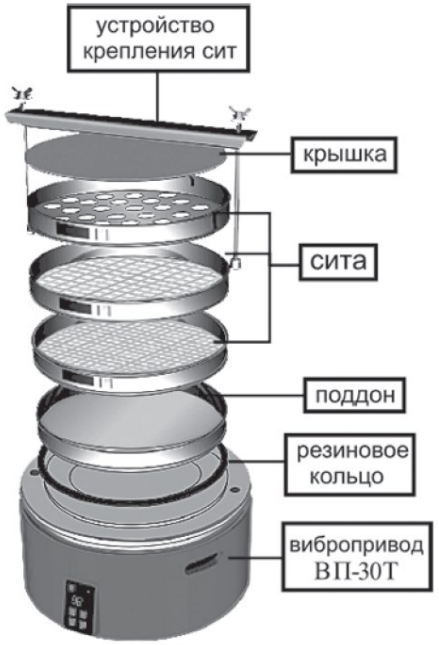
Несовершенство существующей системы контроля качества сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений

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.



(Анализ на гран. состав)

Постановка работы

Цель

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

Постановка работы

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 возможностью 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

Разработана программно-аппаратная схема оптического анализатора с ЭД рентгенофлуоресцентным (РФ) спектрометром для многофакторного экспрессного анализа свойств сложных фосфорсодержащих удобрений.

Разработаны и автоматизированы экспрессные методы определения содержания различных химических элементов, типа, марки, фракционного состава и степени обработки кондиционирующими добавками (к.д.) анализируемых объектов.

Создана оригинальная аналитическая база данных физических и химических свойств исследуемых объектов, позволяющая увеличить точность и быстродействие измерений.

Проведен регрессионный и классификационный анализ марок выпускаемых удобрений по всем основным питательным элементам (N, P, K) и сере в широком концентрационном диапазоне.

Предложен способ определения азота в минеральных удобрениях, прямое детектирование которого методом ЭД РФА невозможно.

Создано алгоритмическое и программное обеспечение, обеспечивающее автоматический расчет аналитических сигналов, поиск корреляций и статистический анализ больших массивов данных.

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» и в отечественных ЭД РФ спектрометрах производства АО «Научные приборы».

Для реализации метода измерения физико-химических свойств готовой продукции разработан программно-аппаратный комплекс, который позволил увеличить чувствительность, точность и быстродействие измерений.

Создан и автоматизирован 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. Обеспечивается анализа промышленных объектов как в лаборатории, так и непосредственно в производственных условиях.

Разработана и реализована оригинальная методика контроля гранулометрического состава и качества обработки кондиционирующими добавками гранулированных минеральных удобрений.

Предложена схема комплексного анализа сложных фосфорсодержащих удобрений для минимизации потерь сырья и энергоресурсов при переходе с одной производимой марки на другую.

Постановка работы

Защищаемые положения

1. Создан программно-аппаратный комплекс на основе ЭД РФ спектрометра и оптического регистратора (экспрессный многофакторный анализ сложных фосфорсодержащих удобрений).
2. Алгоритмическое и программное обеспечение «DSpectra» для разработанного аппаратного комплекса, обеспечивающее автоматизированный расчет аналитических сигналов, поиск корреляций и статистический анализ больших массивов данных.
3. Разработан алгоритм создания массива данных физико-химических свойств промышленных объектов.
4. Предложена оригинальная математическая модель 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.

Постановка работы

В ходе выполнения работы изучены современные достижения и методы: рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) и его аналитические возможности; оптический метод анализа и его аналитические возможности; особенности получения информации со спектрометра с энергетической дисперсией при анализе объектов со сложной матрицей; способы выделения сигналов из зашумлённых данных; математические методы обработки многомерной информации: классификация, регрессия, кластеризация и понижение размерности.

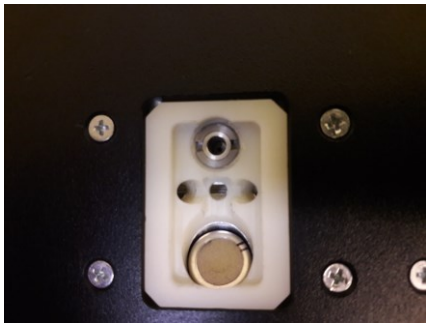
В соответствии с паспортом специальности (01.04.01 – «Приборы и методы экспериментальной физики») в диссертационной работе проведена разработка методов измерений физических величин, позволяющих существенно увеличить точность, чувствительность и быстродействие измерений для систем контроля качества выпускаемой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

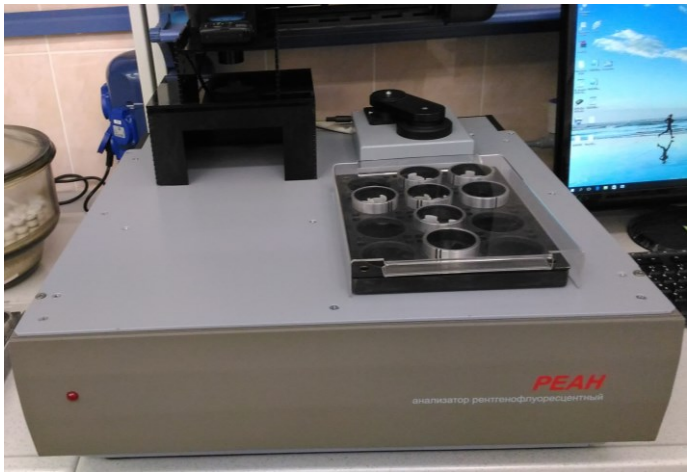
Программно-аппаратный комплекс на основе ЭД РФ спектрометра и оптического регистратора

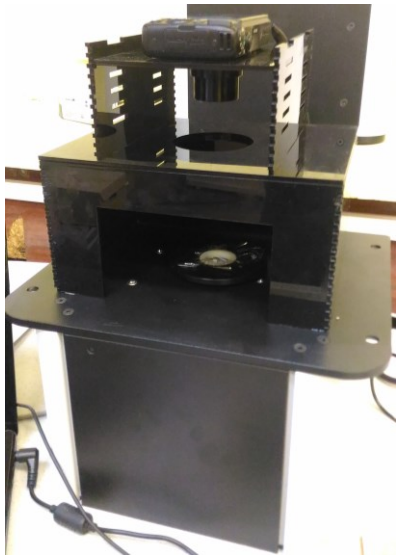
Алгоритмическое и программное обеспечение

Аппаратная часть установки

Оптический контроль поверхности и ЭД РФА







Особенности:

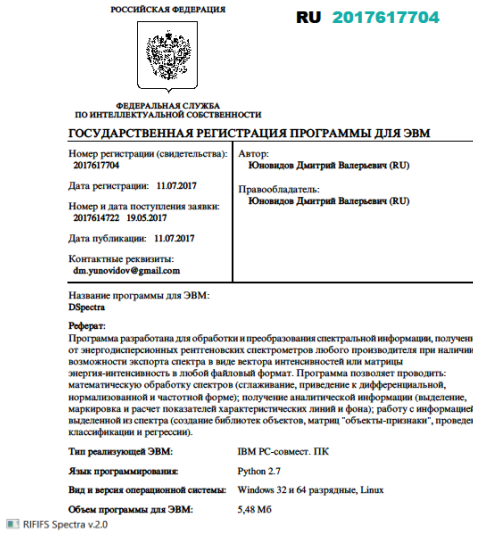
- Модульность - комплекс из 2 самостоятельных приборов
- Получение информации о поверхности вещества и атомарном составе
- Устойчивость к производственным условиям
- Простота и экономичность конструкции

Получаемая информация:

- Изображение поверхности объекта (таблетки или гранул): RGB матрица интенсивностей каждого пикселя.
- ЭД РФА спектр с содержанием элементов от Na До U.
- Плотность объекта (рассеянное излучение трубки в спектре).

Программная реализация

Блок-схема ПО



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU 2017617704

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2017617704

Дата регистрации: 11.07.2017

Номер и дата поступления заявки: 2017614722 19.05.2017

Дата публикации: 11.07.2017

Контактные реквизиты: dm.yunovidov@gmail.com

Автор: Юновидов Дмитрий Валерьевич (RU)

Правообладатель: Юновидов Дмитрий Валерьевич (RU)

Название программы для ЭВМ: DSpectra

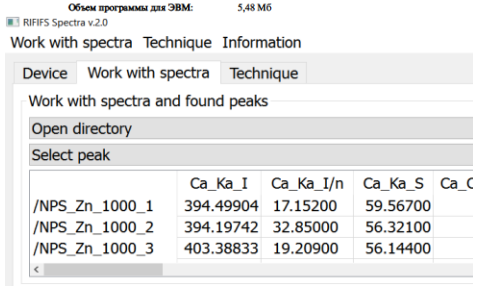
Реферат:
Программа разработана для обработки и преобразования спектральной информации, получени
от энергодисперсионных рентгеновских спектрометров любого производителя при наличии
возможности экспорта спектра в виде вектора интенсивностей или матрицы
энергия-интенсивность в любой файловый формат. Программа позволяет проводить:
математическую обработку спектров (сглаживание, приведение к дифференциальной,
нормализованной и частотной форме); получение аналитической информации (выделение,
маркировка и расчет показателей характеристических линий и фона); работу с информацией
выделенной из спектра (создание библиотек объектов, матриц "объекты-признаки", проведен
классификации и регрессии).

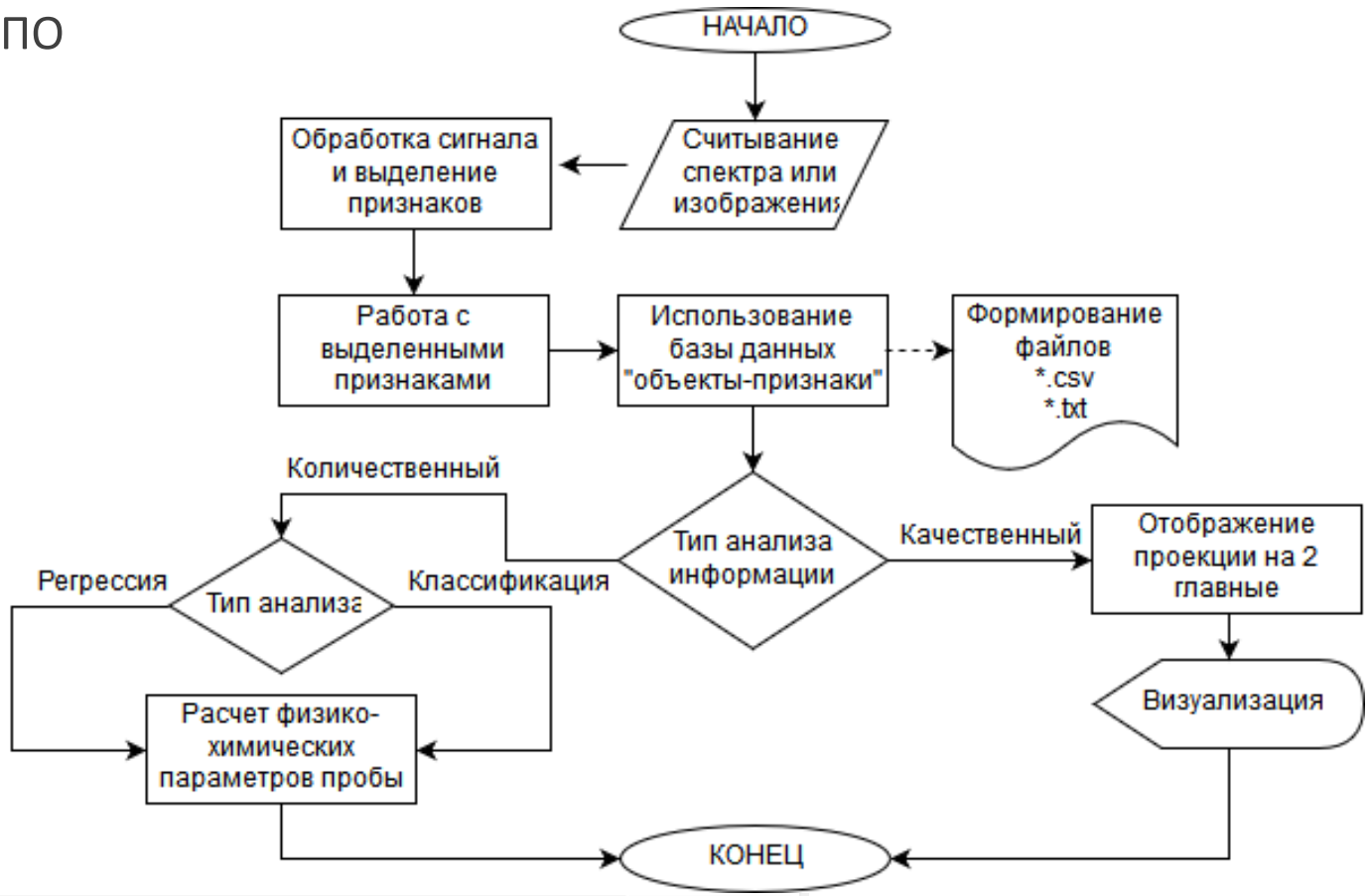
Тип реализующей ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК

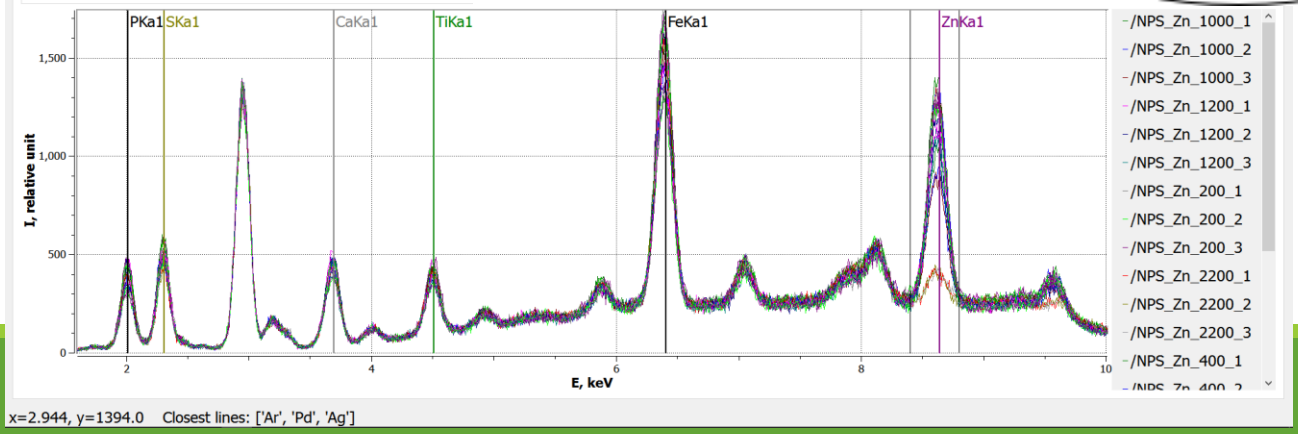
Язык программирования: Python 2.7

Вид и версия операционной системы: Windows 32 и 64 разрядные, Linux

Объем программы для ЭВМ: 5,48 Мб





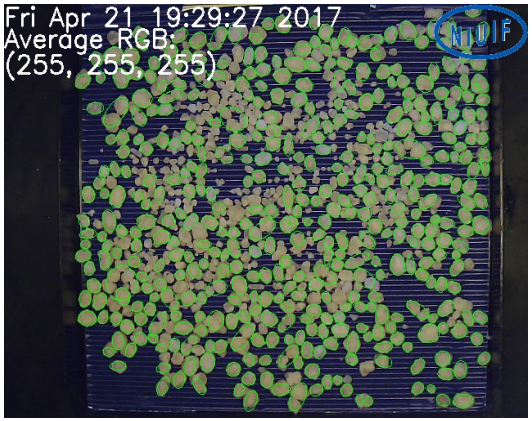


(Схема работы и внешний вид ПО)

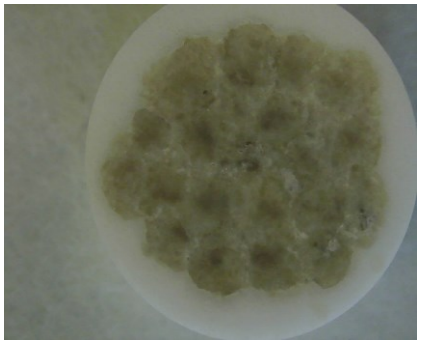
Объект исследования

Сложные фосфорсодержащие удобрения: **NPK(S)** 4-30-15(16), **NPK(S)** 0-20-20(5), **NP(S)** 12-40(10), **NPK** 15-15-15, **NPK** 16-16-8, **NP(S)+S+Zn** 12-40(6)+3+1, **МАФ (NP)** 12-52

Тип пробо-подготовки	Истирание до < 500 мкм	Истирание до < 100 мкм	Сушка	Прессование	Затраченное время, мин
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	+	2
3	+	-	-	+	15
4	+	+	-	+	40
5	+	-	+	+	30
6	+	+	+	+	45



1



2

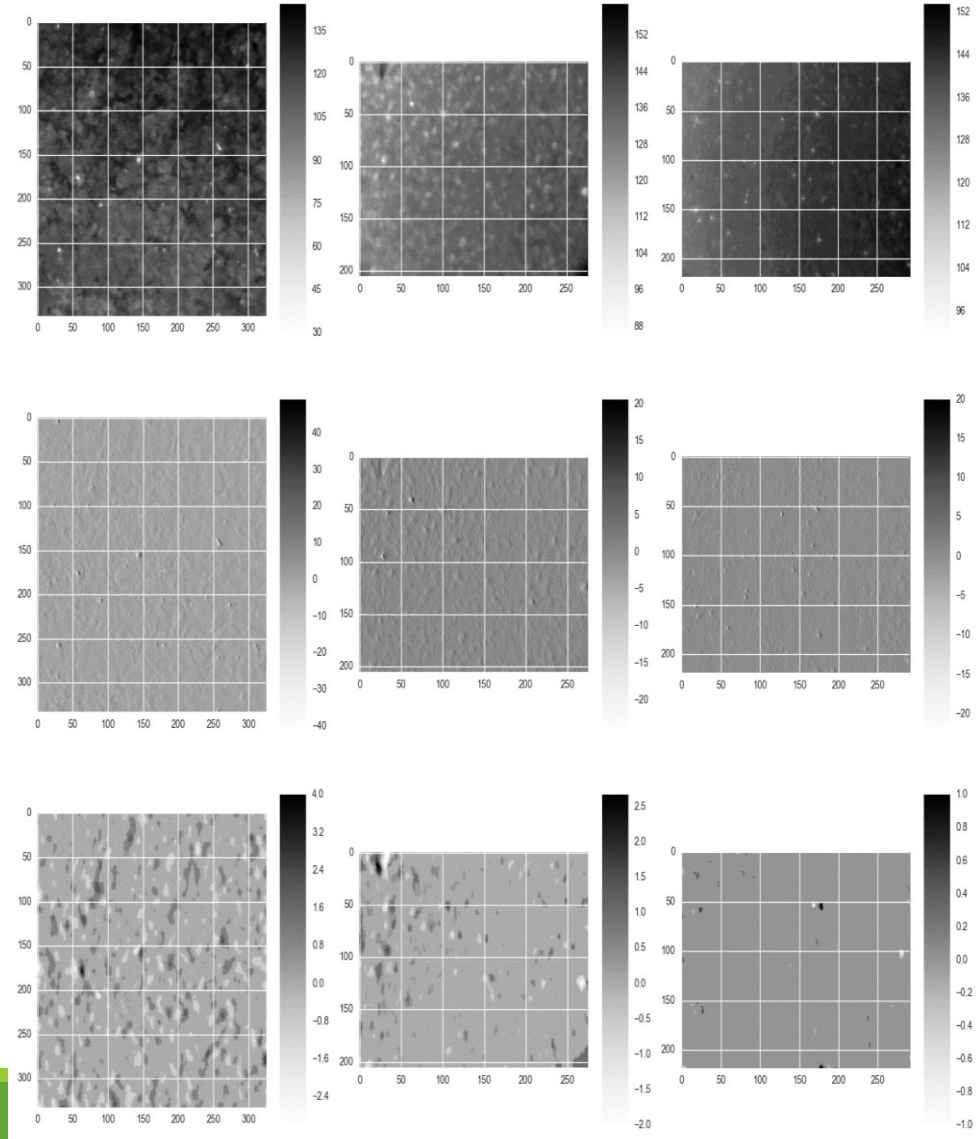
3

4

Алгоритм создания массива данных физико-химических свойств промышленных объектов

Программно-аппаратный комплекс

Оптический регистратор – получение данных



Последовательность работы:

1. Построение «карты поверхности»
2. Выделение аномалий (контуров) и расчет их количества и площади
3. Занесение информации в массив данных

out[n] = a[n+1] - a[n]

$$y_i = v_2 median_{j=i-w}^{i+w}(y_j)$$

$$y = \begin{cases} 1, & y > k \\ 0, & y < k \end{cases}$$

(Построение «карты поверхности»)

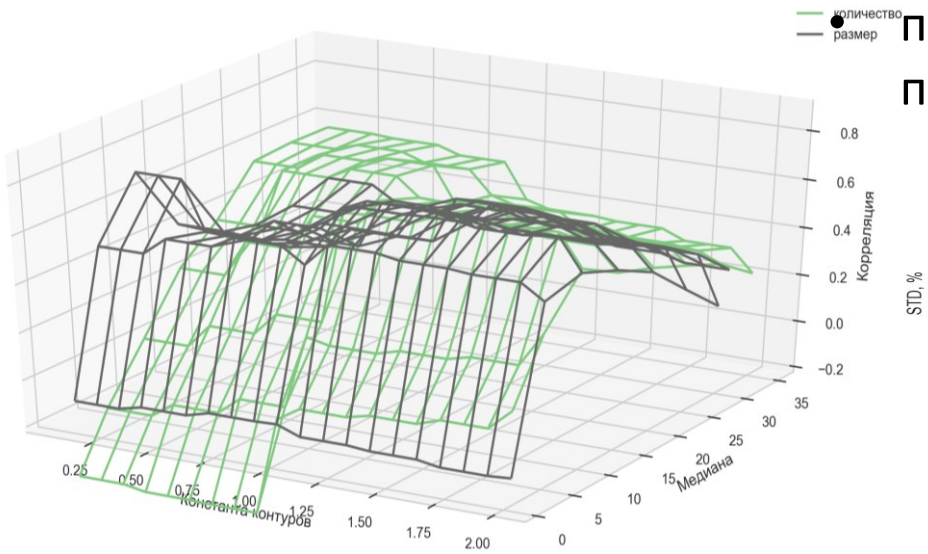
База данных

Формирование массива признаков

Подбор параметров работы оптического регистратора:

Окно сглаживания медианного фильтра (10)

«Константа контуров» (0,5)



$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})\,(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}}$$

Оптимальные параметры ЭД РФА:

- сглаживание алгоритмом Савицкого-Голея (ширина окна 10 точек, полином 4 степени),
- поиск характеристических линий алгоритмом нулевого фильтра с шириной окна и сдвига в 10 точек
- поиск и аппроксимация базовой линии полиномом 5 степени

Оригинальная математическая модель комплексного анализа пробы

Математическая модель. Физические свойства: тип, максимальная фракция и наличие кондиционирующей добавки

Классификация

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

Качество классификации по F-мере, %

Классификатор	Марка по азоту	Марка по фосфору	Марка по калию	Марка по сере	Фракция	сушка
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

Значимость признаков, %

Фракция	N	P	K	S	Сушка
Размер контуров 25,70	Cl 15,56	Ca 17,04	Cl 14,31	Ca 20,47	P 11,49
Количество контуров 21,87	K 13,90	Si 14,77	K 12,29	Mo ког. 9,84	средняя яркость 8,70
K 6,17	Sr 13,77	Cl 10,70	Sr 12,15	K 9,25	Cl 8,26

Математическая модель. Химический состав и марки выпускаемых удобрений по всем основным питательным элементам и сере

Регрессия

Качество регрессии по усредненному абсолютному отклонению, мас. %

Регрессия	Концентрация азота	Концентрация фосфора	Концентрация калия	Концентрация серы
Диапазон концентраций, масс. %	[0; 16]	[15; 52]	[0; 20]	[0, 20]
Линейная регрессия	0,3901	1,1247	0,2906	0,7002
Регрессия с L1 регуляризацией	0,5980	1,3247	0,4255	1,0376
Регрессия с L2 регуляризацией	0,3644	1,1177	0,2876	0,6983

Вклад признаков в линейную регрессию, %

N	P	K	S
K 20,19	Sr 20,166	площадь фона 25,44	K 17,46
Sr 15,17	K 14,27	Ca 12,44	Ca 16,17
Ca 14,77	P 11,36	Mo 9,76	площадь фона 15,72
S 10,26	площадь фона 9,37	P 9,30	Ti 10,94

Промышленные и лабораторные испытания комплекса

Испытания

Мониторинг переходного процесса

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.

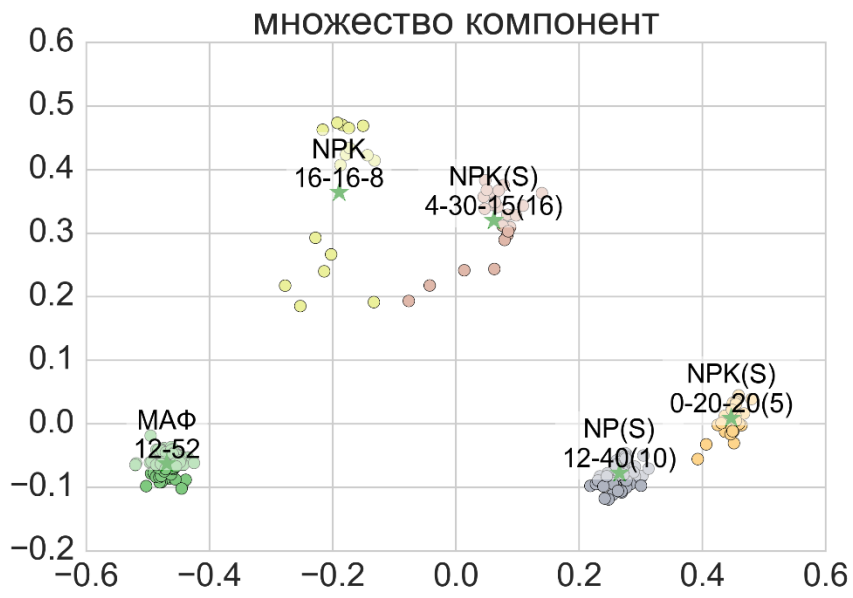
(Пример понижения размерности и автоматической кластеризации переходного процесса. 0 – конечный продукт, 1 – исходный продукт, 2 – значимые выбросы, проблемы в технологии, 3 – процесс перехода.)

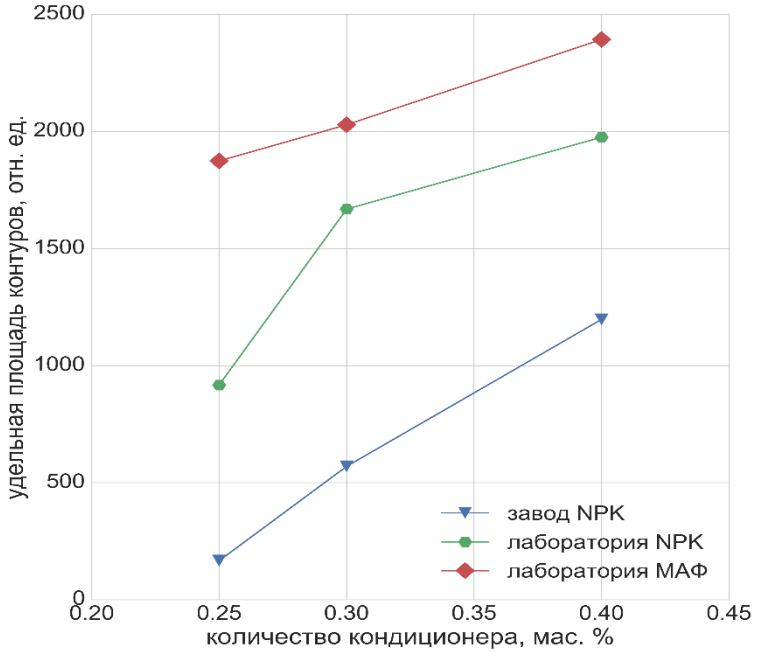
Оптимизация пробоподготовки

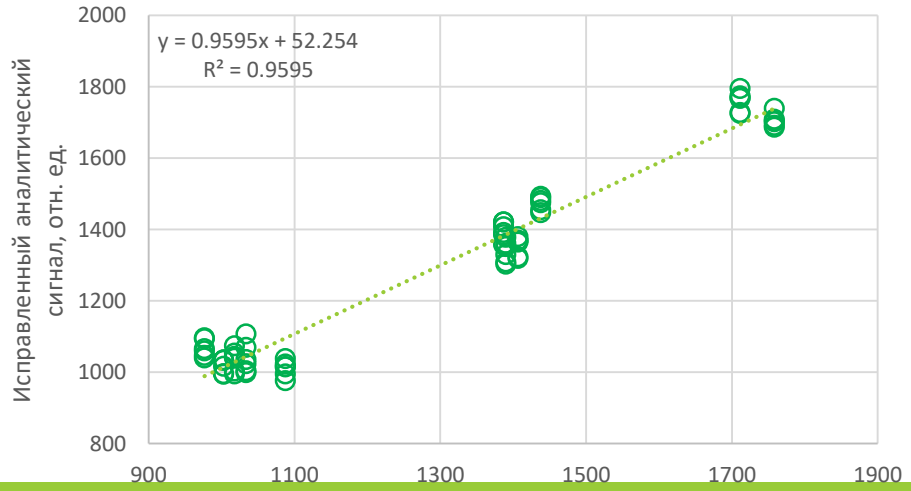
Тип пробоподготовки	Истирание до < 500 мкм	Истирание до < 100 мкм	Сушка	Затраченное время, мин*
1	-	-	-	-
2	+	-	-	15
3	+	+	-	40
4	+	-	+	30
5	+	+	+	45

для каждого типа удобрения предложена оптимальная процедура пробоподготовки - перетирание до 500 мкм без предварительной сушки (время пробоподготовки сокращено до 15 минут)

Решения «нетривиальных» задач анализа качества

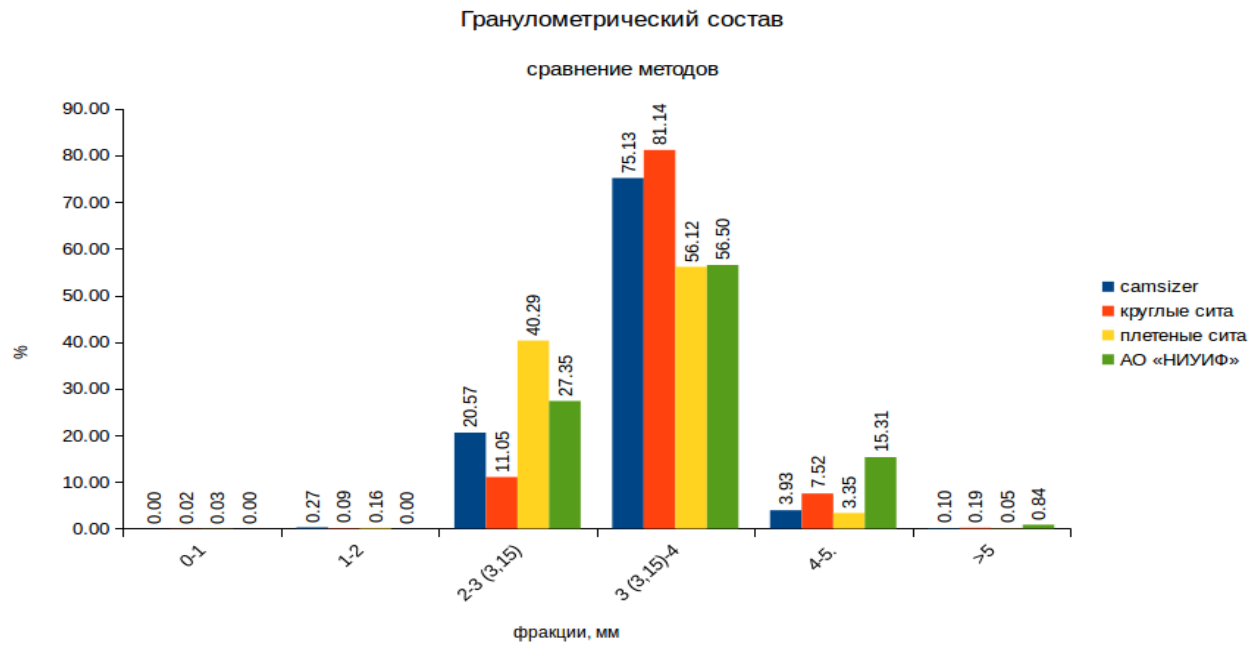


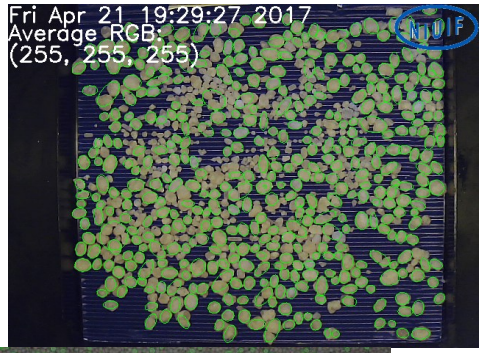


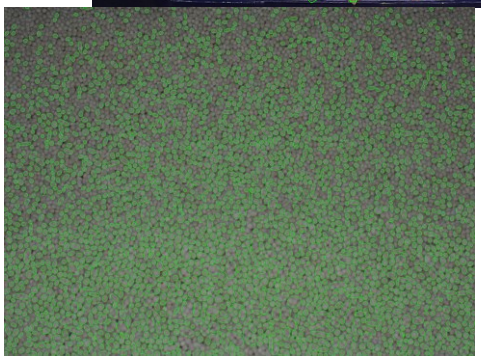


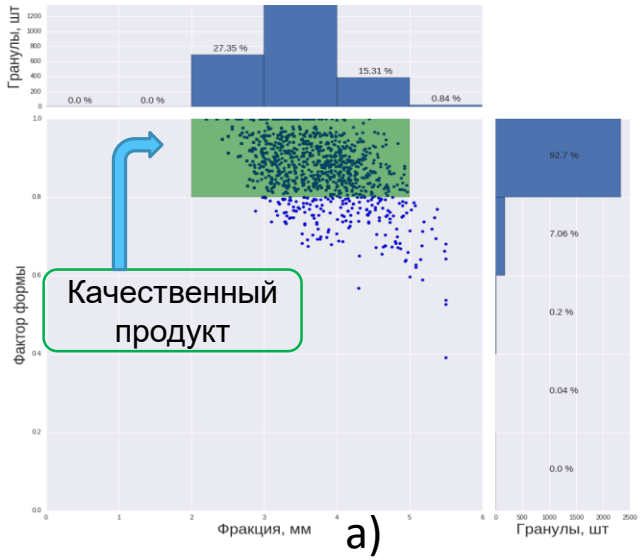
- Кластеризация объектов
- Расчет качества обработки к.д.
- Расчет солевого индекса

Оптический регистратор

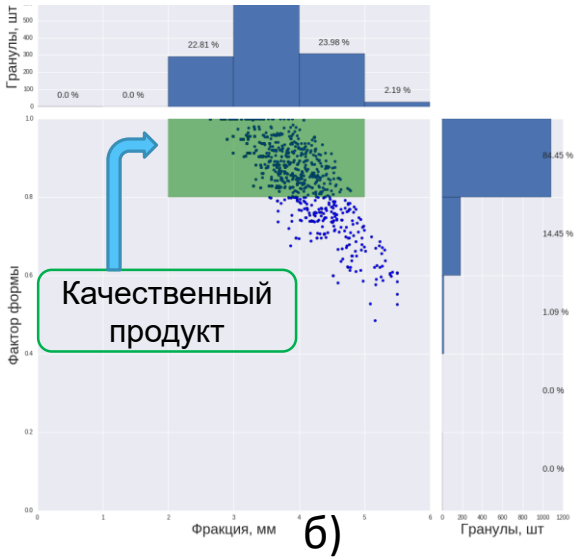








а)



б)

(примеры работы оптического регистратора)

(а) – МАФ, производства БФ АО «Апатит», б) – ДАФК, производства АО «Апатит»)

Выводы

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 (РФА).

Доказана возможность определения содержания азота в сложных фосфорсодержащих удобрениях по косвенным признакам.

Обоснована и разработана экспрессная и мало затратная система получения информации об объектах анализа с оптимизацией стадий пробоподготовки.

Разработан автоматический алгоритм выделения и расчета информативных признаков при контроле качества производимой продукции.

Создан прототип единой аналитической базы исследуемых объектов с возможностью использования методов анализа больших данных.

Доказана возможность решения расширенного спектра задач разработанным в настоящей работе аппаратно-программным комплексом по сравнению с классическим методом РФА.

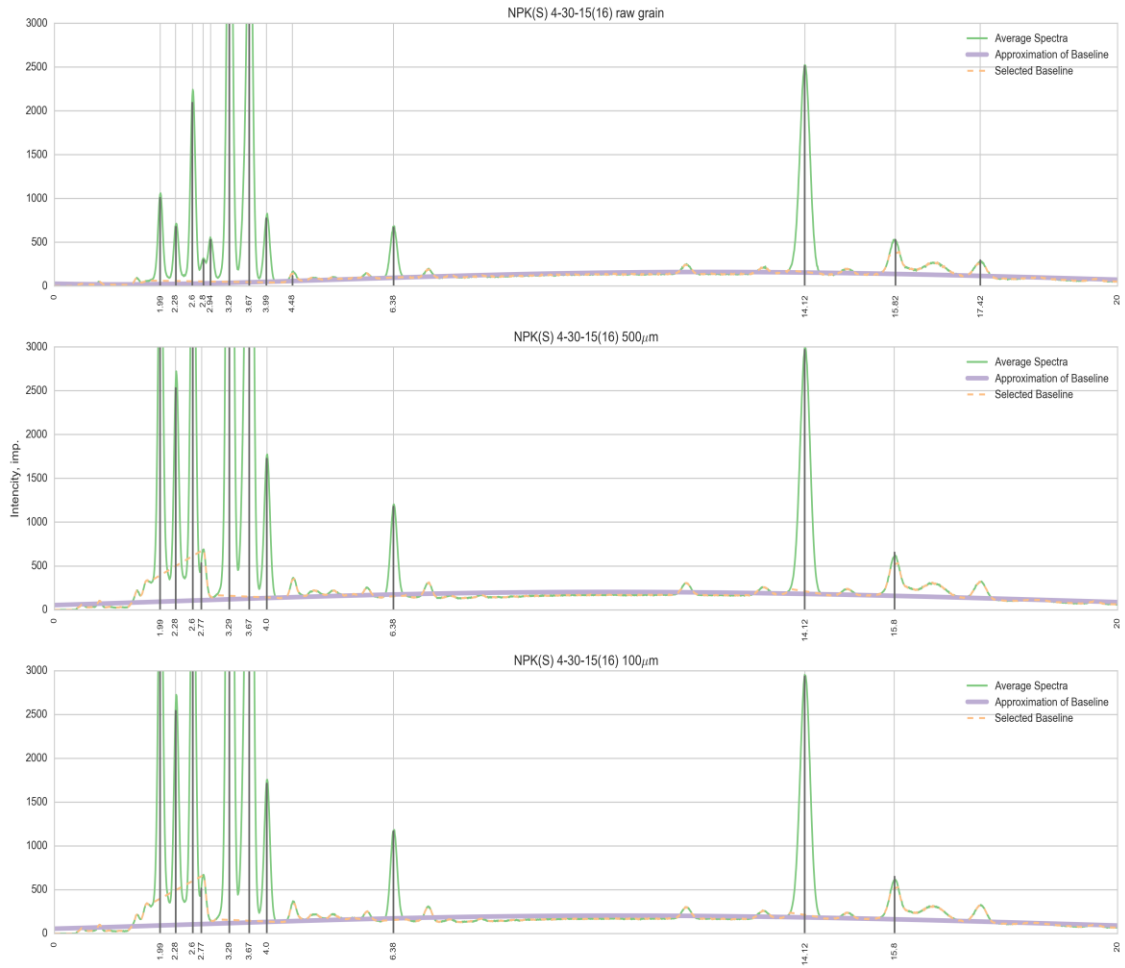
Показана возможность выявления значимых признаков объектов анализа с использованием рентгенофлуоресцентно-оптического анализатора при отсутствии явных аналитических решений поставленной задачи.

Разработано и внедрено программное обеспечение, обеспечивающее удобную и простую реализацию всех алгоритмов, приведенных в данной работе.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Дополнительный материал

Выделение физико-химических свойств



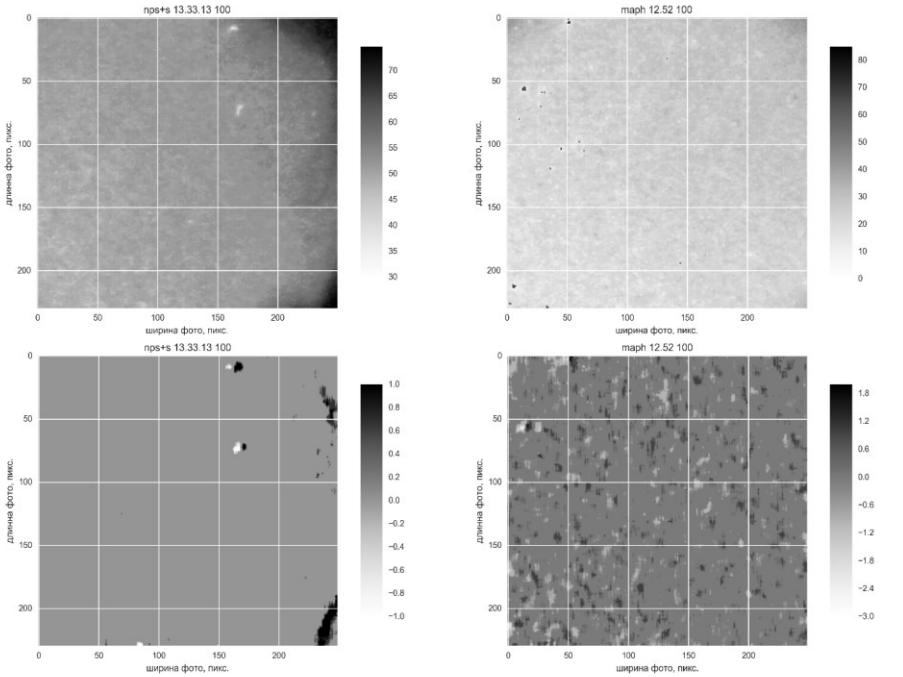
$$y(i)^l = \sum_{k=-v-\frac{w}{2}}^{v+\frac{w}{2}} h(k)y(i+k)$$

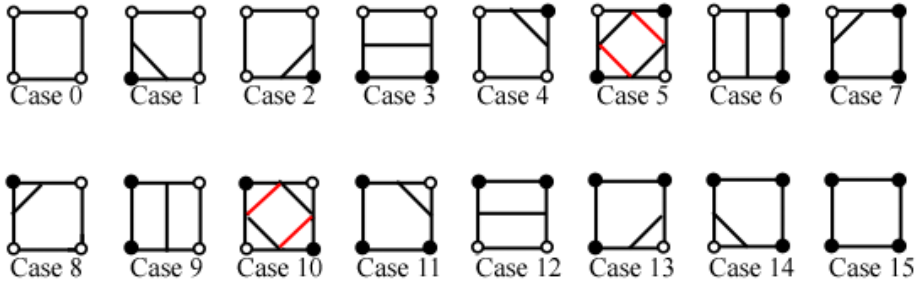
$$h(k) = \begin{cases} \frac{-1}{2v}, & -v-\frac{w}{2} \le k < -\frac{w}{2} \\ \frac{1}{w}, & \frac{-w}{2} \le k \le \frac{w}{2} \\ \frac{-1}{2v}, & \frac{w}{2} < k \le \frac{w}{2}+v \end{cases}$$

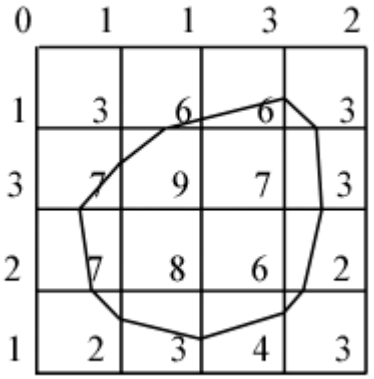
где: $y(i)^l$ – исправленное значение спектра, $y(i)$ – исходное значение спектра, $h(k)$ – коэффициент, v – первый параметр окна, w – второй параметр окна (характеризует сдвиг относительно первого, должен быть четным).

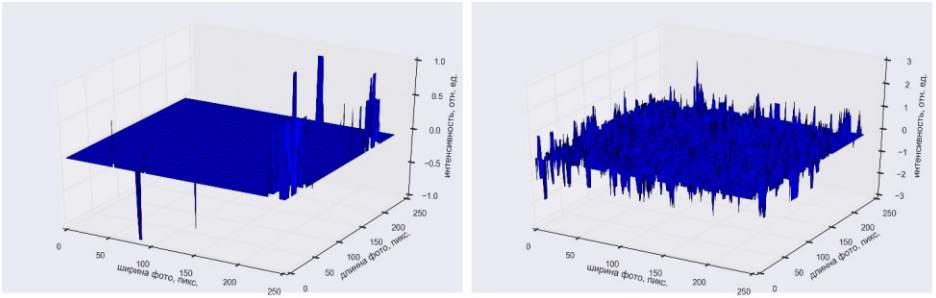
Результат: матрица «объекты-признаки» 650x25: вещественные, бинарные и категориальные

Алгоритм распознавания контуров «движущиеся квадраты»









Понятие точности и полноты

Классическая метрика - доля правильных ответов алгоритма для определенного класса:

$$accuracy(a, X) = \frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}[a(x) = y_i]$$

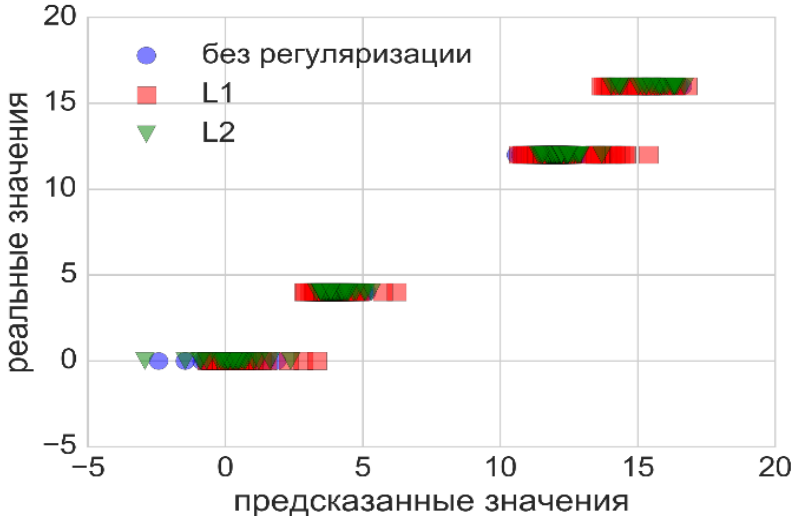
завышение при несбалансированных выборках и не учитывает разные цены ошибки.

	y = 1	y = -1
a(x) = 1	верное положительное (ВП)	не верное положительное (НП)
a(x) = -1	не верное отрицательное (НО)	верное отрицательное (ВО)

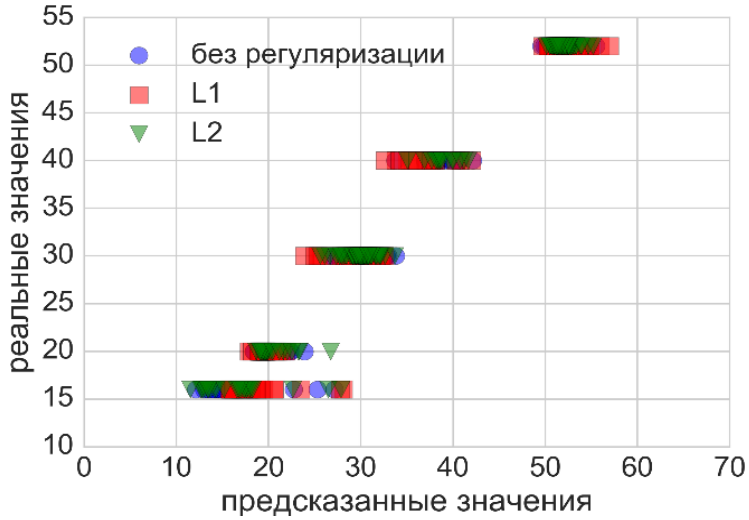
По описанной матрице рассчитывают точность и полноту работы алгоритма:

$$precision(a, X) = \frac{\text{ВП}}{\text{ВП} + \text{НП}} \qquad recall(a, X) = \frac{\text{ВП}}{\text{ВП} + \text{НО}}$$

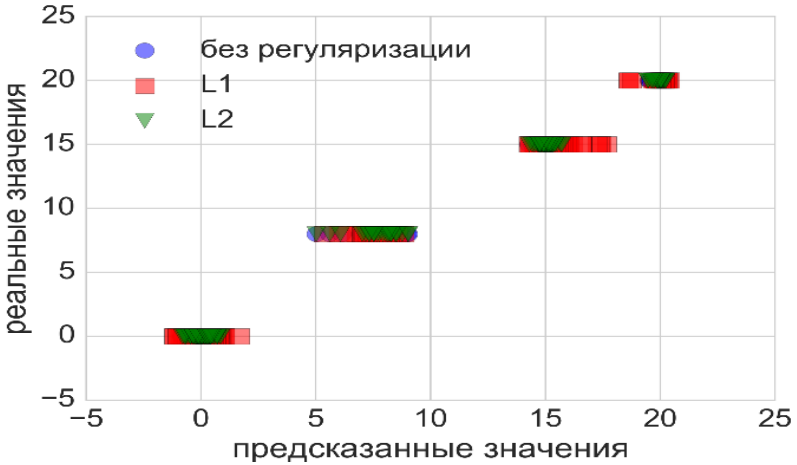
$$F = \frac{2 * precision * recall}{precision + recall}$$



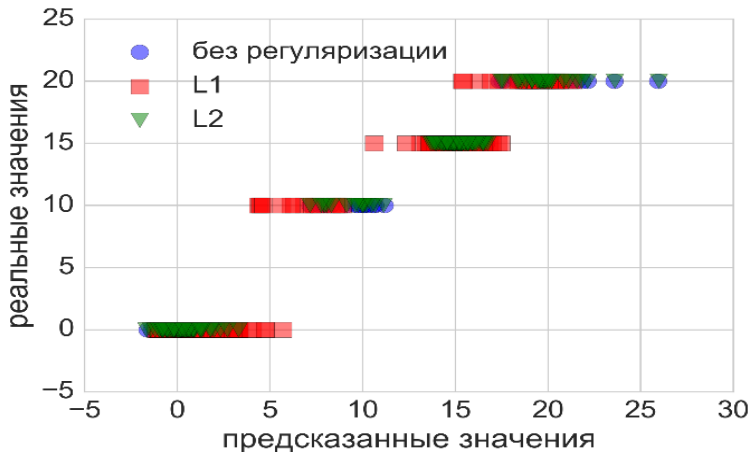
N



P



K



S

(зависимость предсказанных значений от известных для алгоритмов регрессии)